

Министерство образования и науки Российской Федерации
Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики

НАНОСИСТЕМЫ: ***ФИЗИКА, ХИМИЯ, МАТЕМАТИКА***

2011, том 2, № 3

Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics
2011, volume 2(3)



НАНОСИСТЕМЫ:

ФИЗИКА, ХИМИЯ, МАТЕМАТИКА

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Председатель – д.т.н., проф. В.Н. Васильев (*НИУ ИТМО, С.-Петербург*),
академик РАН В.М. Иевлев (*ВГУ, Воронеж*), академик РАН А.И. Русанов (*СПбГУ, С.-Петербург*), академик РАН Ю.Д. Третьяков (*МГУ, Москва*)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор – академик РАН Н.Ф. Морозов (*СПбГУ, С.-Петербург*)

Зам. главного редактора – д.ф.-м.н., проф. И.Ю. Попов (*НИУ ИТМО, С.-Петербург*)

Зам. главного редактора по направлениям:

Физика – д.ф.-м.н., проф. В.М. Уздин (*СПбГУ, С.-Петербург*),

Химия – чл.-корр. РАН В.В. Гусаров (*СПбГТИ (ТУ), С.-Петербург*),

Механика – д.ф.-м.н., проф. А.К. Беляев (*ИПМаш РАН, С.-Петербург*),

Математика – д.ф.-м.н., проф. И.Ю. Попов (*НИУ ИТМО, С.-Петербург*)

Члены редколлегии:

академик РАН В.Н. Пармон (*НГУ, Новосибирск*); академик РАН П.Д. Саркисов (*МХТИ, Москва*); чл.-корр. РАН Е.А. Гудилин (*МГУ, Москва*); чл.-корр. РАН Д.А. Индейцев (*ИПМаш РАН, С.-Петербург*); чл.-корр. РАН П.С. Копьев (*ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН, С.-Петербург*); чл.-корр. РАН И.В. Мелихов (*МГУ, Москва*); д.ф.-м.н., проф. В.Г. Беспалов (*НИУ ИТМО, С.-Петербург*); д.ф.-м.н., проф. А.Я. Вуль (*ФТИ РАН, С.-Петербург*); д.ф.-м.н., проф. А.О. Голубок (*НИУ ИТМО, С.-Петербург*); д.х.н., проф. А.Л. Ивановский (*ИХТТ УрО РАН и УрГУ, Екатеринбург*); д.ф.-м.н., проф. С.А. Козлов (*НИУ ИТМО, С.-Петербург*); д.ф.-м.н., проф. Ю.Б. Кудасов (*ВНИИЭФ, Саров*); д.ф.-м.н., проф. С.Е. Кулькова (*ИФПим СО РАН, Томск*); д.ф.-м.н., проф. В.А. Маргулис (*Морд. ГУ, Саранск*); д.ф.-м.н., проф. Г.П. Мирошниченко (*НИУ ИТМО, С.-Петербург*); д.ф.-м.н., проф. Б.С. Павлов (*СПбГУ и Оклендский университет, Новая Зеландия*); д.ф.-м.н., проф. В.П. Романов (*СПбГУ, С.-Петербург*); д.ф.-м.н., проф. В.Я. Рудяк (*НГАСУ, Новосибирск*); д.х.н., проф. В.М. Таланов (*ЮРГТУ, Новочеркасск*); д.ф.-м.н., с.н.с. А.В. Чижов (*ОИЯИ, Дубна*); к.х.н., доц. О.В. Альмяшева (*СПбГЭТУ «ЛЭТИ», С.-Петербург*); к.ф.-м.н., доц. С.А. Чивилихин (*НИУ ИТМО, С.-Петербург*)

Иностранные члены редколлегии:

чл.-корр. НАН Украины А.В. Рагуля; д.ф.-м.н., проф. В.М. Адамян (*Одесский национальный университет, Одесса, Украина*); PhD, проф. А.А. Киселев (*Университет Висконсина, США*); проф. Х. Нейдхардт (*Институт прикладного анализа и стохастики имени Вейерштрасса, Берлин, Германия*); PhD, проф. К. Панкрашкин (*Университет Париж-Юг, Орсэ, Франция*)

Редакторы:

к.т.н., доц. И.В. Блинова (*НИУ ИТМО, С.-Петербург*); к.ф.-м.н., доц. М.А. Скрябин (*НИУ ИТМО, С.-Петербург*)

Адрес: НИУ ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49, комн. 311

Телефон: (812)232-67-65

Электронная версия журнала размещена на сайте: <http://nanojournal.ifmo.ru/>

E-mail: popov@mail.ifmo.ru



NANOSYSTEMS:

PHYSICS, CHEMISTRY, MATHEMATICS

EDITORIAL COUNCIL

V.N. Vasiliev (*St. Petersburg*),
Academician A.I. Rusanov (*St. Petersburg*),
Academician Yu.D. Tret'yakov (*Moscow*),
Academician V.M. Ievlev (*Voronezh*)

EDITORIAL BOARD

Editor-in-Chief – academician N.F. Morozov (*St. Petersburg*)

Vice Editor-in-Chief – I.Yu. Popov (*St. Petersburg*)

Section Co-Editors:

Physics – V.M. Uzdin (*St. Petersburg*),

Chemistry – Corresponding member of RAS V.V. Gusarov (*St. Petersburg*),

Mechanics – A.K. Belyaev (*St. Petersburg*),

Mathematics – I.Yu. Popov (*St. Petersburg*)

Members:

Academician V.N. Parmon (*Novosibirsk*); Academician P.D. Sarkisov (*Moscow*);
Corresponding member of RAS E.A. Gudilin (*Moscow*); Corresponding member of RAS
D.A. Indeitsev (*St. Petersburg*); Corresponding member of RAS P.S. Kop'ev (*St. Petersburg*);
Corresponding member of RAS I.V. Melikhov (*Moscow*); Corresponding member of NAN of
Ukraine A.V. Ragulya; V.M. Adamyan (*Odessa*); O.V. Al'myasheva (*St. Petersburg*);
V.G. Bespalov (*St. Petersburg*); S.A. Chivilikhin (*St. Petersburg*); A.V. Chizhov (*Dubna*);
A.O. Golubok (*St. Petersburg*); A.L. Ivanovskii (*Ekaterinburg*); A.A. Kiselev (*Wisconsin*);
S.A. Kozlov (*St. Petersburg*); Yu.B. Kudasov (*Sarov*); S.E. Kul'kova (*Tomsk*); V.A. Margulis
(*Saransk*); G.P. Miroshnichenko (*St. Petersburg*); H. Neidhardt (*Berlin*); K. Pankrashkin
(*Paris*); B.S. Pavlov (*St. Petersburg and Auckland*); V.P. Romanov (*St. Petersburg*);
V.Ya. Rudyak (*Novosibirsk*); V.M. Talanov (*Novocherkassk*); A.Ya. Vul (*St. Petersburg*)

Editors:

I.V. Blinova (*St. Petersburg*); M.A. Skryabin (*St. Petersburg*)

Address: SPbNRU ITMO, 197101, St. Petersburg, Kronverkskiy pr., 49, room 311

Phone: (812)232-67-65

Journal site: <http://nanojournal.ifmo.ru/>

E-mail: popov@mail.ifmo.ru

Aim and scope

The scope of the journal includes all areas of nano-sciences. Papers devoted to basic problems of physics, chemistry and mathematics inspired by nanosystems investigations are welcomed. Both theoretical and experimental works concerning to properties and behavior of nanosystems, problems of its creation and application, mathematical methods of nanosystem studies are considered.

The journal publishes scientific reviews (up to 30 journal pages), research papers (up to 15 pages) and letters (up to 5 pages). All manuscripts are reviewed. Authors are informed about the referee opinion and the Editorial decision.

Содержание

От редакции НФХМ	6
<u>МАТЕМАТИКА</u>	
J. Geier, A. Arnold WKB-based schemes for two-band Schrödinger equations in the highly oscillatory regime	7
A. Manolescu, C. Daday, V. Gudmundsson Coulomb effects on the spin polarization of quantum ring	29
<u>ФИЗИКА</u>	
A.S. Korlyakov Modeling microstructural stresses in polymer-silicate nanocomposite with the influence of spherulitic structures*	37
A.G. Pelevin, A.L. Svistkov Mechanical properties of polymer nanocomposites based on styrene butadiene rubber with different types of fillers*	42
S.A. Chivilikhin, I.Yu. Popov, V.V. Gusarov Planar flows in nanoscale regions*	49
A.I. Dmitriev, A.Yu. Nikonov, V.P. Kuznetsov The features of structure transformation caused by nano-burnishing process*	53
E.A. Podolskaya, A.Yu. Panchenko, K.S. Bukovskaya Influence of shear strain on stability of 2D triangular lattice *	60
A.V. Porubov, B.R. Andrievsky Nonlinear dynamic variations in internal structure of a complex lattice*	65
Е.И. Головнева, И.Ф. Головнев, В.М. Фомин Молекулярно-динамический расчет коэффициента теплового расширения для нанокластеров меди	71
<u>ХИМИЯ</u>	
Е.А. Беленков, Э.Н. Агалямова, В.А. Грешняков Формирование SiC фаз на основе наноструктур	79
Н.А. Ломанова, В.В. Гусаров О предельной толщине перовскитоподобного блока в фазах Ауривиллиуса в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	93
С.В. Балахонов, Д.С. Лучинкин, М.В. Ефремова, Б.Р. Чурагулов, Ю.Д. Третьяков Синтез и физико-химические свойства литированных нановискеро- на основе оксидов ванадия	102
Г.А. Гасимова, О.С. Иванова, А.Е. Баранчиков, А.Б. Щербаков, В.К. Иванов, Ю.Д. Третьяков Синтез водных золь нанокристаллического диоксида церия, допированного гадолинием	113
В.В. Иванов, В.М. Таланов, В.В. Гусаров Информация и структура: модулярный дизайн двумерных наноструктур и фрактальных решеток	121
Информация и правила для авторов	135
Summaries	138

*отмеченные работы были представлены на конференции “Advanced Problems in Mechanics – 2011”, проходившей с 1 по 5 июля 2011 в Санкт-Петербурге

Content

From Editorial Board of NPCM	6
<u>MATHEMATICS</u>	
J. Geier, A. Arnold	
WKB-based schemes for two-band Schrödinger equations in the highly oscillatory regime	7
A. Manolescu, C. Daday, V. Gudmundsson	
Coulomb effects on the spin polarization of quantum ring	29
<u>PHYSICS</u>	
A.S. Korlyakov	
Modeling microstructural stresses in polymer-silicate nanocomposite with the influence of spherulitic structures*	37
A.G. Pelevin, A.L. Svistkov	
Mechanical properties of polymer nanocomposites based on styrene butadiene rubber with different types of fillers*	42
S.A. Chivilikhin, I.Yu. Popov, V.V. Gusarov	
Planar flows in nanoscale regions*	49
A.I. Dmitriev, A.Yu. Nikonov, V.P. Kuznetsov	
The features of structure transformation caused by nano-burnishing process*	53
E.A. Podolskaya, A.Yu. Panchenko, K.S. Bukovskaya	
Influence of shear strain on stability of 2D triangular lattice *	60
A.V. Porubov, B.R. Andrievsky	
Nonlinear dynamic variations in internal structure of a complex lattice*	65
E.I. Golovneva, I.F. Golovnev, V.M. Fomin	
Thermal expansion coefficient for copper nanoclusters by molecular-dynamic method	71
<u>CHEMISTRY</u>	
E.A. Belenkov, E.N. Agalyamova, V.A. Greshnyakov	
The modeling of SiC phases on basis of nanostructures	79
N.A. Lomanova, V.V. Gusarov	
On the limiting thickness of the Perovskite-like block in the Aurivillius phases in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ system	93
S.V. Balakhonov, D.S. Luchinkin, M.V. Efremova, B.R. Churagulov, Yu.D. Tretyakov	
Synthesis and physical and chemical properties of lithiated nanowhiskers based on vanadium oxides	102
G.A. Gasymova, O.S. Ivanova, A.Ye. Baranchikov, A.B. Shcherbakov, V.K. Ivanov, Yu.D. Tretyakov	
Synthesis of aqueous sols of nanocrystalline ceria doped with gadolinia	113
V.V. Ivanov, V.M. Talanov, V.V. Gusarov	
Information and structures: modular design of nanostructures and the fractal structures into 2D space	121
The information and rules for authors	135
Summaries	138

*marked works were presented at the conference “Advanced Problems in Mechanics – 2011”, July 01-05, 2011, Saint Petersburg, Russia

От редакции НФХМ

27 июля 2011 исполнилось 75 лет выдающемуся математику члену редакционной коллегии нашего журнала Павлову Борису Сергеевичу. Вся его жизнь связана с нашим городом. Он родился 27 июля 1936 года в Кронштадте. В 1958 году закончил физический факультет Ленинградского государственного университета, здесь же начал работать. Под руководством профессора М.Ш. Бирмана он занялся спектральными задачами для несамосопряженных операторов. В 1964 году Б.С. Павлов защитил кандидатскую диссертацию по теме «Исследование спектра несамосопряженного оператора $-y'' + qy$ ». Дальнейшие его исследования находились на стыке функционального анализа и квантово-механической теории рассеяния. Ему удалось получить интереснейшие результаты, связавшие теорию оператора сдвига в функциональном анализе с задачами рассеяния. Созданная на этой базе функциональная модель дала прекрасный математический аппарат для исследования квантово-механического рассеяния. В 1974 году он блестяще защищает докторскую диссертацию «Теория дилатаций и спектральный анализ несамосопряженных операторов». Борис Сергеевич – всемирно известный ученый в области математического анализа и математической физики. Среди его результатов можно отметить построение спектральной теории несамосопряженных дифференциальных операторов; доказательство базисности Рисса для систем экспонент на конечном интервале; операторную интерпретацию нулей дзета-функции Римана; построение симметричной функциональной модели для диссипативных операторов; построение модели потенциалов нулевого радиуса с внутренней структурой; теория оператора сдвига на римановой поверхности; модификация процедуры аналитического возмущения для оператора с собственными значениями, погруженными в непрерывный спектр; обоснование модели потенциалов нулевого радиуса для квантовых сетей на базе рациональной аппроксимации отображения «Дирихле–Нейман»; построение обоснованной явно решаемой модели напряженных тектонических плит, связанной с предсказанием землетрясений; результаты по мобильности электронов в слоистых структурах и эмиссии из углеродных нанокластеров.

Борис Сергеевич – блестящий педагог, великолепный лектор и настоящий Учитель. Он воспитал огромное количество учеников, среди которых 10 докторов и 20 кандидатов наук. Он занимал много высоких научных постов (заведующий кафедрой математического анализа матмеха Ленинградского университета, проректор Ленинградского университета по научной работе, заведующий кафедрой математики Оклендского университета в Новой Зеландии), получал заслуженные награды, но главным для него всегда были не должности и награды, а сама наука и его ученики. И еще он всегда был и остается прекрасным человеком.

Редакция НФХМ поздравляет Бориса Сергеевича с юбилеем и желает ему счастья, здоровья и новых научных достижений!

WKB-BASED SCHEMES FOR TWO-BAND SCHRÖDINGER EQUATIONS IN THE HIGHLY OSCILLATORY REGIME

J. Geier¹, A. Arnold¹¹Institute for Analysis and Scientific Computing,
Vienna University of Technology, Wien, Austria

jens.geier@tuwien.ac.at, anton.arnold@tuwien.ac.at

PACS 02.60.Lj, 02.60.Lh, 85.30.De

An efficient and accurate numerical method is presented for the solution of highly oscillatory differential equations in one spatial dimension. While standard methods would require a very fine grid to resolve the oscillations, the presented approach uses first an analytic WKB-type transformation, which filters out the dominant oscillations. The resulting ODE-system is much smoother and can hence be discretized on a much coarser grid, with significantly reduced numerical costs.

Here we are concerned with stationary two-band Schrödinger equations employed in quantum transport applications. We focus on the Kane-model and the two band $k \cdot p$ -model. The accuracy of the presented method is illustrated on a numerical example.

Keywords: Schrödinger equation, Kane-model, two-band $k \cdot p$ -model, highly oscillating wave functions, higher order WKB-approximation, asymptotically correct finite difference scheme.

1. Introduction

This paper deals with an asymptotically correct scheme for the numerical solution of stationary, *vector valued* Schrödinger equations in the highly oscillatory regime. To fix the ideas we first recall this procedure from [2], where the *scalar* Schrödinger equation in 1D is dealt with. We consider highly oscillating differential equations of the type

$$\varepsilon^2 \varphi''(x) + a(x) \varphi(x) = 0, \quad (1)$$

where $0 < \varepsilon \ll 1$ is a very small parameter and $a(x) \geq a_0 > 0$ a sufficiently smooth function. For very small $\varepsilon > 0$, the wave length $\lambda = \frac{2\pi\varepsilon}{\sqrt{a(x)}}$ is very small, such that the solution φ becomes highly oscillating. In a classical ODE-scheme such a situation requires a very fine mesh in order to accurately resolve the oscillations. Hence, standard numerical methods would be very costly and inefficient here. The goal of the numerical WKB-scheme is to provide a method that uses a coarse spatial grid with step size $h > \lambda$.

The strategy in [2] is to first analytically rewrite (1) as a “smoother” (i.e. less oscillatory) problem that is then easier to handle numerically. In this analytic preprocessing, the dominant oscillations are eliminated. This transformation is closely related to using a second order WKB-approximation for φ :

$$\varphi(x) \approx C \frac{\exp\left(\pm \frac{i}{\varepsilon} \phi(x)\right)}{\sqrt[4]{a(x)}}, \quad \phi(x) := \int_0^x \left(\sqrt{a(\tau)} - \varepsilon^2 \beta(\tau)\right) d\tau, \quad (2)$$

with $\beta := -\frac{1}{2a^{1/4}}(a^{-1/4})''$.

Standard numerical methods for (1) (like in [8]) used to require a step size $h = \mathcal{O}(\varepsilon)$ for accurate resolution. The WKB-based schemes from [2] or [18] reduce that limitation to $h = \mathcal{O}(\sqrt{\varepsilon})$ (when using a fourth order quadrature rule for the integration of the phase ϕ in (2)). If this phase is explicitly integrable (for piecewise linear $a(x)$, e.g.), the mesh size h can even be chosen independently of ε in the scheme from [2]. This scheme is then *asymptotically correct* w.r.t. ε .

The goal of this paper (and of [5]) is to generalize this procedure to vector valued Schrödinger equations in one spatial dimension. Here we shall consider two-band Schrödinger systems that are employed in quantum transport models, e.g. for simulating resonant interband tunneling diodes (see [3, 20]). In particular we shall focus on the Kane-model [13, 14] and the $k \cdot p$ -model [19].

We remark that numerical integrators for oscillatory ODE-systems have been addressed by several authors in the last decade (cf. Sec. 5 of [9], [11, 18], Sec. XIV of [6]). Those methods are closely related to using the zeroth order WKB-approximation, $\varphi(x) \approx C \exp(\pm \frac{i}{\varepsilon} \int_0^x \sqrt{a} d\tau)$ to eliminate the dominant oscillations in (1). But the higher order transformations employed below provide a refined asymptotic, with error estimates of higher order in ε .

This paper is organized as follows. In Sec. 2 we introduce the Kane-model and $k \cdot p$ -model, along with their open boundary conditions that are needed in quantum transport applications. These boundary value problems (BVPs) are then transformed into equivalent initial value problems (IVPs). In Sec. 3 we make an analytic preprocessing of these oscillatory IVPs. This transforms them into “smoother” ODEs. In Sec. 4 we develop for these ODEs a second order, asymptotically correct numerical scheme. The error of this method is of the order $\mathcal{O}(\min(\varepsilon h^2, \varepsilon^3))$. To achieve this, particular care has to be taken for the discretization of the involved oscillatory integrals. In Sec. 5 we illustrate the effectiveness of our method in a numerical example for the Kane-model and on an example from the literature [18].

2. Two-band Schrödinger models

For several novel semiconductor devices (like resonant interband tunneling diodes, see [3, 20]) single-band effective mass models become insufficient to simulate the quantum transport through such a device. Hence, it is getting ever more important to include realistic band structures in quantum transport models. In this section we shall discuss two independent, stationary two-band Schrödinger models (Kane-model and two-band $k \cdot p$ -model) that are used for simulations of one dimensional semiconductor devices like a resonant tunnel diode. We assume that the considered semiconductor structure occupies the interval $[a, b]$ and is connected to reservoirs at $x = a$ and $x = b$. We also assume that both reservoirs are homogeneous and extend to $x = \pm\infty$. So all material (and energy) parameters are constant in each reservoir, which is hence populated only by traveling plane waves.

In analogy to (1) we shall discuss in this paper only the numerically challenging oscillatory regime of traveling waves. The evanescent regime with tunneling is of course equally important for quantum transport, but the numerical treatment of those smooth wave functions is simple, and will not be discussed here. However, WKB-based discretizations of the coupled oscillatory–evanescent situation are currently under investigation, and will be the topic of an upcoming work. In [17], transparent boundary conditions (TBCs) for the Kane-model and $k \cdot p$ -model were derived, as well as discrete TBCs for finite difference schemes. However, such classical schemes are numerically expensive in the oscillatory case. So it is the goal of this paper to develop a more efficient alternative.

2.1. The two-band Kane-model

The simplest multi-band approach is the two-band Kane-model (cf. [15]). This is an inter-band model, describing the coupled electron transport in the conduction and the valence bands. Here the “wave function” $\psi(x) \in \mathbb{C}^2$ is a solution of the ODE

$$\mathbb{H}\psi = E\psi, \quad (3)$$

with

$$\mathbb{H} = \begin{pmatrix} V(x) & -i\varepsilon p(x) \frac{d}{dx} \\ -i\varepsilon p(x) \frac{d}{dx} & V(x) - E_g(x) \end{pmatrix}.$$

We denote by $E > 0$ the prescribed (constant-in- x) injection energy of the electrons, and $\varepsilon > 0$ is a small constant. Here, the potential V is the band edge of the conduction band, and $E_g > 0$ is the band gap between the conduction and the valence band. The function $p > 0$ is related to the Kane-parameter. The dispersion relation of this Kane model is discussed in detail in Sec. 3.1 of [17].

In order to have unique solutions we assume:

Assumption 1. *The functions V, E_g, p are piecewise¹ Lipschitz continuous on the non-empty bounded interval $[a, b]$ and constant on the exterior domains $(-\infty, a]$ and $[b, \infty)$. Further, there exist open neighborhoods of a, b where they are continuous.*

We rewrite the ODE (3) in the more convenient form

$$\psi'(x) = \frac{i}{\varepsilon} \begin{pmatrix} 0 & \alpha(x) \\ \beta(x) & 0 \end{pmatrix} \psi(x), \quad (4)$$

with

$$\alpha(x) := \frac{E - V(x) + E_g(x)}{p(x)} \quad \text{and} \quad \beta(x) := \frac{E - V(x)}{p(x)}.$$

We shall consider here a scattering model, subject to a given, incoming plane wave. Hence, we shall need transparent boundary conditions (TBCs) at both (artificial) boundary points a, b (as derived in Sec. 3.2 of [17]). We denote the system matrix of (4) by $A(x)$, with the eigenvalues

$$\begin{aligned} \lambda(x) &= \pm \frac{i}{\varepsilon} \sqrt{\alpha(x)\beta(x)} \\ &= \pm \frac{i}{\varepsilon p(x)} \sqrt{(E - V(x) + E_g(x))(E - V(x))} =: \pm i k(x). \end{aligned} \quad (5)$$

If the given injection energy E is larger than the conduction band edge, i. e. if $E - V(x) > 0$ holds on the whole interval $[a, b]$ (and thus on the whole real line), the eigenvalues $\lambda = \pm i k$ are purely imaginary and hence we only have traveling waves². Let $v_{\pm}(x)$ be (real valued) eigenvectors of $A(x)$ corresponding to the eigenvalues $\lambda(x) = \pm i k(x)$. From the right exterior

¹Here, piecewise Lipschitz continuous means that there are finitely many (non trivial) pairwise disjoint intervals $I_1, \dots, I_n$ such that $[a, b] \subset \bigcup_{j=1}^n I_j$ and the functions are globally Lipschitz continuous on each single interval $I_1, \dots, I_n$.

²One also gets purely imaginary eigenvalues if the energy is smaller than the valence band edge, i. e. $E - V(x) + E_g(x) < 0$. This energy corresponds to holes in the valence band, and the situation would be analogous to the case discussed here.

domain $[b, \infty)$ we now inject a left traveling electron wave with prescribed amplitude $d_b \neq 0$. Then the resulting scattering state has the following form in the exterior domains:

$$\begin{aligned}\psi_a(x) &= d_a e^{-ik(a)(x-a)} v_-(a) & \text{for } x \leq a, \\ \psi_b(x) &= c_b e^{ik(b)(x-b)} v_+(b) + d_b e^{-ik(b)(x-b)} v_-(b) & \text{for } x \geq b,\end{aligned}\quad (6)$$

with constants $c_b, d_a, d_b \in \mathbb{C}$. We denote the solution in the interior domain $[a, b]$ by ψ . Due to Assumption 1 the solution on the whole real line is continuously differentiable in certain open neighborhoods of the boundary points a, b . Hence we get the (homogeneous) left TBC

$$\begin{aligned}\psi(a) = \psi_a(a) \in \text{span}[v_-(a)] &\Leftrightarrow (A(a) + ik(a) \text{Id}) \psi(a) = 0 \\ &\Leftrightarrow \psi'(a) + ik(a) \psi(a) = 0.\end{aligned}$$

At the right boundary we combine the first derivative ψ' with ψ to eliminate the reflection constant c_b . From (6) we obtain the (inhomogeneous) right TBC

$$\psi'(b) - ik(b) \psi(b) = -2ik(b) d_b v_-(b).$$

The resulting (inhomogeneous) BVP then reads

$$\psi'(x) - A(x) \psi(x) = 0, \quad x \in [a, b], \quad (7)$$

$$\psi'(a) + ik(a) \text{Id} \psi(a) = 0 \quad (8)$$

$$\psi'(b) - ik(b) \text{Id} \psi(b) = -2ik(b) d_b v_-(b). \quad (9)$$

Its unique solvability was established in Sec. 3.3 of [17]. Thus we state without proof:

Lemma 2.1. *The BVP (7)–(9) has a unique solution in $(W^{2,\infty}(a, b))^2$.*

Remark 2.2. *Since ψ satisfies the ODE (7) even on the boundary, the TBCs can be reformulated as*

$$\begin{aligned}(A(a) + ik(a) \text{Id}) \psi(a) &= 0, \\ (A(b) - ik(b) \text{Id}) \psi(b) &= -2ik(b) d_b v_-(b).\end{aligned}\quad (10)$$

We shall now reformulate the BVP (7)–(9) as an IVP, which is easier to solve numerically (particularly for our highly oscillatory regime). To this end we first solve (using the left boundary condition) the IVP

$$\psi'_-(x) = A(x) \psi_-(x), \quad x \in [a, b]; \quad \psi_-(a) = v_-(a) \in \mathbb{C}^2. \quad (11)$$

Since ψ has to fulfill (8) (which is equivalent to $\psi(a) \in \text{span}[v_-(a)]$), there exists a constant $c_- \in \mathbb{R}$ such that $\psi(a) = c_- v_-(a)$. Hence we get $\psi = c_- \psi_-$. Using the remaining boundary condition (10) we get

$$c_- (A(b) - ik(b) \text{Id}) \psi_-(b) = -2ik(b) d_b v_-(b).$$

The inner product of this equation with $v_-(b)$ yields

$$c_- = \frac{-2ik(b) d_b \|v_-(b)\|^2}{v_-(b)^T (A(b) - ik(b) \text{Id}) \psi_-(b)} = \frac{-2ik(b) d_b \|v_-(b)\|^2}{v_-(b)^T (\psi'_-(b) - ik(b) \psi_-(b))}.$$

Analogously, we get for a right traveling plane wave in the left exterior domain $(-\infty, a]$ with prescribed amplitude $c_a \neq 0$:

$$\begin{aligned}\psi'(x) - A(x) \psi(x) &= 0 \\ \psi'(a) + ik(a) \text{Id} \psi(a) &= 2ik(a) c_a v_+(a) \\ \psi'(b) - ik(b) \text{Id} \psi(b) &= 0.\end{aligned}$$

It holds $\psi = c_+ \psi_+$, where ψ_+ solves

$$\psi'_+(x) = A(x)\psi_+(x), \quad \psi_+(b) = v_+(b) \in \mathbb{C}^2,$$

and

$$c_+ = \frac{2ik(a)c_a \|v_+(a)\|^2}{v_+(a)^T (A(a) + ik(a) \text{Id}) \psi_+(a)} = \frac{2ik(a)c_a \|v_+(a)\|^2}{v_+(a)^T (\psi'_+(a) + ik(a)\psi_+(a))}.$$

Recall from (4) that the system matrix $A(x)$ is proportional to $1/\varepsilon$ and off-diagonal. We now aim to transform out the dominant oscillations in the IVP (11). To this end we first diagonalize A as $A(x) = \frac{i}{\varepsilon} Q(x)^{-1} L(x) Q(x)$ with

$$Q(x)^{-1} := \begin{pmatrix} \sqrt{\alpha(x)} & -\sqrt{\alpha(x)} \\ \sqrt{\beta(x)} & \sqrt{\beta(x)} \end{pmatrix} \quad \text{and} \quad L(x) := \begin{pmatrix} \varepsilon k(x) & 0 \\ 0 & -\varepsilon k(x) \end{pmatrix}.$$

Note that the matrix valued functions Q and L are real valued and actually independent of ε . The ansatz $u := Q\psi_-$ and $Qv_- = (0, 1)^T$ yields for $x \in [a, b]$:

$$u' = \frac{i}{\varepsilon} Lu + Bu, \quad u(b) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (12)$$

with $B := Q'Q^{-1}$. The same transformation also works for the other case of a right traveling plane wave with prescribed amplitude in the exterior domain $(-\infty, a]$. We only have to replace the initial condition by $u(a) = (1, 0)^T$.

2.2. The two-band $k \cdot p$ -model

In this section we discuss a slightly more involved inter-band model for the coupled quantum transport in the conduction and the valence bands (cf. [3, 12]). A different inter-band $k \cdot p$ -model is analyzed in Sec. 4 of [17]. And for extended multi-band $k \cdot p$ -models (including the intra-band coupling of heavy and light holes within the valence band) we refer to [13], Sec. 6 of [3], and Sec. 5 of [17]. In our two-band model, the “wave function” $\psi = (\psi_1, \psi_2)^T \in \mathbb{C}^2$ solves a 2×2 Schrödinger boundary value problem

$$\mathbb{H}(x)\psi(x) = E\psi(x), \quad x \in (a, b) \quad (13)$$

$$\psi'(a) - K_a(E)\psi(a) = 0 \quad (14)$$

$$\psi'(b) - K_b(E)\psi(b) = r \in \mathbb{C}^2, \quad (15)$$

with the Hamiltonian

$$\mathbb{H} := -\varepsilon^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \varepsilon P(x) \frac{\partial}{\partial x} + \begin{pmatrix} V(x) & 0 \\ 0 & V(x) - E_g(x) \end{pmatrix}$$

and

$$P(x) := \begin{pmatrix} 0 & ip(x) \\ ip(x) & 0 \end{pmatrix}.$$

The real parameter $\varepsilon > 0$ is a small constant, which is often (depending on the model) proportional to the reduced Planck constant $\hbar$. By E we denote the given injection energy of the particles. The potential $V(x)$ is the band edge of the conduction band, and $E_g(x) > 0$ is the energy gap between the conduction and valence bands. Further, $p(x) > 0$ is the coupling coefficient (related to the Kane-parameter) between the two bands. As in [3] we assume $p(x)^2 > E_g(x) \forall x \in [a, b]$, which implies that the valence band is concave close to $k = 0$. We remark that (13)-(15) is a scattering problem with given E , and *not* an eigenvalue problem.

The matrices $K_a, K_b \in \mathbb{C}^{2 \times 2}$ and the vector r in (14), (15) constitute the TBCs for the $k \cdot p$ -model. (15) models the injection of plane waves at $x = b$. Their derivation follows the same strategy as for the Kane model in Sec. 2.1. But for the more involved details we refer to [3].

The self-consistent potential V is the solution of the following Poisson problem:

$$\begin{aligned} V''(x) &= n(x), & x &\in (a, b), \\ V(a) &= V_1 > 0, \\ V(b) &= 0. \end{aligned}$$

The charge density n is defined by

$$n(x) = \int_0^\infty f(E) |\psi(x, E)|^2 dE,$$

for a prescribed function f that models the semiconductor statistics. Well-posedness of this nonlinear BVP is established in Th. 2.2 of [3].

If one is interested in a numerical approximation of $n(x)$ or of the current density

$$j(x) = \int_0^\infty f(E) (-\operatorname{Im} \langle \psi', \psi \rangle + 2p \operatorname{Re}(\bar{\psi}_1 \psi_2))(x, E) dE,$$

one has to use an iterative scheme, like the Gummel method, to solve the nonlinear problem. In each step one has to calculate a suitable approximation for the charge density n , and hence one has to solve (13) for a large number of (discrete) energies. Since $0 < \varepsilon \ll 1$ is a small constant the wave function ψ is highly oscillatory for $E > \|V\|_\infty$. In order to speed up the calculations it is very useful to have a numerical scheme that produces an accurate approximation for ψ , without having to resolve all oscillations of the wave function.

It is often more convenient to solve, instead of a BVP, an equivalent initial value problem. As we will see in a moment, it is possible to determine the solution of (13) from just four (vector valued) IVP-solutions. Let the functions p , V , and E_g be Lipschitz continuous on $[a, b]$. Hence the IVP for a matrix-valued wave function $\Phi(x) \in \mathbb{C}^{2 \times 2}$,

$$\mathbb{H}(x)\Phi(x) = E\Phi(x), \quad x \in (a, b), \quad (16)$$

$$\Phi(a) = \operatorname{Id}, \quad (17)$$

$$\Phi'(a) = K_a, \quad (18)$$

has a unique solution. Further, it holds for every vector valued solution ϕ of

$$\begin{aligned} \mathbb{H}(x)\phi(x) &= E\phi(x), & x &\in (a, b), \\ \phi'(a) - K_a\phi(a) &= 0, \end{aligned} \quad (19)$$

that $\phi(x) = \Phi(x)\phi(a)$. Since the solution ψ of the BVP (13)–(15) solves (19), we can write $\psi(x) = \Phi(x)\psi(a)$. Hence we get from the remaining right boundary condition (15)

$$(\Phi'(b) - K_b\Phi(b))\psi(a) = r.$$

Since the BVP (13)–(15) is well-posed (cf. [3], Prop. 2.1), the above equation has a unique solution which yields $\psi(a)$ and consequently ψ .

As we have seen, the solution ψ of the BVP (13)–(15) is (uniquely) determined by the solution Φ of the IVP (16)–(18). Thus, in the sequel we shall derive and discuss an efficient numerical method to solve the IVP for the (vector valued) equation (19).

Equation (19) for $\phi \in \mathbb{C}^2$ takes the form

$$\varepsilon^2 \phi'' - \varepsilon P(x) \phi' + A(x) \phi = 0, \quad (20)$$

with $A(x) := \text{diag}(E - V(x), E - V(x) + E_g(x))$. For $E > \|V\|_\infty$ the matrix $A(x)$ is positive definite for all $x \in [a, b]$. Now we want to rewrite (20) as a first order IVP, with the same form as (12). To this end we set

$$v_1 := A^{\frac{1}{2}}\phi, \quad v_2 := \varepsilon\phi',$$

which yields for $v(x) = (v_1(x), v_2(x))^T \in \mathbb{C}^4$:

$$\begin{aligned} v' &= \frac{1}{\varepsilon} \begin{pmatrix} 0 & A^{\frac{1}{2}} \\ -A^{\frac{1}{2}} & P \end{pmatrix} v + \begin{pmatrix} A^{\frac{1}{2}'} A^{-\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} v, \\ v(a) &= \begin{pmatrix} A^{\frac{1}{2}}(a) \\ \varepsilon K_a \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (21)$$

Let us denote by $\tilde{L}$ the first matrix of (21). Since $P(x)$ is skew-symmetric for all $x \in [a, b]$, the same holds for $\tilde{L}$. Hence there exists a matrix function $Q: [a, b] \rightarrow \mathbb{C}^{4 \times 4}$, such that for all $x \in [a, b]$ it holds (cf. the Appendix Sec. 6)

$$\tilde{L}(x) = iQ^*(x)L(x)Q(x),$$

with $L(x)$ real and diagonal. Finally we set

$$u(x) := Q(x)v(x) \in \mathbb{C}^4,$$

which yields

$$u' = \frac{i}{\varepsilon}Lu + Bu, \quad u(a) = u_0, \quad (22)$$

with

$$B(x) = Q'(x)Q^*(x) + Q(x) \begin{pmatrix} A^{\frac{1}{2}'}(x)A^{-\frac{1}{2}}(x) & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} Q^*(x).$$

Of course, the above transformation procedure is not limited to the special case (13). One can apply it to any ODE of type (20) with $P(x)$ skew-symmetric and $A(x)$ positive definite. Hence we shall continue our discussion for general equations of the form (22).

Since L is diagonal and real valued, the solution u is highly oscillatory. But $\|u\|$ is bounded by a constant independent of ε . In order to prove this, we introduce a smoother, “adiabatic” variable η (which coincides with the “ η ” from [11, 18]). This can be interpreted as the lowest order WKB-type transformation (see Sec. 3 for details).

In the sequel we denote by $\|\cdot\|$ the Euclidean norm on $\mathbb{C}^n$ and also its subordinated matrix norm. Further we define for continuous vector valued functions $f: [a, b] \rightarrow \mathbb{C}^d$ the ∞ -norm by

$$\|f\|_\infty := \sup_{x \in [a, b]} \|f(x)\|,$$

and analogously for matrix valued functions. With these definitions we can establish

Lemma 2.3. *Let u be the unique solution of the IVP (22), and let*

$$E_\varepsilon(x) := \exp\left(\frac{i}{\varepsilon} \int_a^x L(s) ds\right) \in \mathbb{C}^4.$$

Then the new quantity $\eta(x) := E_\varepsilon^*(x)u(x) \in \mathbb{C}^4$ solves the IVP

$$\eta' = (E_\varepsilon^* B E_\varepsilon) \eta, \quad \eta(x_0) = \eta_0 := u_0.$$

There exists a constant $c \geq 0$ independent of ε such that it holds for all $x \in I$:

$$\|u(x)\| = \|\eta(x)\| \leq c.$$

Proof. Since $L(x)$ is diagonal and real valued, $E_\varepsilon(x)$ is unitary. Differentiation of the ansatz $\eta = E_\varepsilon^* u$ yields the IVP. A standard Gronwall argument yields

$$\|\eta(x)\| \leq e^{|x-a|\|E_\varepsilon^* B E_\varepsilon\|_\infty} \|\eta_0\|.$$

Since E_ε is unitary, it follows

$$\|u(x)\| = \|\eta(x)\| \leq e^{|x-a|\|B\|_\infty} \|u_0\|.$$

Since B does not depend on ε , the desired constant is $c = e^{|b-a|\|B\|_\infty}$. $\square$

3. Analytic preprocessing

The imaginary part of the system matrix of the IVPs (12) and (22) (i. e. $\frac{i}{\varepsilon}L$) causes oscillations of the solution u , whose wave length is proportional to ε . Thus, if ε is very small, the function u is highly oscillatory. Hence, directly solving these IVPs with standard integrators is computationally very costly.

In order to devise an efficient numerical method, we first apply an analytic preprocessing to the IVPs. While the system matrix in (22) has the leading order $\mathcal{O}(1/\varepsilon)$, the transformed problem will have the order $\mathcal{O}(\varepsilon)$. This does not mean that the oscillations disappear. In fact, one can observe that the frequencies are even (approximately) doubled. But the amplitude of the oscillations in the new variable y will only be $\mathcal{O}(\varepsilon)$, down from the $\mathcal{O}(1)$ oscillations in the original variable u (cf. Lemma 2.3). Clearly, we can expect that the new “smoother” IVP for y is much easier to solve numerically than that for u , particularly in the regime of small ε .

The following discussion focusses on the IVPs (12) and (22). But it can be extended to a larger class of problems and refined to higher ε -order asymptotics (see Corollary 3.3, and for more details [5]). We formulate the essential requirements on the functions $\text{diag}(\lambda_1, \dots, \lambda_d) = L$ from both IVPs in

Assumption 2. *There exists a $\delta > 0$ such that for all $x \in [a, b]$ and $i \neq j$ it holds*

$$|\lambda_i(x) - \lambda_j(x)| \geq \delta.$$

I. e. $L(x)$ has only simple eigenvalues, which stay separated over the whole interval $[a, b]$.

For the transformation we make the following ansatz

$$y(x) := E_\varepsilon^{-1}(x) T_\varepsilon^{-1}(x) u(x), \quad (23)$$

where we set

$$E_\varepsilon(x) := \exp\left(\frac{i}{\varepsilon} \int_a^x L(s) ds\right), \quad (24)$$

$$T_\varepsilon(x) := T_0(x) + \varepsilon T_1(x). \quad (25)$$

Since $L(x)$ is a real valued diagonal matrix for all $x \in [a, b]$, the matrix $E_\varepsilon(x)$ is unitary and diagonal, i. e. it holds

$$E_\varepsilon^{-1}(x) = E_\varepsilon^*(x) = \exp\left(-\frac{i}{\varepsilon} \int_a^x L(s) ds\right).$$

Before we can write down the matrix T_1 we need some notation. Let $A, B \in \mathbb{C}^{d \times d}$. The entry-wise product (*Hadamard product*) of A and B is defined by

$$A \odot B := (a_{ij} b_{ij})_{1 \leq i, j \leq d}.$$

Moreover, for a diagonal matrix $L = \text{diag}(\lambda_1, \dots, \lambda_d)$ with pairwise distinct simple eigenvalues $\lambda_1, \dots, \lambda_d$, we define the following two matrices:

$$D_L := (\lambda_i - \lambda_j)_{1 \leq i, j \leq d}; \quad D_L^- := \left(\frac{1}{\lambda_i - \lambda_j} \right)_{1 \leq i \neq j \leq d}, \quad (D_L^-)_{i=j} := 0. \quad (26)$$

We remark that it holds $\forall A \in \mathbb{C}^{d \times d}$:

$$LA - AL = D_L \odot A \quad \text{and} \quad D_L \odot D_L^- \odot A = A - \text{diag } A. \quad (27)$$

With this notation we can establish

Lemma 3.1. *We make Assumption 2. Let the matrix valued functions $L, B \in C^r([a, b], \mathbb{C}^{d \times d})$ for some $r \in \mathbb{N}$. Further, let T_0 be the unique solution of the (matrix valued) IVP*

$$T_0'(x) = \text{diag}(B(x))T_0(x), \quad T_0(a) = \text{Id} \in \mathbb{C}^{d \times d}, \quad (28)$$

and let

$$T_1(x) := iD_{L(x)}^- \odot (B(x)T_0(x)).$$

Then there exists a constant $\varepsilon_0 > 0$ such that: For all $0 < \varepsilon < \varepsilon_0$, the matrix $T_\varepsilon(x)$ is regular for all $x \in [a, b]$, and the variable y defined in (23) solves the IVP

$$y' = \varepsilon E_\varepsilon^* S_1 E_\varepsilon y, \quad y(a) = y_0. \quad (29)$$

The matrix valued function S_1 is given by

$$S_1 := T_\varepsilon^{-1}(BT_1 - T_1'),$$

and hence is of class $C^{r-1}([a, b], \mathbb{C}^{d \times d})$.

Proof. Clearly, the IVP (28) has a unique solution $T_0 \in C^{r+1}([a, b], \mathbb{C}^{d \times d})$. By Assumption 2, $D_{L(x)}^-$ and $T_1(x)$ are well defined for all $x \in [a, b]$, with $D_{L(x)}^-, T_1(x) \in C^r([a, b], \mathbb{C}^{d \times d})$.

Since $T_0(x)$ is regular for all x , we can write

$$T_\varepsilon(x) = T_0(x)(\text{Id} + \varepsilon T_0(x)^{-1}T_1(x)).$$

We set

$$\varepsilon_0 := \min_{x \in [a, b]} \frac{1}{\|T_0(x)^{-1}T_1(x)\|}.$$

With the von Neumann series we immediately get that $T_\varepsilon(x)$ is regular for all $0 < \varepsilon < \varepsilon_0$, and $T_\varepsilon \in C^r([a, b], \mathbb{C}^{d \times d})$. Differentiating (23) yields

$$y' = E_\varepsilon^* \left[\frac{i}{\varepsilon}(T_\varepsilon^{-1}L - LT_\varepsilon^{-1}) + T_\varepsilon^{-1'} + T_\varepsilon^{-1}B \right] (E_\varepsilon^* T_\varepsilon^{-1})^{-1} y.$$

Using $T_\varepsilon^{-1}L - LT_\varepsilon^{-1} = T_\varepsilon^{-1}[L, T_\varepsilon]T_\varepsilon^{-1}$ and $0 = T_\varepsilon^{-1'}T_\varepsilon + T_\varepsilon^{-1}T_\varepsilon'$ we get

$$y' = E_\varepsilon^* T_\varepsilon^{-1} \left(\frac{i}{\varepsilon}[L, T_\varepsilon] - T_\varepsilon' + BT_\varepsilon \right) E_\varepsilon y.$$

With $T_\varepsilon = T_0 + \varepsilon T_1$ we deduce

$$y' = E_\varepsilon^* T_\varepsilon^{-1} \left(\frac{i}{\varepsilon}[L, T_0] + i[L, T_1] + BT_0 - T_0' + \varepsilon BT_1 - \varepsilon T_1' \right) E_\varepsilon y. \quad (30)$$

Since T_0 is diagonal the first commutator in (30) is zero. Using (27) we find

$$\begin{aligned} i[L, T_1] &= iD_L \odot T_1 \\ &= -D_L \odot D_L^- \odot (BT_0) \\ &= -(BT_0 - \text{diag}(BT_0)), \end{aligned}$$

which yields $i[L, T_1] + BT_0 - T'_0 = 0$. Hence (30) reduces to

$$y' = \varepsilon E_\varepsilon^* T_\varepsilon^{-1} (BT_1 - T'_1) E_\varepsilon y.$$

$B, T_1 \in C^r([a, b], \mathbb{C}^{d \times d})$ implies $S_1 = T_\varepsilon^{-1}(BT_1 - T'_1) \in C^{r-1}([a, b], \mathbb{C}^{d \times d})$ which completes the proof. $\square$

Corollary 3.2. *Let the assumptions of Lemma 3.1 hold. Then there exists a constant $c > 0$, independent of ε , such that*

$$\|y(x) - y_0\| \leq c\varepsilon \quad \text{and} \quad \|y'(x)\| \leq c\varepsilon$$

hold for all $x \in [a, b]$, $0 < \varepsilon \leq \frac{\varepsilon_0}{2}$.

Proof. Integration of (29) yields

$$\|y(x) - y_0\| \leq \varepsilon \int_a^x \|(E_\varepsilon^* S_1 E_\varepsilon)(s)\| \|y(s) - y_0\| ds + \varepsilon \int_a^x \|(E_\varepsilon^* S_1 E_\varepsilon)(s)\| \|y_0\| ds.$$

Since $E_\varepsilon(s)$ is unitary for all $s \in [a, b]$ we obtain

$$\|y(x) - y_0\| \leq \varepsilon \int_a^x \|S_1(s)\| \|y(s) - y_0\| ds + \varepsilon |b - a| \|S_1\|_\infty \|y_0\|.$$

A Gronwall argument implies

$$\|y(x) - y_0\| \leq \varepsilon |b - a| \|S_1\|_\infty \|y_0\| e^{\varepsilon \int_a^x \|S_1(s)\| ds},$$

which yields the first estimate, since T_ε^{-1} (and hence also S_1) is uniformly bounded for $0 < \varepsilon \leq \varepsilon_0/2$ and $x \in [a, b]$. The second estimate then follows from the ODE (29). $\square$

For the numerical scheme it turns out that one can achieve better results (i.e. higher order ε -asymptotics of the error) if the diagonal of the system matrix in (29) would be zero.

Corollary 3.3. *Let the assumptions of Lemma 3.1 hold and let (the diagonal matrix function) $R: [a, b] \rightarrow \mathbb{C}^{d \times d}$ be the unique solution of the IVP*

$$R' = \varepsilon \operatorname{diag}(S_1) R, \quad R(a) = \operatorname{Id}. \quad (31)$$

If y is the solution of (29), then $z := R^{-1}y$ solves

$$z' = \varepsilon (E_\varepsilon^* S E_\varepsilon) z, \quad z(a) = z_0 \quad (32)$$

with $S := R^{-1}(S_1 - \operatorname{diag}(S_1))R$. Furthermore, z admits the improved estimates

$$\|z(x) - z_0\| \leq c \varepsilon^2, \quad \|z'(x)\| \leq c \varepsilon,$$

with a constant $c \geq 0$ independent of ε .

Proof. See [5]. $\square$

In typical quantum transport applications, the coefficient functions often have jump discontinuities. This can be dealt with by restarting a new IVP at the x -point of discontinuity.

4. Numerical scheme

In this section we derive an explicit one step scheme with convergence order two for the IVP (32). To be more precise we shall derive local error estimates of order³ $\mathcal{O}(\varepsilon^1 h_n^3)$, where h_n is the local step size of the spatial grid. Let $a = x_0 < x_1 < \dots < x_N = b$ be a grid and let $h_n := x_{n+1} - x_n$ be the local step size. Further we define the maximum step size by $h := \max_{0 \leq n \leq N-1} (x_{n+1} - x_n)$. Integration of (32) over the subinterval $[x_n, x_{n+1}]$ yields iteratively

$$\begin{aligned} z(x_{n+1}) &= z(x_n) + \varepsilon \int_{x_n}^{x_{n+1}} M(s) ds z(x_n) + \varepsilon^2 \int_{x_n}^{x_{n+1}} M(s) \int_{x_n}^s M(r) dr ds z(x_n) \\ &\quad + \varepsilon^3 \int_{x_n}^{x_{n+1}} M(s) \int_{x_n}^s M(r) \int_{x_n}^r M(t) z(t) dt dr ds, \end{aligned} \quad (33)$$

where we use the abbreviation $M := E_\varepsilon^* S E_\varepsilon \in \mathbb{C}^{d \times d}$. The last term is of order $\mathcal{O}(\varepsilon^3 h_n^3)$ and, hence, can be neglected for the purpose of our error estimate. Let us define

$$I^1(x) := \int_{x_n}^x M(t) dt = \int_{x_n}^x E_\varepsilon^*(t) S(t) E_\varepsilon(t) dt, \quad (34)$$

with $x \in [x_n, x_{n+1}]$ and

$$I^2(x_{n+1}) := \int_{x_n}^{x_{n+1}} M(x) \int_{x_n}^x M(t) dt dx = \int_{x_n}^{x_{n+1}} M(x) I^1(x) dx. \quad (35)$$

So the first and second integral of (33) are $I^1(x_{n+1})$ and $I^2(x_{n+1})$, respectively. Since they both have highly oscillatory integrands, we need specially designed quadratures in order to obtain sufficiently good approximations (for a review of *highly oscillatory quadrature* we refer to [10]). Here we shall use an ansatz, which can be found in [21] and also in [5].

Recall from Corollary 3.3 that the diagonal components of S are zero. So, we now consider the off-diagonal elements of I^1 . Its ij -th-component reads

$$I_{ij}^1(x) = \int_{x_n}^x S_{ij}(t) e^{-\frac{i}{\varepsilon} \varphi_{ij}(t)} dt$$

with

$$\varphi_{ij}(t) := \int_a^t [\lambda_i(s) - \lambda_j(s)] ds. \quad (36)$$

Neglecting the indices,

$$I(x) := \int_{x_n}^x s(t) e^{-\frac{i}{\varepsilon} \varphi(t)} dt \quad (37)$$

is a prototype oscillatory integral for the off-diagonal elements of I^1 . Due to Assumption 2 we have $|\varphi'_{ij}| \geq \delta > 0$ for all $x \in [a, b]$. Hence, we also assume for the phase in (37) $|\varphi'| \geq \delta > 0$ for all $x \in [a, b]$. To derive an accurate quadrature for ε small we shall leave the oscillatory factor unchanged and approximate only the ε -independent part s of the integrand. We shall choose an approximation, such that the resulting integral is exactly computable. This is the case when replace s in (37) e.g. by $\varphi' \varphi^k$, with some $k \in \mathbb{N}$. Hence, the space spanned by these generalized monomials is well suited to find an appropriate approximation of s . Now let

$$p(x) := \varphi'(x) (c_0 + c_1 \varphi(x)) \quad (38)$$

³We say $f: [0, h_0] \times (0, \varepsilon_0) \rightarrow \mathbb{C}^d$ is of order $\mathcal{O}(\varepsilon^n h^m)$, iff there exists a constant $c \geq 0$ independent of ε and h , such that $\|f(h, \varepsilon)\| \leq c \varepsilon^n h^m$ for all $(h, \varepsilon) \in [0, h_0] \times (0, \varepsilon_0)$.

be our ansatz function, with some $c_0, c_1 \in \mathbb{C}$.

In order to determine c_0, c_1 we integrate by parts in (37):

$$I(x) = i\varepsilon \frac{s(t)}{\varphi'(t)} e^{-\frac{i}{\varepsilon}\varphi(t)} \Big|_{t=x_n}^x - i\varepsilon \int_{x_n}^x \left(\frac{s(t)}{\varphi'(t)} \right)' e^{-\frac{i}{\varepsilon}\varphi(t)} dt. \quad (39)$$

Repeated integration by parts then yields the asymptotic expansion of I as discussed in [10]. For a moment let us replace s by $s - p$, which shall be the pointwise approximation error. Thus, if we require $(s - p)(x_n) = (s - p)(x_{n+1}) = 0$, the integral $I(x_{n+1})$ is of order $\mathcal{O}(\varepsilon h_n)$, provided $\left(\frac{s-p}{\varphi'}\right)'$ is well defined and bounded. And if $\left(\frac{s-p}{\varphi'}\right)'$ is even continuously differentiable, a further integration by parts yields $I(x) = \mathcal{O}(\varepsilon^2)$. Since this asymptotic behavior is desirable, we now choose p as the solution of the generalized interpolation problem

$$p(x_n) = s(x_n), \quad p(x_{n+1}) = s(x_{n+1}).$$

This implies

$$c_1 = \frac{\frac{s_{n+1}}{\varphi'_{n+1}} - \frac{s_n}{\varphi'_n}}{\varphi_{n+1} - \varphi_n} \quad \text{and} \quad c_0 = \frac{s_n}{\varphi'_n} - c_1 \varphi_n, \quad (40)$$

where we use the abbreviation $s_n = s(x_n)$, and analogously for φ, φ' . Replacing s by p in I yields the quadrature

$$I(x) \approx q(x) := \int_{x_n}^x p(t) e^{-\frac{i}{\varepsilon}\varphi(t)} dt = i\varepsilon e^{-\frac{i}{\varepsilon}\varphi(t)} (c_0 + c_1 \varphi(t) - i\varepsilon c_1) \Big|_{t=x_n}^x. \quad (41)$$

Lemma 4.1. *Let $s, \varphi' \in C^2([a, b])$ and let $|\varphi'| \geq \delta > 0$ for all $x \in [a, b]$. Then there exists a constant $c \geq 0$ independent of ε and n , such that for all $x \in [x_n, x_{n+1}] \subset [a, b]$ it holds*

$$|I(x) - q(x)| \leq c h_n^2 \min(\varepsilon, h_n), \quad (42)$$

$$|I(x_{n+1}) - q(x_{n+1})| \leq c h_n \min(h_n^{2-k} \varepsilon^k)_{k=0,2}. \quad (43)$$

Proof. Let us start with the integral

$$J(x) := I(x) - q(x) = \int_{x_n}^x (s - p)(t) e^{-\frac{i}{\varepsilon}\varphi(t)} dt. \quad (44)$$

By assumption, $|\varphi'(x)| \geq \delta > 0$ for all $x \in [x_n, x_{n+1}]$. Hence, φ is invertible (without restriction of generality let φ be increasing) and we substitute $\xi = \varphi(t)$ in (44), yielding

$$J(x) = \int_{\varphi(x_n)}^{\varphi(x)} \left(\frac{s - p}{\varphi'} \right) (\varphi^{-1}(\xi)) e^{-\frac{i}{\varepsilon}\xi} d\xi = \int_{\varphi(x_n)}^{\varphi(x)} (g - \pi)(\xi) e^{-\frac{i}{\varepsilon}\xi} d\xi. \quad (45)$$

Here we set $g(\xi) := \left(\frac{s}{\varphi'}\right)(\varphi^{-1}(\xi))$ and $\pi(\xi) := c_0 + c_1 \xi$. By construction, π interpolates g at the points $\varphi(x_n), \varphi(x_{n+1})$. Since $s, \varphi' \in C^2([a, b])$, so is g . The theory of polynomial interpolation [16, 22] thus yields the following error representation for $\xi \in [\varphi(x_n), \varphi(x_{n+1})]$:

$$g(\xi) - \pi(\xi) = g^{(2)}(\zeta(\xi)) \frac{(\xi - \varphi(x_n))(\xi - \varphi(x_{n+1}))}{2},$$

for some $\zeta(\xi) \in [\varphi(x_n), \varphi(x_{n+1})]$. This yields the uniform estimate

$$|g(\xi) - \pi(\xi)| \leq \|g^{(2)}\|_\infty \frac{(\varphi(x_n) - \varphi(x_{n+1}))^2}{2} \leq c h_n^2, \quad (46)$$

and c is independent of n . From [16] we get an estimate for the first derivative of the interpolation error. There exists a $\xi_* \in [\varphi(x_n), \varphi(x_{n+1})]$, such that it holds for all $\xi \in [\varphi(x_n), \varphi(x_{n+1})]$:

$$|g'(\xi) - \pi'(\xi)| \leq \|g^{(2)}\|_\infty |\xi - \xi_*| \leq c h_n. \quad (47)$$

Hence it holds for all $x \in [x_n, x_{n+1}]$ (using (45) and (46))

$$|J(x)| \leq |\varphi(x_{n+1}) - \varphi(x_n)| c h_n^2 \leq c h_n^3.$$

Moreover, integration by parts in (45) gives

$$J(x) = i\varepsilon(g - \pi)(\xi) e^{-\frac{i}{\varepsilon}\xi} \Big|_{\xi=\varphi(x_n)}^{\varphi(x)} - i\varepsilon \int_{\varphi(x_n)}^{\varphi(x)} (g - \pi)'(\xi) e^{-\frac{i}{\varepsilon}\xi} d\xi.$$

Thus, the estimate (42) follows from (47). Since π interpolates g at the boundary points $\varphi(x_n), \varphi(x_{n+1})$, we find (with another integration by parts)

$$\begin{aligned} J(x_{n+1}) &= -i\varepsilon \int_{\varphi(x_n)}^{\varphi(x_{n+1})} (g - \pi)'(\xi) e^{-\frac{i}{\varepsilon}\xi} d\xi \\ &= -(i\varepsilon)^2 (g - \pi)'(\xi) e^{-\frac{i}{\varepsilon}\xi} \Big|_{\xi=\varphi(x_n)}^{\varphi(x_{n+1})} + (i\varepsilon)^2 \int_{\varphi(x_n)}^{\varphi(x_{n+1})} (g - \pi)''(\xi) e^{-\frac{i}{\varepsilon}\xi} d\xi. \end{aligned}$$

This yields

$$|J(x_{n+1})| \leq c \min(\varepsilon^0 h_n^3, \varepsilon^1 h_n^2, \varepsilon^2 h_n^1),$$

which is equivalent to (43). $\square$

To get a quadrature for I^1 from (34) we apply the scalar quadrature given by (40), (41) to each (off-diagonal) component of I^1 . Let us denote the matrix valued phase function of E_ε by $\Phi = \text{diag}(\phi_1, \dots, \phi_d)$, i. e.

$$E_\varepsilon(x) = e^{\frac{i}{\varepsilon}\Phi(x)} \quad \text{with} \quad \Phi(x) = \int_a^x L(t) dt.$$

Hence it holds (see (36))

$$\varphi_{ij}(x) = \phi_i(x) - \phi_j(x) = (D_{\Phi(x)})_{ij} \quad \text{and} \quad \varphi'_{ij}(x) = \lambda_i(x) - \lambda_j(x) = (D_{L(x)})_{ij}.$$

We denote with $P = P(x) \in \mathbb{C}^{d \times d}$ the matrix valued analogue of the interpolation polynomial p from (38). With the notation of Sec. 3 it reads:

$$P(x) = D_{L(x)} \odot (C_0^1 + C_1^1 \odot D_{\Phi(x)}). \quad (48)$$

From (40) we obtain

$$C_1^1 = (S_{n+1} \odot D_{L_{n+1}}^- - S_n \odot D_{L_n}^-) \odot ((D_{\Phi_{n+1}} - D_{\Phi_n} + \text{Id})^{\textcircled{1}} - \text{Id}), \quad (49)$$

$$C_0^1 = S_n \odot D_{L_n}^- - C_1^1 \odot D_{\Phi_n}. \quad (50)$$

Here $\cdot^{\textcircled{1}}$ denotes the matrix with componentwise reciprocal elements. Since (48)–(50) is just a compact form to write the (componentwise) interpolation function p_{ij} we get the quadrature

$$Q^1(x) := i\varepsilon e^{-\frac{i}{\varepsilon}\Phi(t)} (C_0^1 + C_1^1 \odot D_{\Phi(t)} - i\varepsilon C_1^1) e^{\frac{i}{\varepsilon}\Phi(t)} \Big|_{t=x_n}^x. \quad (51)$$

Componentwise application of Lemma 4.1 yields

Corollary 4.2. *Let $L, S \in C^2([a, b], \mathbb{C}^{d \times d})$ and let Assumption 2 hold. Then there exists a constant $c \geq 0$ independent of ε and n , such that for all $x \in [x_n, x_{n+1}] \subset [a, b]$ it holds*

$$\|I^1(x) - Q^1(x)\| \leq c h_n^2 \min(\varepsilon, h_n), \quad (52)$$

$$\|I^1(x_{n+1}) - Q^1(x_{n+1})\| \leq c h_n \min(h_n^{2-k} \varepsilon^k). \quad (53)$$

It remains to find a discretization for the second oscillatory integral $I^2(x_{n+1})$. As a first step we replace $I^1(x)$ in (35) by $Q^1(x)$. This yields an error of at most $\mathcal{O}(\varepsilon h_n^2)$ in the integrand. Hence, there exists a constant $c \geq 0$ independent of ε (and n), such that

$$\left\| I^2(x_{n+1}) - \int_{x_n}^{x_{n+1}} M(x) Q^1(x) dx \right\| \leq c \varepsilon h_n^3.$$

In order to make the following formula more readable we define the matrix function

$$P^1(x) := C_0^1 + C_1^1 \odot D_{\Phi(x)} - i\varepsilon C_1^1. \quad (54)$$

Hence it holds

$$Q^1(x) = i\varepsilon e^{-\frac{i}{\varepsilon}\Phi(t)} P^1(t) e^{\frac{i}{\varepsilon}\Phi(t)} \Big|_{t=x_n}^x,$$

which yields

$$\begin{aligned} \int_{x_n}^{x_{n+1}} M(x) Q^1(x) dx &= i\varepsilon \int_{x_n}^{x_{n+1}} M(x) e^{-\frac{i}{\varepsilon}\Phi(x)} P^1(x) e^{\frac{i}{\varepsilon}\Phi(x)} dx \\ &\quad - i\varepsilon \int_{x_n}^{x_{n+1}} M(x) e^{-\frac{i}{\varepsilon}\Phi(x_n)} P^1(x_n) e^{\frac{i}{\varepsilon}\Phi(x_n)} dx \\ &= i\varepsilon \int_{x_n}^{x_{n+1}} e^{-\frac{i}{\varepsilon}\Phi(x)} S(x) P^1(x) e^{\frac{i}{\varepsilon}\Phi(x)} dx \\ &\quad - i\varepsilon I^1(x_{n+1}) e^{-\frac{i}{\varepsilon}\Phi(x_n)} P^1(x_n) e^{\frac{i}{\varepsilon}\Phi(x_n)}. \end{aligned}$$

For $I^1(x_{n+1})$ we already computed an approximation. Since the remaining integral is of the same type as I^1 (replace S by SP^1), we can use the same quadrature for the off diagonal elements and shall get the same error estimates (with a different constant c , however). Thus we set

$$S^2 := SP^1, \quad (55)$$

$$C_1^2 := (S_{n+1}^2 \odot D_{L_{n+1}}^- - S_n^2 \odot D_{L_n}^-) \odot ((D_{\Phi_{n+1}} - D_{\Phi_n} + \text{Id})^{\oplus} - \text{Id}), \quad (56)$$

$$C_0^2 := S_n^2 \odot D_{L_n}^- - C_1^2 \odot D_{\Phi_n} \quad (57)$$

and the quadrature for the off diagonal elements reads

$$Q_{\text{off}}^2(x_{n+1}) := i\varepsilon e^{-\frac{i}{\varepsilon}\Phi(t)} (C_0^2 + C_1^2 \odot D_{\Phi(t)} - i\varepsilon C_1^2) e^{\frac{i}{\varepsilon}\Phi(t)} \Big|_{t=x_n}^{x_{n+1}}. \quad (58)$$

But, in general, the diagonal of S^2 is not zero. Hence we also have to find an appropriate quadrature for

$$\int_{x_n}^{x_{n+1}} \text{diag} (e^{-\frac{i}{\varepsilon}\Phi(x)} S^2(x) e^{\frac{i}{\varepsilon}\Phi(x)}) dx = \int_{x_n}^{x_{n+1}} \text{diag} (S^2(x)) dx.$$

Since this integral is independent of ε we can use a standard (polynomial based) quadrature. Due to the desired order with respect to h_n we choose the trapezoid rule, which yields

$$\left\| \int_{x_n}^{x_{n+1}} \text{diag} (S^2(x)) dx - Q_{\text{diag}}^2(x_{n+1}) \right\| \leq c h_n^3,$$

with a constant $c \geq 0$ independent of ε and n and

$$Q_{\text{diag}}^2(x_{n+1}) := \frac{h_n}{2} (\text{diag}(S_{n+1}^2) + \text{diag}(S_n^2)). \quad (59)$$

Finally we define

$$Q^2(x_{n+1}) := Q_{\text{diag}}^2(x_{n+1}) + Q_{\text{off}}^2(x_{n+1}) \quad (60)$$

and hence get the quadrature error estimate

$$\left\| I^2(x_{n+1}) - i\varepsilon [Q^2(x_{n+1}) - Q^1(x_{n+1})e^{-\frac{i}{\varepsilon}\Phi(x_n)}P^1(x_n)e^{\frac{i}{\varepsilon}\Phi(x_n)}] \right\| \leq c\varepsilon h_n^3. \quad (61)$$

Thus we have proven

Proposition 4.3 (Local error). *Let $S, L \in C^2([a, b], \mathbb{C}^{d \times d})$ and let Assumption 2 hold. Further let $0 \leq n \leq N - 1$ and let $P^1(x_n), Q^1(x_{n+1}), Q^2(x_{n+1})$ (and the related quantities) be given by (49)–(60). We define*

$$\begin{aligned} A_n &:= Q^1(x_{n+1}), \\ B_n &:= i\varepsilon [Q^2(x_{n+1}) - Q^1(x_{n+1})e^{-\frac{i}{\varepsilon}\Phi(x_n)}P^1(x_n)e^{\frac{i}{\varepsilon}\Phi(x_n)}]. \end{aligned}$$

Then there exists a constant $c \geq 0$ independent of ε and n , such that

$$\|z(x_{n+1}) - (\text{Id} + \varepsilon A_n + \varepsilon^2 B_n)z(x_n)\| \leq c\varepsilon h_n \min_{k=0,2} h_n^{2-k} \varepsilon^k.$$

Remark 4.4. *Let the assumptions of Proposition 4.3 hold. Then it follows from (53) in Corollary 4.2:*

$$\|A_n\| = \|Q^1(x_{n+1})\| \leq \|I^1(x_{n+1})\| + c h_n \min_{k=0,2} (h_n^{2-k} \varepsilon^k).$$

Due to (39) every component of $I^1(x_{n+1})$ is at most of order $\mathcal{O}(\varepsilon)$. Further $\|I^1(x_{n+1})\|$ is of order $\mathcal{O}(h_n)$ which yields

$$\|A_n\| \leq c \min(h_n, \varepsilon).$$

It is easy to see, that c_1, c_0 from (40) are bounded as $h_n \rightarrow 0$. Hence the same holds for C_1^1, C_0^1 and consequently for P^1 , and finally for $S^2 = SP^1$. Thus we can use the same argument as before and deduce from (61)

$$\|B_n\| \leq c \min(h_n, \varepsilon).$$

This yields the estimate

$$\|\text{Id} + \varepsilon A_n + \varepsilon^2 B_n\| \leq 1 + c\varepsilon h_n,$$

which guarantees stability and hence convergence of the one step scheme (OSS) from Proposition 4.3.

4.1. Pseudo-code of the scheme

Here we shall write the numerical scheme from Sec. 4 in a pseudo-code. Let $a = x_0 < x_1 < \dots < x_N = b$ be our grid and let z^n denote the approximation of z at the grid point x_n . We start with $z^0 = z_0$. Assume we have already computed the quantities⁴ $S_n, L_n, D_{L_n}^-, \Phi_n, D_{\Phi_n}, E_{\varepsilon, n}$, and z^n .

- (1) compute $S_{n+1}, L_{n+1}, \Phi_{n+1}$, and $E_{\varepsilon, n+1}$
- (2) compute $D_{L_{n+1}}^-$ and $D_{\Phi_{n+1}}$ by (26)

⁴Here the lower index n denotes the exact quantity evaluated at the grid point x_n .

(3) compute C_0^1 and C_1^1 by (50) and (49), i. e.

$$\begin{aligned} C_1^1 &= (S_{n+1} \odot D_{L_{n+1}}^- - S_n \odot D_{L_n}^-) \odot ((D_{\Phi_{n+1}} - D_{\Phi_n} + \text{Id})^{\oplus} - \text{Id}), \\ C_0^1 &= S_n \odot D_{L_n}^- - C_1^1 \odot D_{\Phi_n}. \end{aligned}$$

(4) compute P_n^1 and P_{n+1}^1 by (54):

$$\begin{aligned} P_n^1 &= C_0^1 + C_1^1 \odot D_{\Phi_n} - i\varepsilon C_1^1, \\ P_{n+1}^1 &= C_0^1 + C_1^1 \odot D_{\Phi_{n+1}} - i\varepsilon C_1^1. \end{aligned}$$

(5) set $S_n^2 = S_n P_n^1$, $S_{n+1}^2 = S_{n+1} P_{n+1}^1$ and compute (see (56), (57))

$$\begin{aligned} C_1^2 &= (S_{n+1}^2 \odot D_{L_{n+1}}^- - S_n^2 \odot D_{L_n}^-) \odot ((D_{\Phi_{n+1}} - D_{\Phi_n} + \text{Id})^{\oplus} - \text{Id}), \\ C_0^2 &= S_n^2 \odot D_{L_n}^- - C_1^2 \odot D_{\Phi_n} \end{aligned}$$

(6) compute (see (51))

$$Q^1(x_{n+1}) := i\varepsilon [E_{\varepsilon, n+1}^* P_{n+1}^1 E_{\varepsilon, n+1} - E_{\varepsilon, n}^* P_n^1 E_{\varepsilon, n}].$$

(7) compute (see (58))

$$Q_{\text{off}}^2(x_{n+1}) = i\varepsilon e^{-\frac{i}{\varepsilon}\Phi_j} (C_0^2 + C_1^2 \odot D_{\Phi_j} - i\varepsilon C_1^2) e^{\frac{i}{\varepsilon}\Phi_j} \Big|_{j=n}^{n+1}.$$

(8) compute (see (59))

$$Q_{\text{diag}}^2(x_{n+1}) = \frac{h_n}{2} (\text{diag}(S_{n+1}^2) + \text{diag}(S_n^2)).$$

(9) set $Q^2(x_{n+1}) = Q_{\text{diag}}^2(x_{n+1}) + Q_{\text{off}}^2(x_{n+1})$ (see (60))

(10) compute A_n , B_n as defined in Proposition 4.3:

$$\begin{aligned} A_n &= Q^1(x_{n+1}), \\ B_n &= i\varepsilon [Q^2(x_{n+1}) - Q^1(x_{n+1}) e^{-\frac{i}{\varepsilon}\Phi(n)} P_n^1 e^{\frac{i}{\varepsilon}\Phi(n)}]. \end{aligned}$$

(11) compute approximation of z at x_{n+1} :

$$z^{n+1} = (\text{Id} + \varepsilon A_n + \varepsilon^2 B_n) z^n$$

(12) update quantities for the next interval, i. e.

$$\begin{aligned} S_n &= S_{n+1}, \quad L_n = L_{n+1}, \quad D_{L_n}^- = D_{L_{n+1}}^-, \\ \Phi_n &= \Phi_{n+1}, \quad D_{\Phi_n} = D_{\Phi_{n+1}}, \quad E_{\varepsilon, n} = E_{\varepsilon, n+1}. \end{aligned}$$

5. Numerical results

In this section we illustrate the convergence behavior (stated in Proposition 4.3) of our numerical approximation to the solution z of the IVP (32). The results are derived with the scheme from Sec. 4. The procedure how to approximate $T_\varepsilon, R_\varepsilon, S, \Phi$ is not discussed in this work. For a detailed discussion of the algorithm to compute these variables we refer to [5]. Anyhow, the numerical integration of the phase Φ usually incurs an additional error for the original, oscillatory function u from (12) or (22). This situation is the same also for scalar ODEs (cf. Th. 3.1 in [2]).

We shall compare our one step scheme (OSS) to the *Adiabatic Midpoint Rule* (AMPR) from [18]. That integrator is a space-symmetric two-step scheme, which yields a convergence error of order $\mathcal{O}(\varepsilon^0 h^2)$ for the function η defined in Lemma 2.3. If we would want to have the same error behavior for the original function u , we also have to impose the step size restriction $h \leq \sqrt{\varepsilon}$ (when using the Simpson rule to approximate the matrix valued phase Φ). Using a higher order quadrature rule for Φ , would weaken this restriction on h .

Let us choose a family of equidistant grids. Let $g \in \mathbb{N}$, and define for $n = 0, \dots, 2^g =: N_g$ the grid points

$$x_n^g := a + nh_g \quad \text{with} \quad h_g := \frac{b-a}{N_g}.$$

For integers $g_1 < g_2$, the grid corresponding to g_1 is a (coarser) subgrid of the g_2 -grid. Hence no interpolation is needed when comparing solutions on two grids. To generate error plots we fix a finite number of indices, e. g. $g = 2, \dots, 14$, and use the numerical solution on the finest grid as reference solution. To illustrate the convergence behavior of the OSS (w.r.t. the step size h , and in dependence of ε) we shall give the relative L^1 -error.

Figures 1–3 show the relative L^1 -error of z for the example, which is already used in [18] to illustrate the performance of the AMPR (for the details of this example see Sec. 5.1). The graphs in Figure 4 are the relative L^1 -errors of the variable z , computed with the Kane model of Sec. 2.1. We used the following data: $a = 0$, $b = p(x) = 1$, $E = 2$, $V(x) = 10x(\frac{3}{4}-x)$, $E_g(x) = \frac{1}{2} \sin^2(2\pi x) + \frac{1}{2}$.

In Figure 1 we plot the theoretical error prediction of Proposition 4.3, with a fitted leading constant. This behavior is reflected quite well in Figure 2, where we used almost exact values for the coefficients appearing in the IVP (32). I. e. we use the approximation of S, L, Φ from the finest grid also for the coarser ones. For the simulation of Figure 3 the coefficients S, L, Φ were approximated -as it will be done in practice- on the same grid that was used for the solution of the IVP. In the Figures 2, 3 we also observe the error threshold at about 10^{-14} , resulting from the Matlab computations in double precision.

The numerical experiments confirm the theoretical results. We observe the $\mathcal{O}(\varepsilon^0 h^2)$ convergence behavior for the AMPR as discussed in [18]. So, the error of that scheme (for the variable η from Lemma 2.3) is uniform in ε , but it does not decrease as $\varepsilon \rightarrow 0$. However, our OSS shows an even better error behavior than predicted in Proposition 4.3. While for large step sizes h the graphs of the z -error behave like $\mathcal{O}(\varepsilon^3 h^0)$ (which coincides with the theoretical estimate), they seem to turn to an $\mathcal{O}(\varepsilon^2 h^2)$ behavior, if h gets small enough (see Fig. 3, 4). This is a “better” convergence property than the predicted $\mathcal{O}(\varepsilon^1 h^2)$ behavior from Proposition 4.3. This behavior was also described in Sec. 3.3 of [2], and it is due to cancellation effects in successive integration steps. The Figures 2–4 also illustrate the asymptotic correctness of our OSS as $\varepsilon \rightarrow 0$, even for rather large values of h .

Both methods, the OSS and the AMPR are subject to the fact that (in general) the transformation back to the original variable u introduces an error of the order $\mathcal{O}(\varepsilon^{-1})$. This is due to the multiplication of z (and η) with the highly oscillatory matrix $E_\varepsilon(x) = \exp(\frac{i}{\varepsilon}\Phi(x))$. Since Φ is approximated with the Simpson rule (which yields an error of $\mathcal{O}(h^4)$ for Φ) we get an transformation error of $\mathcal{O}(\varepsilon^{-1}h^4)$. This explains the step size restriction mentioned in the beginning of this section. But if the matrix valued phase function Φ is exactly known⁵, the error behavior of z, η carries over to u . In this situation our OSS yields much better results for u than the AMPR – with approximately the same numerical effort.

5.1. The example from [18]

The following example is not related to two-band Schrödinger models. But since it has been studied in the literature [18], it serves as a convenient test and comparison for our method. We

⁵E. g., piecewise linear functions V, E_g, p in the Kane model lead to an exactly integrable phase.

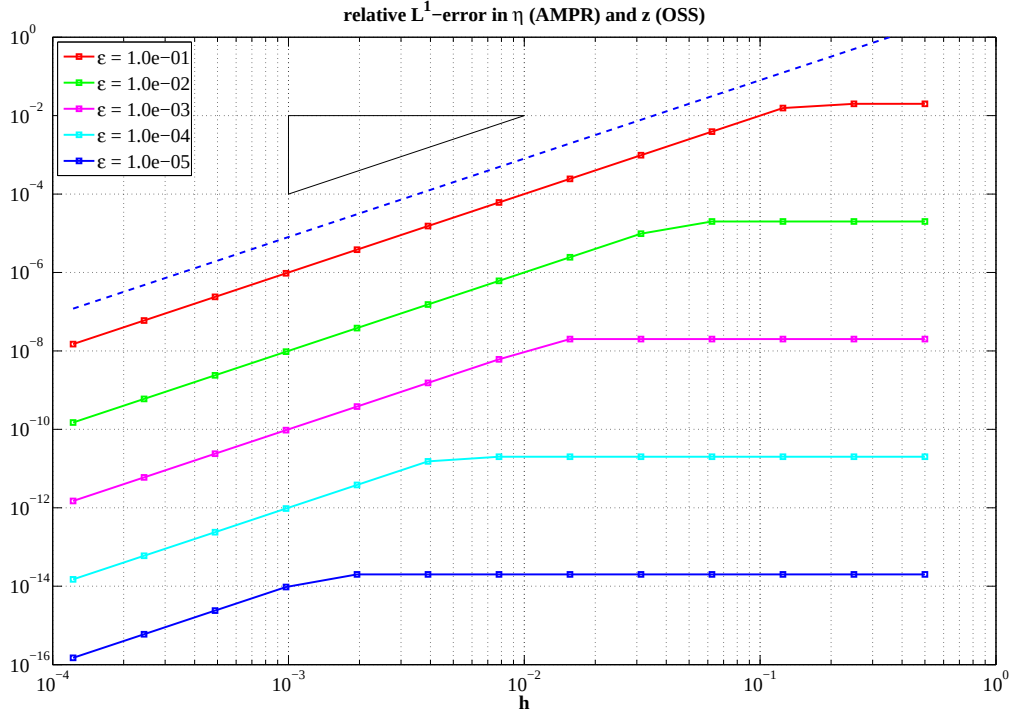


Fig. 1. Plot of the functions $20 \min(5\varepsilon^2 h^2, \varepsilon^3)$ (solid lines) and $8h^2$ (dashed lines) for different values of ε .

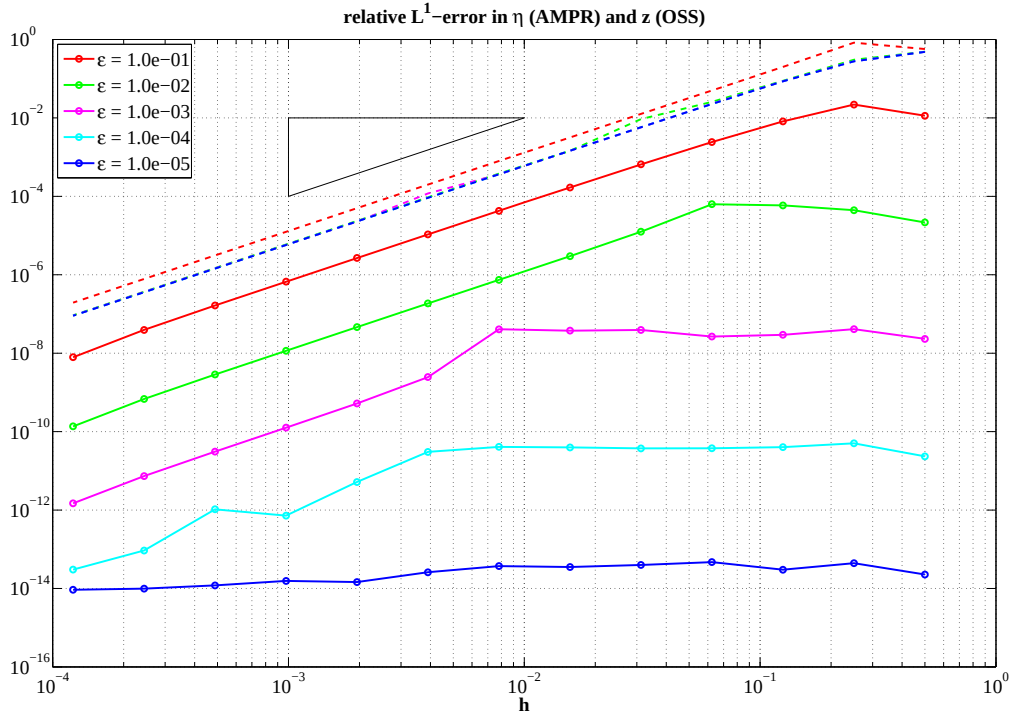


Fig. 2. Relative L^1 -error of the OSS for z (solid lines) and the AMPR [18] for η (dashed lines) for different values of ε . “Exact” evaluation of S via interpolation is used.

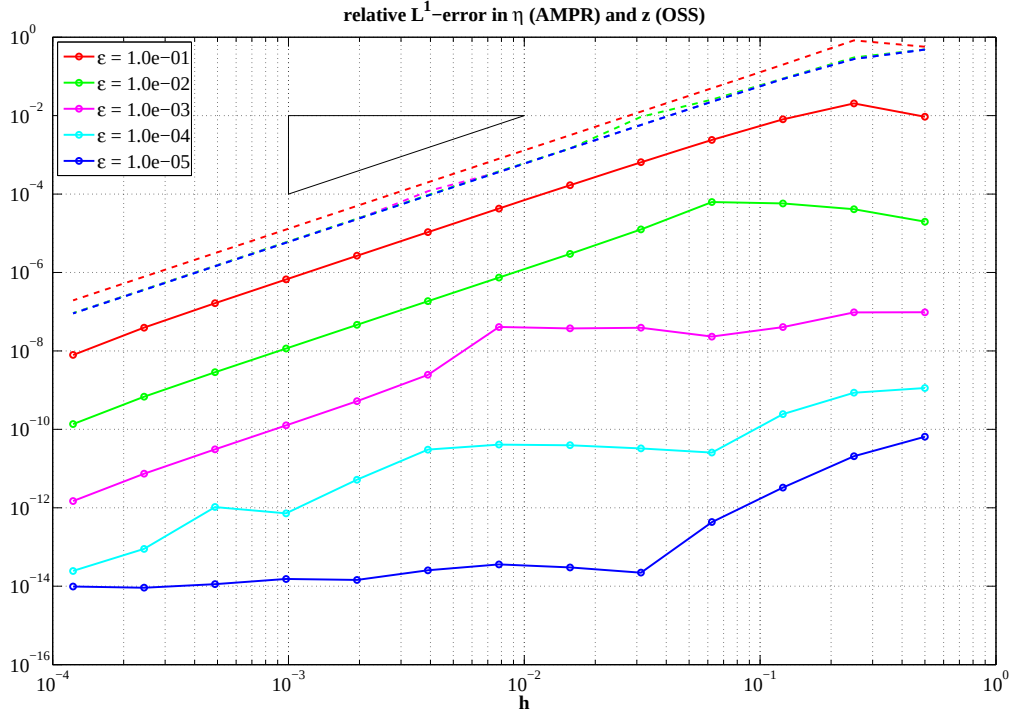


Fig. 3. Relative L^1 -error of the OSS for z (solid lines) and the “adiabatic mid-point rule” from [18] for η (dashed lines) for different values of ε . The function S is numerically approximated as discussed in [5].

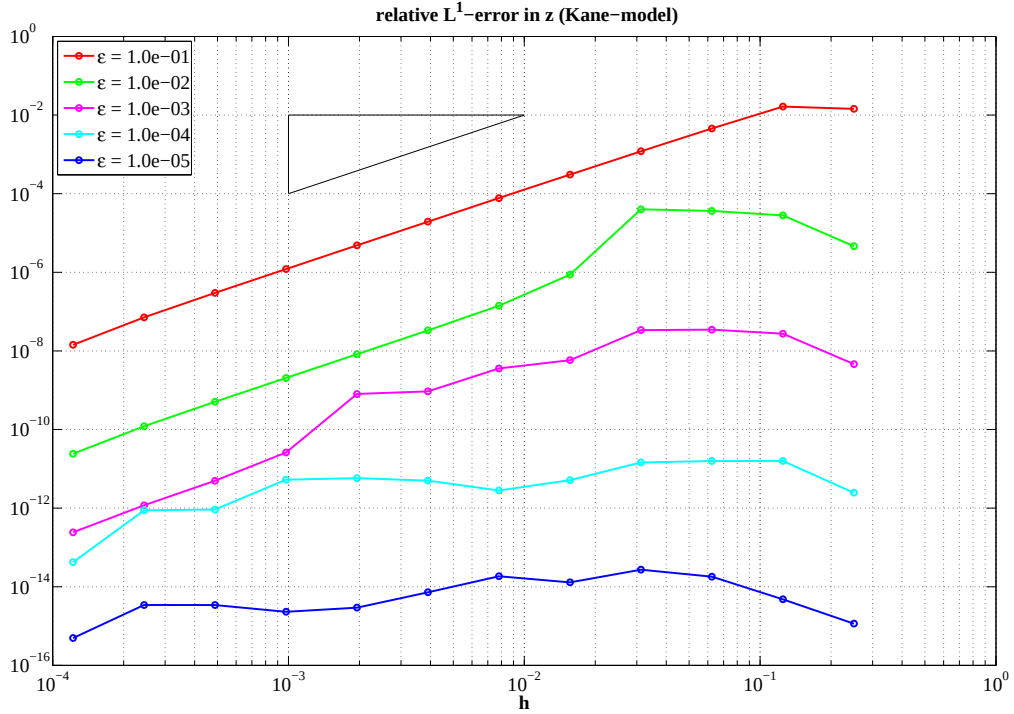


Fig. 4. Relative L^1 -error of the OSS for z related to the Kane model of Sec. 2.1. “Exact” evaluation of S via interpolation is used.

shall solve the IVP

$$\begin{aligned}\varepsilon^2 \psi''(x) + A(x) \psi(x) &= 0, & x \in I := [-1, 1], \\ \psi(a) &= \psi_0 \in \mathbb{C}^2, \\ \psi'(a) &= \psi_1 \in \mathbb{C}^2,\end{aligned}$$

with

$$A(x) := \begin{pmatrix} x+3 & \delta \\ \delta & 2x+3 \end{pmatrix}^2,$$

and $\delta > 0$ some fixed parameter. The diagonalization $A = U^* \Lambda U$ is given by

$$\begin{aligned}\Lambda(x) &= \begin{pmatrix} \frac{3}{2}x + 3 + \frac{1}{2}\sqrt{x^2 + 4\delta^2} & 0 \\ 0 & \frac{3}{2}x + 3 - \frac{1}{2}\sqrt{x^2 + 4\delta^2} \end{pmatrix}^2, \\ U(x) &= \begin{pmatrix} \cos \xi(x) & \sin \xi(x) \\ -\sin \xi(x) & \cos \xi(x) \end{pmatrix} \quad \text{with} \quad \xi(x) = \frac{\pi}{4} + \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{x}{2\delta}\right).\end{aligned}$$

Since A is positive definite on $[-1, 1]$, we transform (as for the $k \cdot p$ -model in Sec. 2.2)

$$v_1 := A^{\frac{1}{2}} \psi, \quad v_2 := \varepsilon \psi',$$

which yields the first order IVP for $v(x) = (v_1(x), v_2(x))^T \in \mathbb{C}^4$:

$$\begin{aligned}v' &= \frac{1}{\varepsilon} \begin{pmatrix} 0 & A^{\frac{1}{2}} \\ -A^{\frac{1}{2}} & 0 \end{pmatrix} v + \begin{pmatrix} A^{\frac{1}{2}'} A^{-\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} v, \\ v(a) &= \begin{pmatrix} A^{\frac{1}{2}}(a) \psi_0 \\ \varepsilon \psi_1 \end{pmatrix}.\end{aligned} \tag{62}$$

The first matrix of (62) (which we denote by $\tilde{L}$) has the decomposition $\tilde{L} = iQ^* LQ$ with⁶

$$Q(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} i & 1 \\ 1 & i \end{pmatrix} \otimes U(x), \quad L(x) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \otimes \Lambda(x)^{\frac{1}{2}}.$$

Thus, the equivalent first order IVP for $u = Qv$ reads

$$u'(x) = \frac{i}{\varepsilon} \begin{pmatrix} \Lambda^{\frac{1}{2}}(x) & 0 \\ 0 & -\Lambda^{\frac{1}{2}}(x) \end{pmatrix} u(x) + B(x) u(x), \tag{63}$$

$$u(a) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} i & 1 \\ 1 & i \end{pmatrix} \otimes U(a) \begin{pmatrix} A^{\frac{1}{2}}(a) \psi_0 \\ \varepsilon \psi_1 \end{pmatrix}, \tag{64}$$

with

$$B = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes (U'U^*) + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & i \\ -i & 1 \end{pmatrix} \otimes (UA^{\frac{1}{2}'} A^{-\frac{1}{2}} U^*).$$

In the numerical example we use $\delta = 1$. If δ gets smaller, the eigenvalues of $A(x=0)$ approach each other. This situation is a so called *avoided eigenvalue crossing* and needs a special numerical treatment. Both schemes, OSS and AMPR, yield poor results for small δ .

⁶Here $\otimes$ denotes the Kronecker (or tensor) product for matrices as defined in [7].

6. Appendix: The diagonalization matrix Q for the two-band $k \cdot p$ -model

For the two-band $k \cdot p$ -model we can explicitly compute the transformation matrix Q and the eigenvalues of $\tilde{L}$. The matrix $\tilde{L}$ is given by

$$\tilde{L} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \sqrt{E_1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{E_2} \\ -\sqrt{E_1} & 0 & 0 & ip \\ 0 & -\sqrt{E_2} & ip & 0 \end{pmatrix},$$

where we set $E_1 = E - V$ and $E_2 = E - V + E_g$. The characteristic polynomial χ reads

$$\chi(\tilde{\lambda}) = \tilde{\lambda}^4 + (p^2 + E_1 + E_2)\tilde{\lambda}^2 + E_1E_2.$$

Hence, the four (imaginary) eigenvalues of $\tilde{L}$ are

$$\tilde{\lambda} = \pm \frac{i}{\sqrt{2}} \sqrt{p^2 + E_1 + E_2 \pm \sqrt{(p^2 + E_1 + E_2)^2 - 4E_1E_2}}.$$

An eigenvector corresponding to the eigenvalue $\tilde{\lambda}$ is

$$v_{\tilde{\lambda}} = \left(-\frac{i\sqrt{E_1}pE_2}{\tilde{\lambda}^2(\tilde{\lambda}^2 + p^2 + E_1)}, \frac{\sqrt{E_2}}{\tilde{\lambda}}, -\frac{ipE_2}{\tilde{\lambda}(\tilde{\lambda}^2 + p^2 + E_1)}, 1 \right)^T.$$

Since $\tilde{\lambda}$ is a root of χ we get

$$\tilde{\lambda}^2(\tilde{\lambda}^2 + p^2 + E_1) = -E_2(\tilde{\lambda}^2 + E_1),$$

which yields

$$v_{\tilde{\lambda}} = \left(\frac{ip\sqrt{E_1}}{\tilde{\lambda}^2 + E_1}, \frac{\sqrt{E_2}}{\tilde{\lambda}}, \frac{ip\tilde{\lambda}}{\tilde{\lambda}^2 + E_1}, 1 \right)^T.$$

Let $i\lambda_1, \dots, i\lambda_4$ be the four pairwise different eigenvalues of $\tilde{L}$. Hence it is

$$\tilde{L} = iQ^*LQ,$$

with $L = \text{diag}(\lambda_1, \dots, \lambda_4)$ and

$$Q = \left(\frac{v_1}{\|v_1\|}, \dots, \frac{v_4}{\|v_4\|} \right)^*,$$

with corresponding eigenvectors $v_1, \dots, v_4$.

Acknowledgment. The authors were supported by the FWF (Wissenschaftskolleg “Differentialgleichungen” and project I395-N16).

References

- [1] Arnold A. Mathematical properties of quantum evolution equations // In: Quantum transport — modelling, analysis and asymptotics, Lecture Notes in Mathematics, 1946, Allaire G., Arnold A., Degond P., Hou Th.Y. — Berlin: Springer, 2008.
- [2] Arnold A., Ben Abdallah N., Negulescu C. WKB-based schemes for the oscillatory 1D Schrödinger equation in the semi-classical limit // SIAM J. Numer. Anal. — 2011. — V. 49. — P. 1436–1460.
- [3] Ben Abdallah N., Kefi-Ferhane J. Mathematical analysis of the two-band Schrödinger model // Math. Meth. Appl. Sci. — 2008. — V. 31. — P. 1131–1151.
- [4] Ben Abdallah N., Pinaud O. Multiscale simulation of transport in an open quantum system: Resonances and WKB interpolation // J. Comput. Phys. — 2006. — V. 213. — P. 288–310.
- [5] Geier J. Efficient integrators for linear highly oscillatory ODEs based on asymptotic expansions // PhD thesis, TU Wien, 2011.

- [6] Hairer E., Lubich C., Wanner G. Geometric numerical integration: Structure-preserving algorithms for ordinary differential equations, 2nd Ed. — Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006.
- [7] Horn R.A., Johnson C.R. Topics in matrix analysis. — Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1991.
- [8] Ihlenburg F., Babuška I. Finite element solution of the Helmholtz equation with high wave number. II. The h - p version of the FEM // SIAM J. Numer. Anal. — 1997. — V. 34. — P. 315–358.
- [9] Iserles A. On the global error of discretization methods for highly-oscillatory ordinary differential equations // BIT. — 2002. — V. 42. — P. 561–599.
- [10] Iserles A., Noersett S.P., Olver S. Highly oscillatory quadrature: The story so far // In: Bermudez de Castro A. (ed.), Proceeding of ENuMath, Santiago de Compostella. — Springer Verlag, 2006. — P. 97–118.
- [11] Jahnke T., Lubich C. Numerical integrators for quantum dynamics close to the adiabatic limit // Numer. Math. — 2003. — V. 94. — P. 289–314.
- [12] Kefi J. Analyse mathématique et numérique de modèles quantiques pour les semiconducteurs // PhD thesis, Université Toulouse III, 2003.
- [13] Kane E.O. Energy band structure in p-type germanium and silicon // J. Phys. Chem. Solids. — 1956. — V. 1. — P. 82–99.
- [14] Kane E.O. Band structure of indium antimonide // J. Phys. Chem. Solids. — 1957. — V. 1. — P. 249–261.
- [15] Kane E.O. Energy Band Theory // In: Paul W. (ed.), Handbook on Semiconductors 1. — Amsterdam, New York, Oxford: North-Holland, 1982. — P. 193–217.
- [16] Kansy K. Elementare Fehlerdarstellung für Ableitungen bei der Hermite-Interpolation // Numer. Math. — 1973. — V. 21. — P. 350–354.
- [17] Klindworth D. Discrete transparent boundary conditions for multiband effective mass approximations // Diploma thesis, TU Berlin, 2009.
http://www.math.tu-berlin.de/~ehrhhardt/papers/diplom_dklindworth.pdf
- [18] Lorenz K., Jahnke T., Lubich C. Adiabatic integrators for highly oscillatory second-order linear differential equations with time-varying eigendecomposition // BIT. — 2005. — V. 45. — P. 91–115.
- [19] Luttinger J.M., Kohn W. Motion of electrons and holes in perturbed periodic fields // Physical Review. — 1955. — V. 94. — P. 869–883.
- [20] Magno R., Bracker A.S., Bennett B.R., Nosh B.Z., Whitman L.J. Barrier roughness effects in resonant interband tunnel diodes // J. Appl. Phys. — 2001. — V. 90. — P. 6177–6181.
- [21] Olver S. Moment-free numerical integration of highly oscillatory functions // IMA J. Numer. Anal. — 2006. — V. 26. — P. 213–227.
- [22] Stoer J., Bulirsch R. Introduction to numerical analysis. — New York: Springer-Verlag, 1993.

COULOMB EFFECTS ON THE SPIN POLARIZATION OF QUANTUM RINGS

A. Manolescu¹, C. Daday^{1,2}, V. Gudmundsson²

¹School of Science and Engineering, Reykjavik University, Reykjavik, Iceland

²Science Institute, University of Iceland, Reykjavik, Iceland

manoles@ru.is

PACS 71.70.Ej, 73.21.Hb,

We consider electrons in a circular nanoring of zero width, in magnetic field, and with Rashba spin-orbit interaction. We include the Coulomb interaction in the "exact diagonalization" manner. The Coulomb interaction has strong effects on the spin polarization which may be totally different than for noninteracting electrons. Our current results include up to four electrons, but this number can easily be increased.

Keywords: quantum ring, spin-orbit interaction, Coulomb interaction.

1. Introduction

The spin-orbit interaction (SOI) of electrons in semiconductor nanostructures is in the center of the research in spintronics. This interaction mediates the influence of electric fields on the spin orientation of electrons, and thus the conversion of electric currents into spin polarization. Two well-known models of SOI are usually considered, one produced by the two-dimensional confinement of the electrons or Rashba [1] and another one due to the inversion asymmetry of the bulk crystal structure or Dresselhaus [2]. The strength of the Rashba SOI, α , may be modified with external electric fields created by external electrodes or gates, which is the main idea of the Datta-Das transistor [3], whereas the strength of the Dresselhaus SOI, β , is fixed by the crystal structure and by the thickness of the quasi two-dimensional electron system [4, 5]. In addition, in the presence of a magnetic field, an important effect on the electron spin is played by the Zeeman interaction which is determined by the effective g -factor, g^* , which depends on the material energy-band structure, being very small in GaAs but more than 100 times larger in InSb. Initial suggestions for spin-operated electronic devices were based on the Zeeman effect, but later this was deemed impractical because in general it is more desirable to achieve spin manipulation via an electric field than a magnetic field [6].

These three parameters, α , β , and g^* , determine together the spin polarization of electrons in quite a complicated way. Spin states and spin currents have been intensively studied on ring models [7–12]. Most works, however, do not include Coulomb interaction, or if they do, they are restricted to the simplest case of exactly two electrons like Refs. [11, 12]. Our model can treat a larger number of electrons, in principle limited only by the computational restrictions. In this paper we include up to four electrons.

If neither the Rashba nor the Dresselhaus coupling strength are negligible, then there will be a charge inhomogeneity on the ring. The density will have two maxima at angles $\frac{3\pi}{4}$ and $\frac{7\pi}{4}$ [10]. However, in our paper we consider only the Rashba SOI in combination with the Zeeman effect and the Coulomb repulsion. We use a discrete model of a 1D quantum ring. We describe the Coulomb effects completely using the method of exact diagonalization, also known as configuration interaction.

2. Ring model

We consider a one-dimensional circular quantum ring of radius R in a magnetic field B perpendicular to the plane of the ring described by the vector potential $\mathbf{A} = B/2(-y, x, 0)$. The general Hamiltonian of one electron with spin-orbit interaction is,

$$H = H_O + H_Z + H_{SO} , \quad (1)$$

where $H_O = \mathbf{p}^2/2m^*$ is the orbital Hamiltonian, with $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla + e\mathbf{A}$ and m^* the effective mass of the electron in the semiconductor material, $H_Z = (1/2)g^*\mu_B B\sigma_z$ is the Zeeman Hamiltonian, g^* being the (material specific) effective g -factor. $H_{SO} = (\alpha/\hbar)(\sigma_x p_y - \sigma_y p_x)$ is the Rashba spin-orbit Hamiltonian, with α the SOI coupling parameter and $\sigma_{x,y,z}$ being the Pauli matrices.

We will use a discrete representation of the Hamiltonian, by defining N_φ sites around the ring. All sites have the same radial coordinate R . The angular coordinates are $\varphi_j = (j-1)\delta\varphi$, where $j = 1, 2, \dots, N_\varphi$ and $\delta\varphi = 2\pi/N_\varphi$ is the angle between consecutive sites with the same radius. After a standard (symmetrized) discretization of the first and second angular and radial derivatives on this grid¹, we obtain the Hamiltonian in the position representation where the Hilbert space is spanned by the ket-vectors $|j\sigma\rangle$, where the integer j corresponds to the angular coordinate and $\sigma = \pm 1$ denotes the spin projection in the z direction. Such a discrete Hamiltonian has been often used in the recent literature [8, 9, 14].

In the basis $\{|j\sigma\rangle\}$ the matrix elements of the orbital Hamiltonian are obtained as follows:

$$\langle j\sigma | H_O | j'\sigma' \rangle = T\delta_{\sigma\sigma'} \left[\left(t_\varphi + \frac{1}{32}t_B^2 \right) \delta_{jj'} - \left(t_\varphi + t_B \frac{i}{4\delta\varphi} \right) \delta_{jj'+1} \right] + h.c. . \quad (2)$$

We denoted $T = \hbar^2/(2m^*R^2)$ which we will use as energy unit. We will also consider R as length unit. We obtain the angular hopping energy, $t_\varphi = 1/\delta\varphi^2$ (in units of T), and $t_B = \hbar eB/(m^*T)$ the magnetic cyclotron energy. As usual $h.c.$ denotes the Hermitian conjugation of the previous terms.

The matrix elements of the Zeeman Hamiltonian are simply diagonal in the spatial coordinates,

$$\langle j\sigma | H_Z | j'\sigma' \rangle = \frac{1}{2}Tt_B\gamma\sigma\delta_{jj'} , \quad (3)$$

where $\gamma = g^*m^*/(2m_e)$ is the ratio between the Zeeman gap and the cyclotron energy, m_e being the free electron mass.

For the spin-orbit Hamiltonian we obtain:

$$\langle j\sigma | H_{SO} | j'\sigma' \rangle = \frac{1}{4}Tt_\alpha \left\{ \frac{t_B}{2} [\sigma_r(\varphi_j)]_{\sigma\sigma'} \delta_{jj'} + it_\varphi^{1/2} [\sigma_r(\varphi_j) + \sigma_r(\varphi_{j+1})]_{\sigma\sigma'} \delta_{jj'+1} \right\} + h.c. \quad (4)$$

where $t_\alpha = \alpha/(RT)$ is the spin-orbit relative energy, while $\sigma_r(\varphi) = \sigma_x \cos \varphi + \sigma_y \sin \varphi$ and $\sigma_\varphi(\varphi) = -\sigma_x \sin \varphi + \sigma_y \cos \varphi$ are the radial and angular Pauli matrices, respectively.

The single particle states corresponding to the Hamiltonian (1), $H\psi_a = \epsilon_a\psi_a$, are calculated as eigenvalues and eigenvectors of the matrices (2)–(4). The eigenvectors are in fact spinors, meaning that the wave function of a quantum state a at any lattice site has the form

¹The first and second derivatives of any generic function $f(x)$, are approximated as $f'(x) \approx [f(x+h) - f(x-h)]/2h$ and $f''(x) \approx [f(x+h) + f(x-h) - 2f(x)]/h^2$, respectively, where h is considered sufficiently small.

$\psi_a(\varphi_j) = \sum_{\sigma} \Psi_{a,\sigma}(j)|\sigma\rangle$, where $\Psi_{a,\sigma}(j)$ are c -numbers. Using now the single-particle states $\{\psi_a\}$ as a basis we write the many-body Hamiltonian in the second quantization as

$$\mathcal{H} = \sum_a \epsilon_a c_a^\dagger c_a + \frac{1}{2} \sum_{abcd} V_{abcd} c_a^\dagger c_b^\dagger c_d c_c, \quad (5)$$

where $c_a^\dagger$ and c_a are the creation and annihilation operators on the single-particle state a . The matrix elements of the Coulomb potential $V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = e^2/(\kappa|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$, κ being the dielectric constant of the material, are in general given by

$$V_{abcd} = \langle \psi_a(\mathbf{r}) \psi_b(\mathbf{r}') | \mathbf{V}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') | \psi_c(\mathbf{r}) \psi_d(\mathbf{r}') \rangle. \quad (6)$$

In the present discrete model the double scalar product is in fact a double summation over all lattice sites and spin labels

$$V_{abcd} = T t_C \sum_{j\sigma, j'\sigma'} \Psi_{a,\sigma}^*(j) \Psi_{b,\sigma'}^*(j') \frac{R}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|} \Psi_{c,\sigma}(j) \Psi_{d,\sigma'}(j'). \quad (7)$$

The new energy parameter introduced by the Coulomb repulsion is $t_C = e^2/(\kappa RT)$. In the above summation over the sites the contact terms ($j = j'$) are avoided, their contribution vanishing in the continuous limit.

The many-body states are found by solving the eigenvalue problem for the Hamiltonian (5), $\mathcal{H}\Phi_\mu = E_\mu\Phi_\mu$. We do that by using the Hamiltonian matrix in the noninteracting many-body basis (Slater determinants), $\{|\alpha\rangle = |i_1^\alpha, i_2^\alpha, \dots, i_K^\alpha\rangle\}$, where $i_a^\alpha = 0, 1$ is the occupation number of the single-particle state ψ_a and K is the number of single-particle states considered. The occupation numbers are listed in the increasing energy order, so ϵ_K is the highest energy of the single-particle states included the many-body basis. For any $|\alpha\rangle$ we have $\sum_a i_a^\alpha = N$, which is the number of electrons in the ring. It is straightforward to derive the matrix elements $\mathcal{H}_{\alpha\alpha'}$ using the action of the creation and annihilation operators on the many-body basis. This procedure is known as “exact diagonalization” or “configuration interaction”. It does not rely on any mean field description of the Coulomb effects (like Hartree, Hartree-Fock, etc.), and it can be made convergent with K for a sufficiently small number of electrons, and a sufficiently small ratio of Coulomb to confinement energies, t_C .

To be able to carry the numerical calculations in a reasonable time we consider a small ring of radius $R = 50$ nm containing $N \leq 4$ electrons. The discretization is done in 100 angular points (sites). Common semiconductor materials used in the experimental spintronics are: InAs with $m^* = 0.023m_e$, $g^* = -14.9$, $\kappa = 14.6$, and estimated (or possible) values for the Rashba SOI $\alpha \approx 20$ meVnm; InSb with $m^* = 0.014m_e$, $g^* = -51.6$, $\kappa = 17.9$, and $\alpha \approx 50$ meVnm [4, 5]. The relative energies which we defined are: for InAs $t_\alpha = 0.60$, $t_C = 2.9$, $\gamma = -0.17$; for InSb $t_\alpha = 0.92$, $t_C = 1.5$, $\gamma = -0.36$. In our calculations we have considered material parameters somewhere in between these two sets, $\gamma = -0.2$ and $t_C = 2$. Since in general the SOI coupling constant may be tunable we have considered it variable, such that $0 \leq t_\alpha \leq 2$,

3. Results

3.1. Single-particle states

The single-electron eigenstates of the one-dimensional ring are analytically known. The Hamiltonian commutes with the total angular momentum $J_z = L_z + S_z$ and in the continuous limit ($N_\varphi \rightarrow \infty$) the eigenvectors are (see for example [10])

$$|\psi_a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{il\varphi} \begin{pmatrix} c_{l\sigma} \\ -\sigma c_{l,-\sigma} e^{i\varphi} \end{pmatrix}, \quad (8)$$

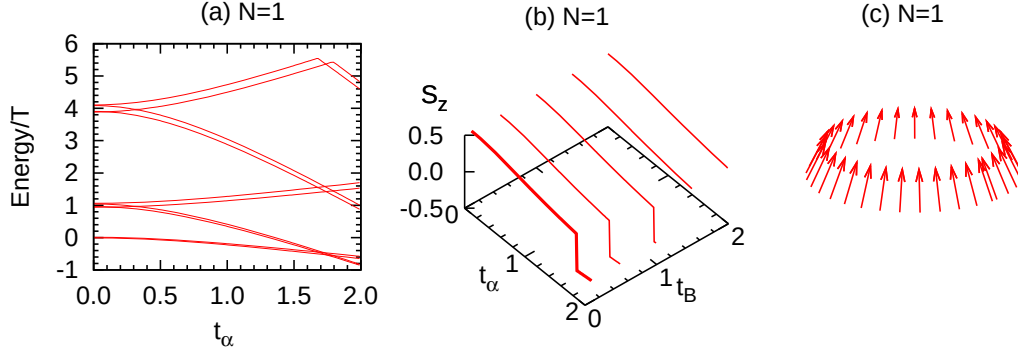


Fig. 1. (a) The lowest 10 energies of the single particle states vs. the SOI strength t_α . The magnetic energy is small, $t_B = 0.1$, such that the spin splitting is small. The spin splitting of the ground state is only barely visible. (b) The expected value of the spin projection along the z direction S_z , in units of $\hbar$, in the ground state, vs. t_α , for $t_B = 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$. The thicker line corresponds to the energy spectrum shown in (a). (c) The spin orientation around the ring in the ground state, for $t_\alpha = 0.5$ and $t_B = 0.1$. The angle with the z axis is about 27° .

where $l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ is the orbital quantum number, and we have used the notations $c_{l,+1} = \cos(\theta_l/2)$, $c_{l,-1} = \sin(\theta_l/2)$. The angle θ_l is defined as

$$\theta_l = \tan^{-1} \left(t_\alpha \frac{4l + 2 + t_B}{4l + 2 + t_B - 2\gamma t_B} \right), \quad (9)$$

which is the angle between the direction of the spin and the z axis. We see that for zero magnetic field ($t_B = 0$), or for zero g-factor ($\gamma = 0$), this angle is independent on the state. Obviously, in the absence of the SOI ($t_\alpha = 0$), $\theta_l = 0$ or π , i. e. the spin is parallel or antiparallel with the z axis. The energy spectrum corresponding to the eigenfunctions (8) is

$$\epsilon_\alpha = \left(l + \frac{1}{2} + \frac{1}{4}t_B - \frac{\sigma}{2\cos\theta_l} \right)^2 - \frac{1}{4}(\tan\theta_l)^2 + \sigma \frac{\gamma t_B}{2\cos\theta_l}. \quad (10)$$

In Fig. 1 we show the energies of the single particle states obtained with the discrete model with 100 sites, in the interval of SOI strength $0 < t_\alpha < 2$ (units of T). The magnetic energy is $t_B = 0.1$ (units of T), which corresponds to a magnetic field strength of 0.013 Tesla. In this case the spin splitting is small, as seen in Fig. 1(a). The states are (doubly) spin-degenerate in zero magnetic field (Kramers degeneracy) for any $t_\alpha \neq 0$, but for $t_\alpha = 0$ only the ground state is doubly degenerate, the other states being degenerate four times. Not all intersections of the energy lines shown in Fig. 1(a) are real intersections. States with the same total angular momentum in reality repel each other and lead to avoiding crossings, but for the parameters used in this work this effect is not visible. (See for example Ref. [12].) Due to the SOI the energy of the states with S_z parallel to the effective magnetic field produced by the orbital motion decreases with increasing t_α , i. e. the states with $\sigma = +1$ and $l \geq 0$, or $\sigma = -1$ and $l < 0$. For the other states, with $\sigma = -1$ and $l \geq 0$, or $\sigma = +1$ and $l < 0$, the energy increases. In Fig. 1(b) we show the total spin in the ground state for several strengths of the SOI and magnetic field where a transition from spin-up to spin-down can be seen at strong SOI. The thicker line is calculated for the energies shown in Fig. 1(a), with $t_B = 0.1$ and a spin transition at $t_\alpha \approx 1.7$. The interval $0 < t_B < 2$ corresponds to $0 < B < 0.26$ Tesla. In Fig. 1(c) one can see the spin orientation in

the ground state for $t_B = 0.1$ and $t_\alpha = 0.5$. Since the magnetic field is small this angle is in this case close to $\tan^{-1} t_\alpha = 27^\circ$, according to Eq. (9). So we see that the results obtained with the discretized ring coincide with those corresponding to the continuous ring, given for example in Ref. [10].

3.2. Many-particle states

We will discuss now the results obtained for more electrons. In Fig. 2 we compare the energy spectra for the first 10 states vs. the magnetic energy for $N = 2, 3$, and 4 electrons, without and with Coulomb interaction. Since the Coulomb interaction is invariant at spatial rotations and independent on spin the total angular momentum is still a good quantum number. In other words the Coulomb term mixes many-body states with the same *total* J_z , and thus possibly with different spins. The spectra shown look different from the single-particle case, more or less like "spaghetti", but they are not very different with or without interaction. Most of the low-energy states decrease with increasing t_α because they are built on single-particle states with S_z along the effective magnetic field. There are two main effects of the interaction: One is the shift all energies to higher values, due to the net Coulomb charging. The other effect is that different states have different energy dispersion with t_α and so the level intersections or level repulsion may occur totally differently than in the absence of the Coulomb interaction. Consequently the spin states and the spin transitions may be totally different.

In Fig. 3 we show the total spin projected along the z direction, in the ground state, for several values of the magnetic energy. Because of the spin degeneracy, the results at zero magnetic field are not shown, but for the states shown they are very similar to those at $t_B = 0.01$. As before the thicker lines are calculated with the same magnetic energy used for the energy spectra, here $t_B = 0.5$. At this magnetic energy, the ground state for two electrons is close to a singlet type, or a spin compensated state, both with and without interaction, with $0 \leq S_z \leq 0.08$, as long as $t_\alpha < 1.55$, Fig. 3(a) and (b). Around this SOI strength, an intersection of the ground state with another state occurs in both cases. For the noninteracting case the new ground state is still of a singlet type, whereas for the interacting case it is mixed with a triplet state such that $S_z = 0.55$. At a lower magnetic energy, like $t_B = 0.01$, the ground state in the interacting case becomes again singlet at $t_B = 1.86$. At higher magnetic energies the ground state becomes triplet at zero or low SOI first in the interacting case (for example at $t_B = 1$), and then also for the noninteracting case (for example at $t_B = 1.5$).

More transitions can be seen for $N = 3$, for the interacting vs. the noninteracting case. For example at $t_B = 0.5$ in both cases the total spin is 0.5 at zero or low SOI strength, but at $t_\alpha \approx 0.3$ S_z becomes almost 1.5 with interaction, but almost -0.5 without interaction, as seen in Fig. 3(c) and (d). For $N = 4$ and $t_B = 0.5$ again a spin compensated state is preferred by the noninteracting system in the ground state for any SOI strength shown, whereas the interacting system has a configuration with $S_z \approx 1$ at zero and low SOI strength (three spins up and one down), as shown in Fig. 3(e) and (f). All these results are consequences of the mixing of different spin states with the same total angular momentum due to the Coulomb interaction. Examples with two electrons are also published in Refs. [11, 12].

Finally in Fig. 4 we compare the total spin for $N = 3$ and $N = 4$ electrons with and without Coulomb interaction, for equal SOI and magnetic energies, $t_\alpha = t_B = 0.5$. For $N = 3$, as described above, the projection of the total spin in the z direction is close to -0.5 (actually $S_z = -0.42$), but for the interacting state is close to 1.5 (actually $S_z = 1.39$). Obviously the quantized half-integer values are mentioned here only as reference values which have a meaning only in the absence of the SOI. In the next example, for $N = 4$ we compare an almost spin compensated state in the absence of the Coulomb interaction, $S_z = 0.01$, with a spin polarized

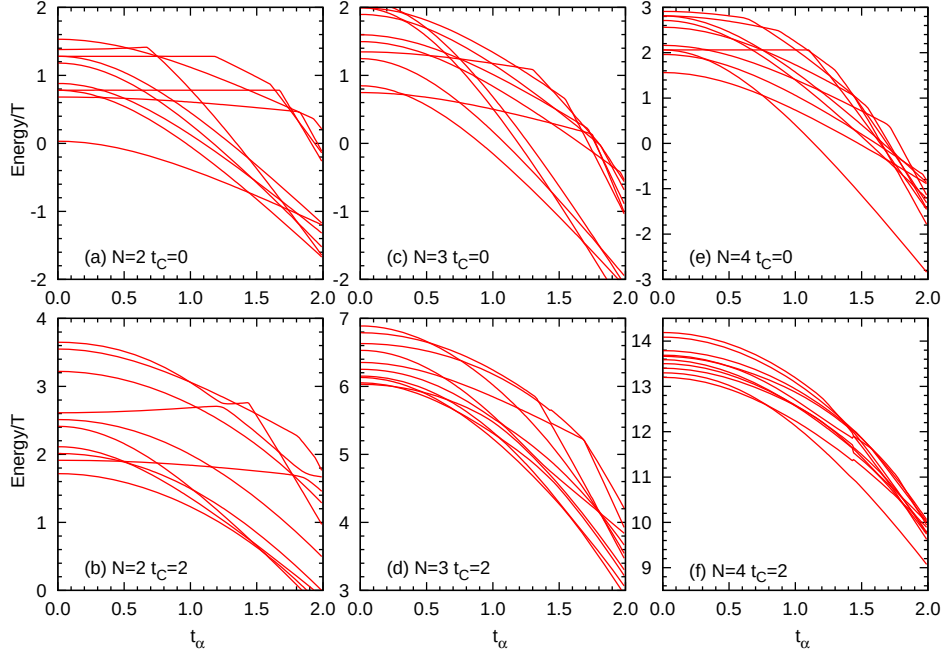


Fig. 2. Energy spectra of the lowest 10 states for $N = 2, 3$, and 4 electrons without Coulomb interaction, $t_C = 0$ in panels (a),(c),(e), and with Coulomb interaction, $t_C = 2$, in panels (b),(d),(f). The magnetic energy is $t_B = 0.5$. The variation of the energy with the SOI strength increases with the number of electrons and so the scale on the energy axes has been enlarged with N .

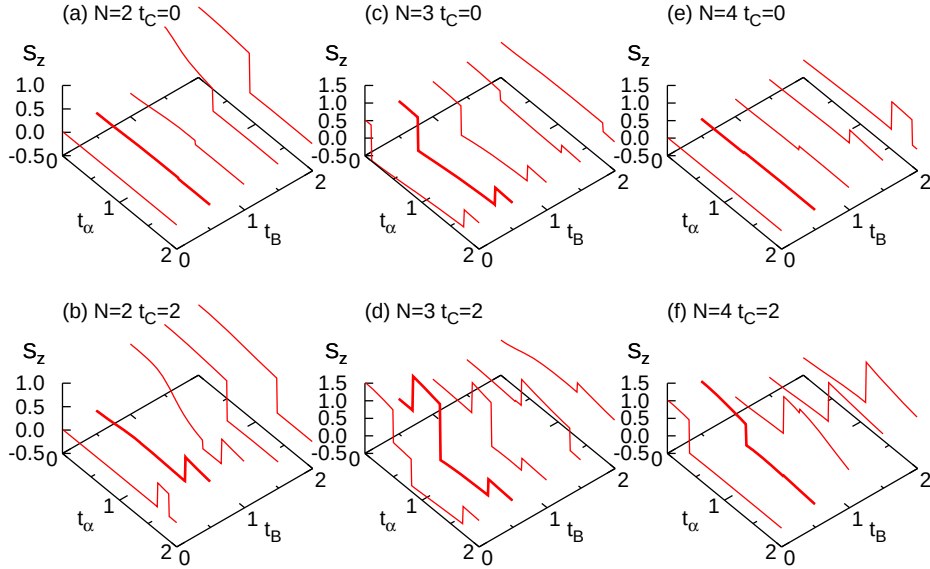


Fig. 3. Total spin of the many body states with $N = 2, 3, 4$ electrons, without interaction, i. e. $t_C = 0$ in panels (a),(c),(e), and with interaction, with $t_C = 2$, in panels (b),(d),(f), in the ground state, for magnetic energies $t_B = 0.01, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$. The thicker lines are for the same magnetic field as the energy spectra shown in Fig. 2.

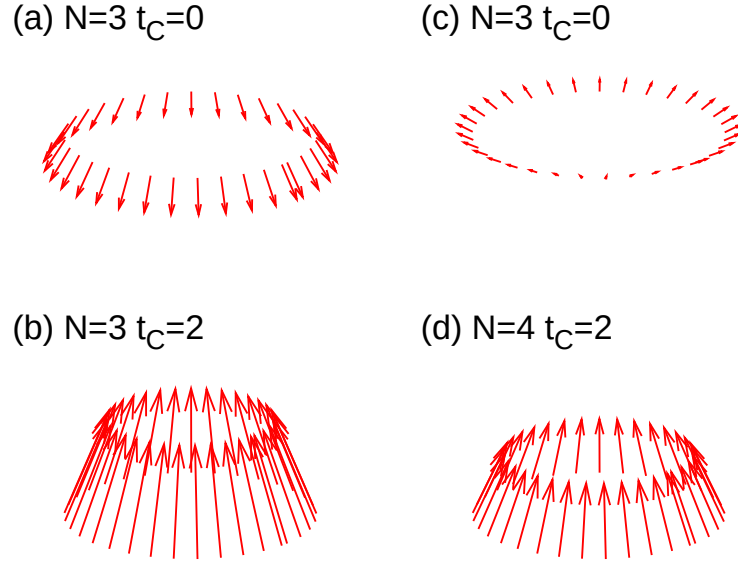


Fig. 4. The total spin orientation for $N = 3$ and $N = 4$ electrons, without Coulomb interaction, $t_C = 0$, and with Coulomb interaction, $t_C = 2$, in the ground state. The SOI energy is $t_\alpha = 0.5$ and magnetic energy is $t_B = 0.5$, like in Fig. 2.

state in the presence of the Coulomb interaction with $S_z = 0.91$. The excited states (not shown) may have totally different spin magnitude and orientations. In principle the direction of the total spin, which for $N = 1$ is given by the angle θ_l , is also determined by a mixing of states in the presence of the interaction. At low magnetic fields this angle is only slightly dependent on the state for the single particle states, but this variation may become much larger for the many-body states.

4. Conclusions

We calculated the many body states of a one-dimensional ring with $N \leq 4$, electrons with Rashba spin-orbit and with Coulomb interactions, in the presence of a magnetic field perpendicular to the surface of the ring. The Coulomb effects are fully included in the calculation via the "exact diagonalization" method. We used material parameters comparable to InAs and InSb materials. We observed strong (even dramatic) effects of the Coulomb interaction on the spin polarization both in the ground state and in the excited states which are illustrated with few selected examples.

Acknowledgments

This material was presented at the workshop Mathematical Challenges of Quantum Transport in Nano-Optoelectronic Systems, WIAS, Berlin, February 4-5, 2011 (OptoTrans2011). We wish to thank again to the organizers for this opportunity. We are also thankful to Catalina

Marinescu, Marian Niță, and Sigurdur Erlingsson for valuable discussions. This research was supported by the Icelandic Research Fund.

References

- [1] Bychkov Y. A., Rashba E. I. Oscillatory effects and the magnetic susceptibility of carriers in inversion layers // *J. Phys. C: Solid State Phys.* — 1984. — V. 17. — P. 60396045.
- [2] Dresselhaus G. Spin-orbit coupling effects in zinc blende structures // *Phys. Rev., II. Ser.* — 1955. — V. 100. — P. 580–586.
- [3] Datta S., Das B. Electronic analog of the electro-optic modulator // *Appl. Phys. Lett.* — 1990. — V. 56. — P. 665.
- [4] Winkler R. Spin orbit coupling effects in two-dimensional electron and hole systems. — Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 2003.
- [5] Ihn T. Semiconductor nanostructures. Quantum states and electronic transport. — Oxford University Press, 2010.
- [6] Rashba E. I. Spin-orbit coupling and spin transport // *arXiv cond-mat*, Vol. 0507007v2:5, 2005.
- [7] Molnar B., Peeters F. M., Vasilopoulos P. Spin-dependent (magneto)transport through a ring due to spin-orbit interaction // *Phys. Rev. B.* — 2004. — V. 69. — 155335.
- [8] Splettstoesser J., Governale M., Zülicke U. Persistent current in ballistic mesoscopic rings with Rashba spin-orbit coupling // *Phys. Rev. B.* — 2003. — V. 68. — 165341.
- [9] Souma S., Nikolić B. K. Modulating unpolarized current in quantum spintronics: Visibility of spin-interference effects in multichannel Aharonov-Casher mesoscopic rings // *Phys. Rev. B.* — 2004. — V. 70. — 195346.
- [10] Sheng J. S., Chang K. Spin states and persistent currents in mesoscopic rings: Spin-orbit interactions // *Phys. Rev. B.* — 2006. — V. 74. — 235315.
- [11] Liu Y., Cheng F., Li X. J., Peeters F. M., Chang K. Tuning of the two electron states in quantum rings through the spin-orbit interaction // *Phys. Rev. B.* — 2010. — V. 82. — 045312.
- [12] Nowak M. P., Szafran B. Spin-orbit coupling effects in two-dimensional circular quantum rings: Elliptical deformation of confined electron density // *Phys. Rev. B.* — 2009. — V. 80. — 195319.
- [13] Schliemann J., Carlos Egués J., Loss D. Nonballistic spin-field-effect transistor // *Phys. Rev. Lett.* — 2003. — V. 90. — 146801.
- [14] Meijer F. E., Morpurgo A. F., Klapwijk T. M. One-dimensional ring in the presence of Rashba spin-orbit interaction: Derivation of the correct Hamiltonian // *Phys. Rev. B.* — 2002. — V. 66. — 033107.

UDC 539.3

MODELING MICROSTRUCTURAL STRESSES IN POLYMER-SILICATE NANOCOMPOSITE WITH THE INFLUENCE OF SPHERULITIC STRUCTURES

A. S. Korlyakov¹

¹Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russia

korlaykov@icmm.ru

PACS 46.25.Cc, 68.35.Rh

Polymer nanocomposites based on polyolefins and layered clay minerals (smectites) are multi-layered structure. Even unfilled polyolefins (polyethylene, polypropylene, etc.) are structurally heterogeneous environment consisting of amorphous and crystalline phases. Adding filler further complicates the structure of the material. The results of computer simulation of interaction of silicate inclusions, crystalline supermolecular formations in the matrix (spherulites) and its amorphous part. Composite is modeled as a square periodicity cell with inclusion and spherulites. Inclusion was a pack of silica plates separated by thin layers of polymer. Spherulite modeled as “snowflakes” of crystallized lamellae (band areas with an ordered arrangement of polymer molecules). Problem was solved by finite element method in nonlinear-elastic formulation (plane strain).

Keywords: microstructural stresses, polymer-silicate nanocomposite, spherulitic structure.

1. Introduction

Currently, nanocomposites based on polyolefins and layered clay minerals (smectites) are becoming more common in various industries. In the past decade [1,2] around the world has seen rapid growth in the number of publications and patents relating to the process of their construction and study of the mechanical properties of a huge increase in the funding of basic and applied research on this issue. For such systems, managed to achieve a substantial increase in elastic modulus, strength, fire resistance, resistance to thermal warpage, improved barrier properties with respect to the diffusing substance. However, despite the obvious achievements, analysis of the known publications shows that this branch of materials science from the standpoint of understanding and explanation of accumulated factual material developed more clearly not enough. Therefore, the task of theoretical study of the formation of the mechanical properties of nanocomposite systems based on the features of their internal structure, is important and relevant.

Polymer nanocomposites based on polyolefins and layered clay minerals (smectites) are multi-layered structure. Even unfilled polyolefins (polyethylene, polypropylene, etc.) are structurally heterogeneous environment consisting of amorphous and crystalline phases. Adding filler further complicates the structure of the material.

2. Structure of nanocomposites

The structure of these systems is a mixture of many thin silicate plates with thickness of about 1 nm and lateral dimension of 30 nm to several microns, placed in a polyolefin matrix [3]. Filler particles can form individual crystallites (taktoid) from several (several tens) of

parallel plates or placed on the volume of material randomly. In the first case, called intercalated nanocomposites, in the second - exfoliated (Fig. 1).

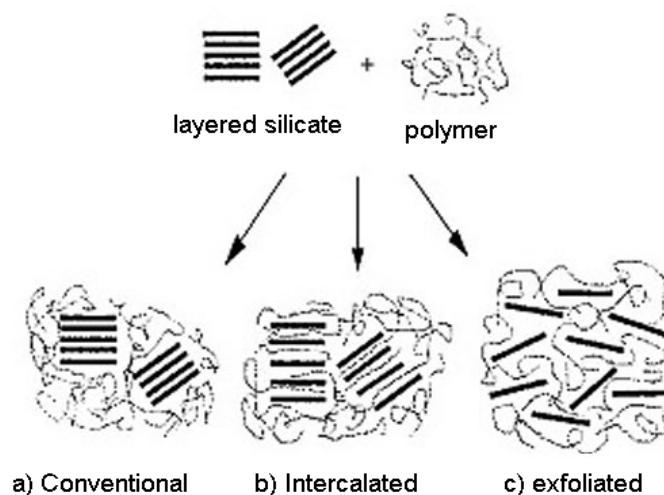


Fig. 1. Schematic representation of the dispersion models layered silicate in polymer matrix: (a) conventional, (b) intercalated nanocomposite, (c) exfoliated nanocomposite

Structural heterogeneity of these systems is not limited to the presence of nanofillers. Matrix itself may also contain a variety of supramolecular structures, in particular the spherulites.

Spherulites - the most common type of morphological formations for crystallize out of melt semi-crystalline polymers.

Spherulite size depends on the supercooling during crystallization. Spherulites have a scale of 0.1 - 1000 microns. For polyethylene in the usual conditions of crystallization of the diameter of the spherulite reaches approximately 100 microns. Spherulites - polycrystalline formations consisting of lamels arranged in a "snowflake". Lamella in the spherulites - a relatively large thin plates (polietilen) separated by amorphous layers. Lamella growing from a common core in the center of the spherulite and embedded in a matrix of amorphous material [4].

3. Model of the mechanical behavior of nanocomposites

Problem was solved for plane-strain state of the finite element method [5–7]. Taktoid consisted of ten elastic parallel plates of thickness 1 nm and a length of 80 nm. The distance between the plates in the unloaded state was 1 nm. Spherulite was modeled as a structure in the form of "snowflakes" of crystallized lamellae with the stiffness is much higher than the material in the surrounding matrix. Believed that the matrix material in the gaps tactoid, spherulite and around as incompressible and can be described by Treloar elastic potential:

$$W = C_m(tr \mathbf{B} - 3) \quad (1)$$

where $\mathbf{B}$ - the Cauchy-Green left tensor in the polar decomposition of deformation gradient medium, C_m - elastic constant equal to half the initial shear modulus. For polyethylene, it corresponds to 80 MPa. It is known that the modulus of the individual plates of silicate (Na^+ -montmorillonite) close to the module glass (49000-78000 MPa), which is about two orders of magnitude higher than the module polyethylene. It was therefore decided that the stiffness of the

filler particles is 150 times greater than that of the matrix (72,000 MPa). Stiffness of the filler particles is 150 times greater than that of the matrix. Stiffness of the material “branches” of the spherulite is 10 times higher than the filler (matrix).

Seen several cases of the location of the spherulite with respect to taktoid:

- Composite without spherulitic structures;
- Spherulite in the center of the periodicity cell without silicate plates;
- Spherulite in the center of the periodicity cell with silicate plates;
- Spherulite formed on the surface of silicate plates;

On the basis of the solutions were evaluated effective modulus of the nanocomposite depending on the location of the spherulite in the composite. We used a standard method of regularization, widely used in mechanics of composite materials. Composite is regarded as a system with a regular ordered structure, which greatly simplifies the calculations, since all the necessary information can be obtained from the analysis of the periodicity cell. This method has worked well for small and medium filling (10-20 by volume), ie while irregular mutual arrangement of particles and their interactions did not become the determining factor in shaping macroproperties heterogeneous environment (as occurs in highly filled systems) [8].

4. Results

The results of the calculations showed that the presence of spherulites in the composite is not substantially affect the macro-module as the input composite silicate particles. The greatest increase in modulus was observed when the spherulite is located on the plates taktoid (Fig. 2). In this case, the module compared to the option when the matrix contained only taktoid increased by 12%.

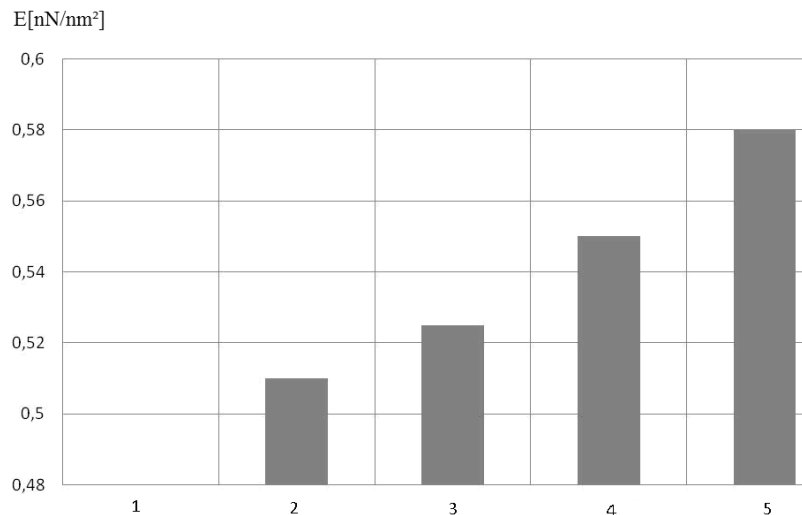


Fig. 2. Dependence of the modulus of the nanocomposite depending on the location of the spherulite. 1 - pure polyethylene, 2 - composite without spherulitic structures, 3 - spherulite in the center of the periodicity cell without silicate plates, 4 - spherulite in the center of the periodicity cell with silicate plates, 5 - spherulite formed on the surface of silicate plates.

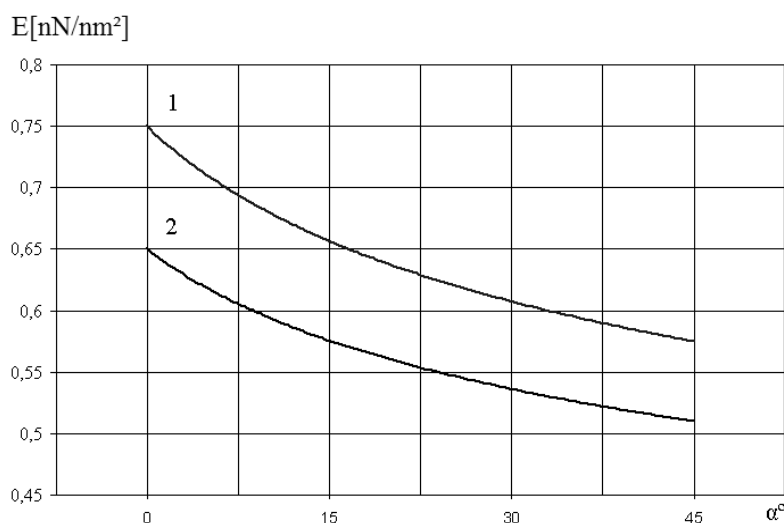


Fig. 3. Dependence of the modulus of the nanocomposite depending on the orientation of the plates relative to axis stretching. 1 - spherulite formed on the surface of silicate plates, 2 - composite without spherulitic structures.

Figure 3 shows the results of the calculation module, depending on the orientation of the plates relative to the axis stretching for two options: a spherulite is formed on the surface taktoida and without spherulites. The appearance of the spherulite leads to some increase in the rigidity of the cell.

5. Conclusion

Calculations showed that for this case the location and form of spherulites, their presence in the composite is not substantially affect the macro module of the composite as the introduction of silicate particles. The greatest increase in modulus was observed when the spherulite is located on the plates taktoid. In this case, the module compared to the option when the cell had only inclusion, increased by 12%.

6. Acknowledgements

This work was supported by RFBR (projects No. 09-08-00339 and No. 09-03-00402).

References

- [1] Fengge G. Clay/polymer composites: the story // *Materials Today*. — 2004. — No. 11. — P. 50–55.
- [2] Sheng N., Boyce M. C., Parks D. M., Rutledge G. C., Abes J. I., Cohen R. E. Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nano-composites and the effective clay particle // *Polymer*. — 2004. — V. 45. — P. 487–506.
- [3] Guseva M. A. Struktura i fiziko-mehaniicheskie svojstva nanokompozitov na osnove nepoljarnogo polimera i sloevogo silikata [in Russian] // *Dis. kand. fiz.-mat. nauk*. — M., 2005. — 155 p.
- [4] Oleinik Je. F. Plastichnost' chastichno-kristallicheskih gibkocepnih polimerov na mikro- i mezo-urovnjah [in Russian] // *Vysokomolek. Soed. S.* — 2003. — V. 45, No. 10. — P. 1–129.

- [5] Garishin O. C., Lebedev S. N., Svistkov A. L. Shape distortion of silicate nanoinclusions in dispersly filled polyolefines [in Russian] // XXXV Summer school “Advanced problems in mechanics”: Proceedings. — St. Petersburg (Repino), 2007. — P. 118–122.
- [6] Garishin O. K., Lebedev S. N., Korlyakov A. S. Issledovanie mikronaprjazhennogo sostojanija v polimernyh nanokompozitah na osnove glinistogo napolnitelja i poliolefinovoj matricy [in Russian] // Vestnik PGU: Matematicheskoe modelirovanie sistem i processov. — Perm: PGU, 2007. — No. 15. — P. 9–14.
- [7] Garishin O. K., Korlyakov A. S. Modelirovanie mehanicheskogo vzaimodejstvija mezhdru chasticami napolnitelja i svjazujuvum v polimer-silikatnyh nanokompozitah pri konechnyh makrodeformacijah [in Russian] // Vychislitel'naja mehanika sploshnyh sred. — 2009. — V. 2, No. 3. — P. 25–33.
- [8] Bahvalov N.S., Panasenکو G.P. Osrednenie processov v periodicheskikh sredah. Matematicheskie zadachi mehaniki kompozicionnyh materialov [in Russian]. — M.: Nauka, 1984. — 352 p.

UDC 539.3

MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMER NANOCOMPOSITES BASED ON STYRENE BUTADIENE RUBBER WITH DIFFERENT TYPES OF FILLERS

A. G. Pelevin¹, A. L. Svistkov¹

¹Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russia

pelevin@icmm.ru

PACS 46.25.Cc, 68.35.Rh

This article examines the theoretical description of the mechanical behavior of elastomeric nanocomposites based on butadiene styrene polymer, and several species with different filler volume fraction in 30phr and 50phr. To construct the determining equations we use the scheme, whose points are connected by elastic, viscous, plastic and transmission elements. To describe the properties of each element used well-known equations of nonlinear elasticity theory, the theory of nonlinear viscous fluids, the theory of plastic flow of material in the finite deformation of the medium. To obtain the constants of the model used stepwise algorithm. Used in the experiments (cyclic loading, relaxation and creep) can get more information about the viscoelastic properties of rubber.

Keywords: polymer nanocomposites, styrene butadiene rubber, filler.

This article examines the theoretical description of the mechanical behavior of elastomeric nanocomposites based on butadiene styrene polymer, and several species with different filler volume fraction in 30phr and 50phr. To construct the determining equations we use the scheme (Fig. 1), whose points are connected by elastic, viscous, plastic and transmission elements [1]. To describe the properties of each element used well-known equations of nonlinear elasticity theory, the theory of nonlinear viscous fluids, the theory of plastic flow of material in the finite deformation of the medium. To obtain the constants of the model used stepwise algorithm [3]. Used in the experiments (cyclic loading, relaxation and creep) can get more information about the viscoelastic properties of rubber.

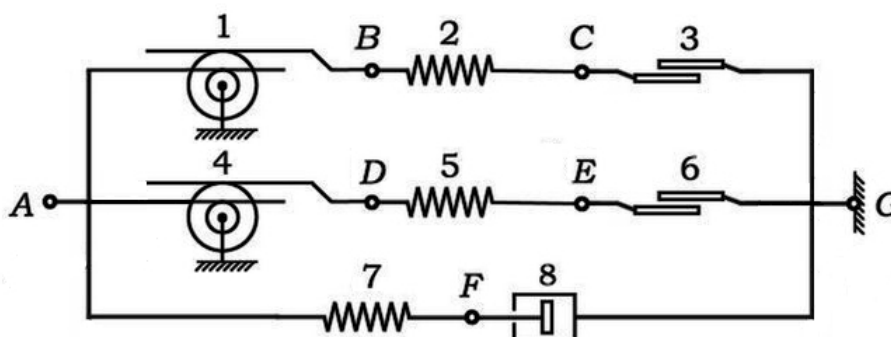


Fig. 1. Schematic of the model of the mechanical behavior of rubber

1. Tested materials and experiments

Experiments were conducted on eight of elastomeric nanocomposites based on butadiene styrene polymer, and three kinds of filler including a carbon black, with surface modification for two fillers (Tab. 1). Volume fraction of filler 30 and 50 phr. The materials provided by Lanxess (Leverkusen, Germany).

Table 1. Nanocomposite formulation

Nano-composite code name	Polymer S-SBR Buna VSL 5025	filers			
		precip. Aerosil R974	Silica Aerosil 200	Carbon Black N330	Silane TESPT SI69
1	100	30			
2	100	50			
3	100		30		
4	100		50		
5	100		30		2.4
6	100		50		4
7	100			30	
8	100			50	

In previous studies, we used the special experiments with a complex cyclic loading condition [3]. Each cycle contained a stretch at a constant rate, stress relaxation under constant tension, unloading at a constant rate and creep. Experiments proposed type give a large amount of information about the mechanical properties of the material. On one sample in one experiment, the data on the softening of the medium on the first cycle of deformation (Mullins effect), the viscoelastic properties of the relaxation and creep. Determination of constants of the model can be implemented step by step, using a constant discovery of new information obtained in the previous steps.

In this paper, our experiment consisted of seven cycles. Each cycle consisted of a load at a constant rate to the multiplicity of extensions in this series, stress relaxation under constant tension, unloading of material at a constant rate to zero strain and the rest of the material. Data for each cycle are shown in Tab. 2, and the experiment in Fig. 2. As a result of this experiment, we observed the effect of softening Mullins on the first cycle of deformation of the material. The next two cycles, the strain rate was changed so as to assess the influence of speed on the viscoelastic properties of the materials. In the experiment can be clearly seen (Fig. 2) that there is no difference in mechanical behavior of material at a deformation rate of 20% per minute, and 50% per minute and 100% per minute (see 1,2 and the third cycle in the Tab. 2). The next cycles of deformation had the multiplicity of elongation less than the maximum that we could to construct an equilibrium curve of the material using the bottom points of relaxation. Under the equilibrium curve we mean the limit for experimental stress relaxation with time equal infinite at a given multiplicity of extensions. In this paper, we interpolate the equilibrium curve of the median line between the curve of loading and unloading for the multiplicity of extensions $\lambda < 2$ and the lower points of relaxation for 4,5,6 and 7 cycles. For the equilibrium curve viscoelastic processes in the material already completed and we can use the model to determine the elastic properties of the material.

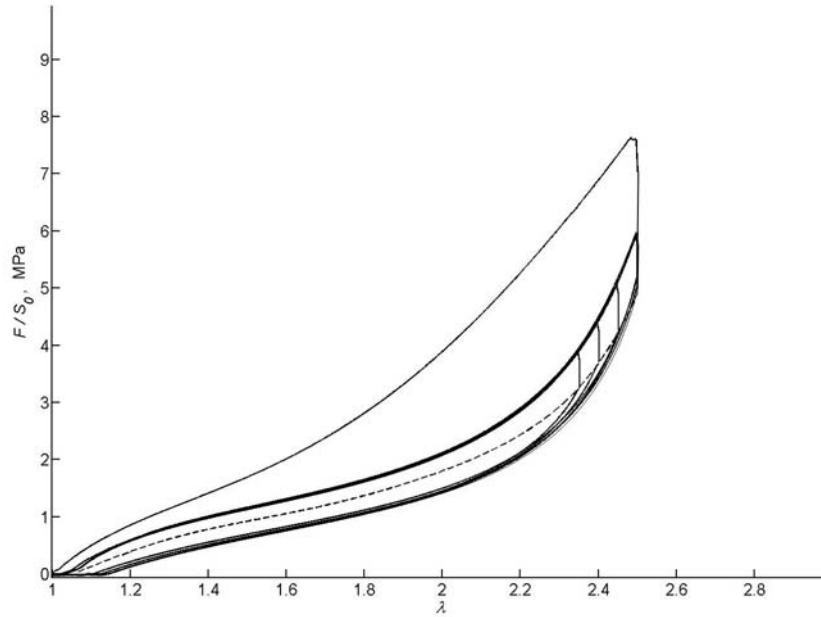


Fig. 2. The experimental data - solid line, the equilibrium curve - dotted line

Table 2. Algorithm of the experiment

number of cycle	loading		relaxation	unloading	rest
	to extensions	deformation rate	time	to zero stress deformation rate	of material time
1	2.5	100% per min	30 min	100% per min	30min
2	2.5	20% per min	30 min	20% per min	10 min
3	2.5	50% per min	10 min	50% per min	10 min
4	2.35	100% per min	10 min	100% per min	10 min
5	2.4	100% per min	10 min	100% per min	10 min
6	2.45	100% per min	10 min	100% per min	10 min
7	2.5	100% per min	10 min	100% per min	10 min

2. Model of the mechanical behavior of rubber

The mechanical behavior of rubber is described by the model schematically represented in Fig. 1, where each point corresponds to a particular set of constitutive equations. The scheme shows how the tensor nonlinear equations are combined into the system of equations used to calculate the complex viscoelastic behavior of the medium deformed in an arbitrary way. The algorithm for constructing constitutive equations consisting of separate groups of equations (elastic, viscous, plastic, transmission) is described in detail in work [1]. The model uses the approach that is based on additive decomposition of the deformation-rate tensor of the medium into the deformation-rate tensors of the scheme elements [2]. The internal scheme points are required to meet the condition of correlation of the Cauchy stress tensors [1]. The scheme for the mechanical behavior of the material involves transmission, elastic, viscous and plastic elements that correspond to the following equations. The material is assumed to be incompressible. The deviator of

the Cauchy stress tensor of the elastic element is calculated from the equations of the theory of elasticity

$$\text{dev } \mathbf{T}_i = \text{dev} \left(\rho \sum_{k=1}^3 \lambda_k^{(i)} \frac{\partial f}{\partial \lambda_k^{(i)}} \mathbf{n}_k^{(i)} \otimes \mathbf{n}_k^{(i)} \right),$$

in which the mass density of the medium free energy f depends on the extension ratios of elastic elements.

$$f = f(\lambda_1^{(2)}, \lambda_2^{(2)}, \lambda_3^{(2)}, \lambda_1^{(5)}, \lambda_2^{(5)}, \lambda_3^{(5)}, \lambda_1^{(7)}, \lambda_2^{(7)}, \lambda_3^{(7)}),$$

where $\lambda_1^{(i)}, \lambda_2^{(i)}, \lambda_3^{(i)}$ and $\mathbf{n}_1^{(i)}, \mathbf{n}_2^{(i)}, \mathbf{n}_3^{(i)}$ — are the extension ratios and eigenvectors of the stretch tensor $\mathbf{V}_i$ of the i -th elastic element. Time variations in the tensor $\mathbf{V}_i$ are calculated by the evolution equation.

$$\frac{2}{\nu_i} \mathbf{Y}_i^{0.5} \mathbf{D}_i \mathbf{Y}_i^{0.5} = \dot{\mathbf{Y}}_i - \mathbf{Y}_i \mathbf{W}_R^T - \mathbf{W}_R \mathbf{Y}_i, \quad \mathbf{W}_R = \dot{\mathbf{R}} \mathbf{R}^T.$$

The formula uses the following notations:

$$\mathbf{Y}_i = \mathbf{V}_i^{\frac{2}{\nu_m}}, \quad \nu_m > 0,$$

where $\mathbf{R}$ — is the rotation tensor in the polar decomposition $\mathbf{F} = \mathbf{V}\mathbf{R}$ of the strain gradient of the medium $\mathbf{F}$ into the left stretch tensor $\mathbf{V}$ and the rotation $\mathbf{R}$; ν_m is the ratio of the m -th transmission element, which is connected on the left to the elastic element under consideration. The rate of work done in the i -th elastic element is determined by the formula

$$\mathbf{T}_i \cdot \mathbf{D}_i = \rho \sum_{k=1}^3 \frac{\partial f}{\partial \lambda_k^{(i)}} \dot{\lambda}_k^{(i)} - \frac{\rho \dot{\nu}_m}{\nu_m} \sum_{k=1}^3 \frac{\partial f}{\partial \lambda_k^{(i)}} \lambda_k^{(i)} \ln(\lambda_k^{(i)}).$$

The structural deformation of the elastomeric binder fraction and the macroscopic deformation of the rubber differ significantly. This difference is taken into account by the transmission elements. Application of these elements increases the strain rate tensor at the right point of the transmission element by a factor of ν_m in comparison with the corresponding tensor at the left point and simultaneously decreases the Cauchy stress tensor.

$$\mathbf{D}_m^{\text{left}} = \frac{1}{\nu_m} \mathbf{D}_m^{\text{right}}, \quad \mathbf{T}_m^{\text{left}} = \nu_k \mathbf{T}_m^{\text{right}}.$$

The deviator of the Cauchy stress tensor $\mathbf{T}_j$ of the viscous element is calculated from the equations of the theory of nonlinear viscous fluid using the appropriate strain rate tensor $\mathbf{D}_j$:

$$\text{dev } \mathbf{T}_j = 2 \eta_j \mathbf{D}_j,$$

For the n -th plastic element, the Cauchy stress tensor deviator is determined by the equations of the theory of plastic flow

$$\mathbf{D}_n = \sqrt{\frac{\mathbf{D}_n \cdot \mathbf{D}_n}{\text{dev } \mathbf{T}_n \cdot \text{dev } \mathbf{T}_n}} \text{dev } \mathbf{T}_n,$$

To complete the system of equations, the proportional relation between the strain rate tensors of the plastic element $\mathbf{D}_n$ and that of the material is used $\mathbf{D}$.

$$\sqrt{\mathbf{D}_n \cdot \mathbf{D}_n} = \kappa_n \sqrt{\mathbf{D} \cdot \mathbf{D}},$$

where the term κ_n is the non-negative function obtained from the relation

$$\kappa_n = \begin{cases} 0, & \text{when } \Phi_n(\mathbf{T}, \dots) < g_n, \\ \zeta_n(g_n), & \text{when } \Phi_n(\mathbf{T}, \dots) = g_n. \end{cases}$$

The flow function Φ_n that is used to formulate the criterion for the development of plastic deformations in the medium is the function of the Cauchy stress tensor $\mathbf{T}$ of the medium. The plastic deformation of the medium takes place only in the case when the flow function Φ_n reaches its maximum value over the entire history of the medium development.

$$g_n = \max \Phi_n.$$

3. Results

In this article we have simulated the behavior of the elastic properties of the material, which are described by 1, 2, 3, 4, 5 and 6 elements of scheme. Elastic properties of the material describes the equilibrium curve, since at these points viscoelastic processes in the material over. Therefore, the constants in the desired elements were chosen from the best convergence of theoretical calculations and the equilibrium curve

First, we searched for the constants for 1, 2 and 3 of the circuit elements. Constants for the third plastic element found with the residual strain after the first cycle of loading. Further modeled the elastic properties described by the first and second elements of the scheme. Potential of the medium takes the form:

$$w = w_2 = c_1^{(2)} \left(\sum_{i=1}^3 (\lambda_i^{(2)})^2 - 3 \right) + c_2^{(2)} \left(\sum_{i=1}^3 \left(\frac{1}{\lambda_i^{(2)}} \right)^2 - 3 \right).$$

Simulation results for 1, 2 and 3 elements are shown in Fig. 3 for sample 8 (carbon black with a mass fraction 50phr). Next, we model the elastic properties of fibers, which are described using 4, 5 and 6 of the first elements of the scheme.

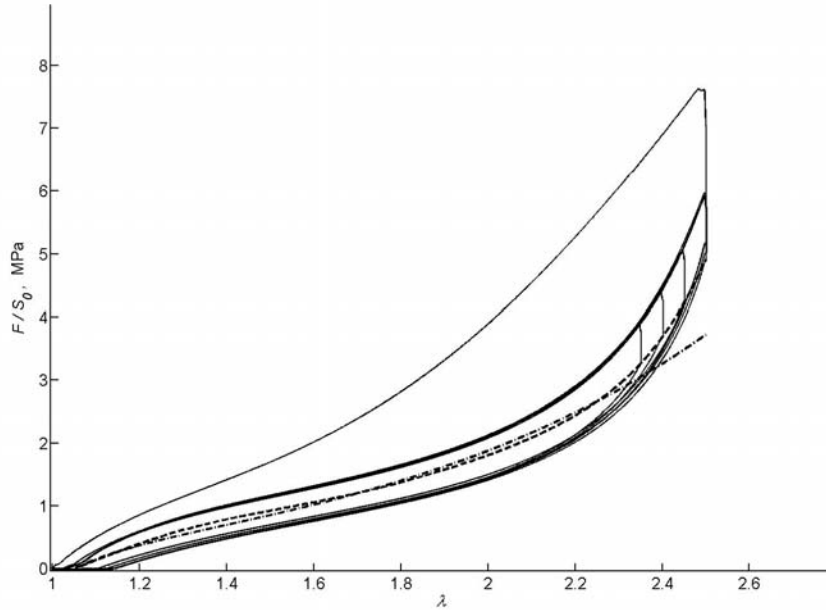


Fig. 3. Solid line - experimental data for the sample 8; bar dotted line - theoretical calculation for the 1, 2, 3 elements; dotted line - the equilibrium curve

The potential of the fifth elastic element is expressed as:

$$w_5 = \begin{cases} 0, & \text{where } \xi_5 < 0, \\ c_1^{(5)} \xi_5, & \text{where } \xi_5 \geq 0. \end{cases}$$

and

$$\xi_5 = (\lambda_1^{(5)} - 1)(\lambda_2^{(5)} - 1)(\lambda_3^{(5)} - 1).$$

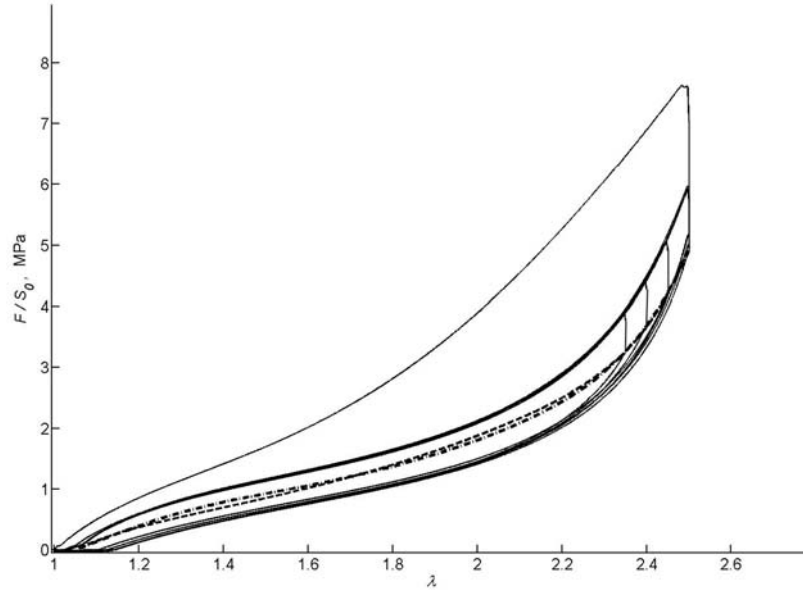


Fig. 4. Solid line - experimental data for the sample 8; bar dotted line - theoretical calculation for the 1, 2, 3, 4, 5 and 6 elements; dotted line - the equilibrium curve

Then the potential free-energy environment in the form sum. In Fig. 4, resulted in the simulation results for sample 8 (carbon black with a mass fraction 50phr).

4. Conclusion

Proposed in the experiments provide information on the mechanical behavior of materials with which to determine the equilibrium curve of the material under loading. With the help of the model we have described (Fig. 3, 4) the elastic properties of the materials. Using the experimental data and simulation results for the materials, we found a correlation between the amount of energy spent on the softening of the material and the constants for 5, 6, 7 element model. The experiments revealed that virtually no difference in mechanical behavior of material at a deformation rate of 20% per minute, and 50% per minute and 100% per minute.

5. Acknowledgements

This work was supported by RFBR (projects No. 09-08-00530 and No. 11-08-00178-a) and Integration Project of basic scientific research carried out jointly by UB RAS, SB RAS, FEB RAS software, RAS 09-C-1-1008.

References

- [1] Svistkov A. L., Lauke B., Heinrich G. Modeling of viscoelastic properties and softening of rubber materials // Proc. of 5th European conference “Constitutive models for rubbers”, Paris, 2007. — P. 113–118.
- [2] Palmov V. A. Comparison of different approaches in viscoelastoplasticity for large strain // ZAMM. — 2000. — V. 80. — P. 801–806.
- [3] Pelevin A. G., Lauke B., Heinrich G., Svistkov A. L., Adamov A. A. Algorithm of constant definition for a visco-elastic rubber model based on cyclic experiments, stress relaxation and creep data // Proc. of 6th European conference “Constitutive models for rubber”, Dresden, Germany, 2009. — P. 79–84.

UDC 539.3

PLANAR FLOWS IN NANOSCALE REGIONS

S. A. Chivilikhin¹, I. Yu. Popov¹, V. V. Gusarov²¹ Saint Petersburg National Research University
of Information Technologies, Mechanics, and Optics, Saint Petersburg, Russia² Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University),
Saint Petersburg, Russia

sergey.chivilikhin@gmail.com

PACS 46.25.Cc, 68.35.Rh

Last years, fluid flows in nano-sized domains are intensively studied [1–4] due to nontriviality of observed effects and practical importance of this part of hydrodynamics. At present, there are no general equations of nanohydrodynamics. Usually, the molecular dynamics is used for computations. As for analytical approaches, the simplest one involves introducing the slip condition at the boundary [5] together with classical hydrodynamics equations. The small scale of nanochannels gives us the possibility to use, in some cases, the Stokes approximation for motion equations [6].

In this work we apply the planar Stokes model [7] with slip boundary conditions for describing nano-flows. We have developed a method of flow calculation, which is based on the expansion of pressure in a complete system of harmonic functions. Using the pressure distribution, we calculate the velocity field and stress on the boundary. This method can be used for description of various problems of nanofluidics: hydrodynamics of nanochannels, flows along superhydrophobic surfaces, etc.

Keywords: nanofluidics, Stokes flow, nanostructure.

1. Introduction

The equations of motion in the quasi-stationary Stokes approximation and the continuity equation in the region g have the form:

$$\partial_\beta P_{\alpha\beta} = 0, \quad \mathbf{x} \in g, \quad (1)$$

$$\partial_\beta V_\beta = 0, \quad \mathbf{x} \in g, \quad (2)$$

where $P_{\alpha\beta} = -P\delta_{\alpha\beta} + \mu(\partial_\alpha V_\beta + \partial_\beta V_\alpha)$ is the Newtonian stress tensor; V_α are the components of the velocity; P is the pressure; μ is the coefficient of the dynamic viscosity, which is assumed to be constant, $\delta_{\alpha\beta}$ is the delta symbol of Kronecker. Summation over repeated indices is assumed.

We take in account four types of boundary parts: inlet, outlet, solid wall and free boundary. The total boundary γ is the union of these parts.

On the inlet we specify the velocity field

$$V_\alpha = V_\alpha^{\text{in}}, \quad \mathbf{x} \in \gamma^{\text{in}}. \quad (3)$$

On the outlet we use soft boundary conditions

$$\partial_n V_\alpha = 0, \quad \mathbf{x} \in \gamma^{\text{out}}, \quad (4)$$

where ∂_n is the derivative along the normal to the boundary.

On the solid wall we specify slip boundary conditions

$$L\partial_n V_\tau = V_\tau, V_n = 0, \quad \mathbf{x} \in \gamma^{\text{wall}}, \quad (5)$$

where V_τ and V_n are the tangent and normal components of liquid velocity on the wall, L is the slip length.

On the free boundary we assume the action of the capillary force

$$P_{\alpha\beta}n_\beta = -\sigma n_\alpha \partial_\beta n_\beta, \quad \mathbf{x} \in \gamma^{\text{free}}, \quad (6)$$

where σ is the coefficient of surface tension.

The law of free boundary evolution is determined from the condition of equality of normal velocity U of boundary and the normal component of liquid velocity at the boundary:

$$U = V_\beta n_\beta, \quad \mathbf{x} \in \gamma^{\text{free}}, \quad (7)$$

The absence of the time derivative in the quasi-stationary motion equation (1) lets us specify the initial conditions only for the shape of the free boundary:

$$\gamma^{\text{free}}|_{t=0} = \gamma_0^{\text{free}}. \quad (8)$$

In this work we take in account two-dimensional problems only ($g \subset R^2$).

2. Calculation of the pressure and velocity with given force on the boundary

Let f_α be the force applied to the total boundary γ . Then we can write one boundary condition

$$P_{\alpha\beta}n_\beta = f_\alpha, \quad \mathbf{x} \in \gamma, \quad (9)$$

instead of boundary conditions (3)–(6). We need to remark that we really know the force f_α on the free boundary only. On other parts of the boundary we will calculate the force during the solution. Let χ_α and ψ be smooth fields in the region g related by

$$\partial_\alpha \chi_\beta + \partial_\beta \chi_\alpha = 2\psi \delta_{\alpha\beta}, \quad (10)$$

Multiplying the motion equation (1) by χ_α , integrating over g , and using (2), (9), (10), we obtain

$$\int P \psi dg = -0.5 \int f_\alpha \chi_\alpha d\gamma. \quad (11)$$

According to (10), ψ and χ_α are harmonic functions and

$$d(\chi_1 + i\chi_2) = (\psi + i\omega)dz. \quad (12)$$

where ω is a harmonic function conjugate to ψ . Let ψ_k be a complete set of harmonic functions in the region g . Using (12) we obtain the correspondent functions $\chi_{\alpha k}$.

The complete set of analytical functions w_k in the finite region g with simple connected boundary consists of functions z^k , $k = 0, 1, \dots$. We obtain the complete set of harmonic functions ψ_k in the form $\text{Re}(w_k)$, $\text{Im}(w_k)$. According to (1),(2) the pressure P is a harmonic function. We present it in the form

$$P = \sum_k p_k \psi_k. \quad (13)$$

Using the expressions (11), (13) we obtain the algebraic system for coefficients p_k :

$$\sum_k \left(\int \psi_k \psi_n dg \right) p_k = -0.5 \int f_\alpha \chi_{\alpha n} d\gamma, \quad n = 0, 1, \dots \quad (14)$$

The stress tensor, expressed in terms of the Airy function φ ,

$$P_{\alpha\beta} = \partial_{\alpha\beta}^2 \varphi - \delta_{\alpha\beta} \partial_{\gamma\gamma}^2 \varphi \quad (15)$$

satisfies the equation of motion (1) identically. The Airy function satisfies the biharmonic equation

$$\Delta^2 \varphi = 0, \quad \mathbf{x} \in g. \quad (16)$$

The boundary conditions (9) take the form

$$\partial_\tau \partial_\alpha \varphi = e_{\alpha\beta} f_\beta, \quad \mathbf{x} \in \gamma, \quad (17)$$

where ∂_τ is the derivative along the tangent to the boundary. Integrating (17) from a fixed point of the boundary to current one, we obtain

$$\partial_\alpha \varphi = e_{\alpha\beta} \int_{\mathbf{x}_0}^{\mathbf{x}} f_\beta d\gamma, \quad \mathbf{x} \in \gamma. \quad (18)$$

Using (15) and the expression for the Newtonian stress tensor, we obtain

$$d(\partial_\alpha \varphi) = 2\mu dV_\alpha + d\Phi_\alpha, \quad d(\Phi_1 + i\Phi_2) = P + i\Omega, \quad (19)$$

where

$$\partial_\alpha \Phi_\beta + \partial_\beta \Phi_\alpha = 2P\delta_{\alpha\beta}, \quad (20)$$

$\Omega = \mu(\partial_2 V_1 - \partial_1 V_2)$ is the harmonic function conjugate to P . Comparing (20) with (10) and using (13), we get the expression for Φ_α :

$$\Phi_\alpha = \sum_k p_k \chi_{\alpha k}. \quad (21)$$

Therefore, we obtain the expression for velocity:

$$V_\alpha = \frac{1}{2\mu} (\partial_\alpha \varphi - \Phi_\alpha), \quad \mathbf{x} \in g. \quad (22)$$

On the boundary $\partial_\alpha \varphi$ was calculated above (18). To find φ (and, respectively, the velocity V_α) in the region g , we solve the equation (16) with boundary conditions (18).

3. Calculation of the pressure and velocity with various boundary conditions

If the free boundary conditions are specified on the total boundary, then (22) gives us the solution of our problem. In a general case (22) is true too, but on the inlet, outlet and the wall the force f_α is unknown.

On the inlet we can calculate the force with the help of (3) and differentiating (22) along of boundary:

$$f_\alpha = -e_{\alpha\beta} (2\mu \partial_\tau V_\beta^{\text{in}} + \partial_\tau \Phi_\beta), \quad \mathbf{x} \in \gamma^{\text{in}}. \quad (23)$$

On the outlet we obtain the force using (4) by differentiating (22) along of boundary:

$$f_\alpha = -n_\alpha P - \tau_\alpha n_\beta \partial_\tau \Phi_\beta, \quad \mathbf{x} \in \gamma^{\text{out}}. \quad (24)$$

The slip boundary conditions (5) on the wall and (22) give us the force distribution

$$f_\alpha = -n_\alpha f_n + \tau_\alpha f_\tau, \quad \mathbf{x} \in \gamma^{\text{wall}}, \quad (25)$$

where $f_\tau = \frac{1+KL}{1+2KL} n_\beta \partial_\tau \Phi_\beta$, $f_n = \tau \partial_\tau \left(\Phi_\beta + \frac{L\tau_\beta f_\tau}{1+KL} \right)$, K is the scalar curvature of the boundary.

Expressions (23)–(25) contain $P = \sum_k p_k \psi_k$ and $\Phi_\alpha = \sum_k p_k \chi_{\alpha k}$. By substituting these expression into (14) we obtain the system of algebraic equations concerning coefficients p_k . After solving this system we obtain the pressure (13) and velocity distributions (22).

Acknowledgements

The work was supported by Programs “Development of Scientific Potential of Russian High School” (project 2.1.1/4215), “Scientific Staff of Innovative Russia” (contracts P689 NK-526P, 14.740.11.0879, and 16.740.11.0030), and Russian Foundation for Basic Research (project No. 11-08-00267).

References

- [1] Abramyan A. K., Bessonov N. M., Indeitsev D. A., Mirantsev L. V. Influence of the confining wall structure on the fluid flow in nanochannels // *Mechanics of Solids*. — 2010. — V. 45, No. 3. — P. 379–389.
- [2] Rivera J. L., Starr F. W. Rapid transport of water via carbon nanotube syringe // *J. Phys. Chem. C*. — 2010. — V. 114. — P. 3737–3742.
- [3] Murad S., Puri I. K. Anomalous flow behavior in closed and open thin walled nanochannels // *Phys. Lett. A*. — 2010. — V. 374. — P. 4242–4246.
- [4] Song X., Chen J. K. A comparative study on poiseuille flow of simple fluids through cylindrical and slit-like nanochannels // *Phys. Lett. A*. — 2010. — V. 374. — P. 4242–4246.
- [5] Ershova A. A., Popov I. Yu., Chivilikhin S. A., Gusarov V. V. Waveguide modes and adhesion conditions for flow in a nanochannel // *Dokl. Physics*. — 2010. — V. 55, No. 6. — P. 271–273.
- [6] Chivilikhin S. A., Popov I. Yu., Gusarov V. V. Dynamics of nanotube twisting in a viscous fluid // *Dokl. Physics*. — 2007. — V. 52, No. 1. — P. 60–62.
- [7] Chivilikhin S. A. Plane capillary flow of a viscous fluid with multiply connected boundary in the Stokes approximation // *Fluid Dynamics*. — 1992. — V. 27, No. 1. — P. 88–92.
- [8] Vekua I. N. New methods of solution of elliptic equations [in Russian]. — Moscow: Gostekhizdat, 1948.

UDC 539.3

THE FEATURES OF STRUCTURE TRANSFORMATION CAUSED BY NANO-BURNISHING PROCESS

A. I. Dmitriev¹, A. Yu. Nikonov¹, V. P. Kuznetsov²

¹Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Tomsk, Russia

²Kurgan State University, Kurgan, Russia

dmitr@ispms.tsc.ru

PACS 46.25.Cc, 68.35.Rh

In the paper the method of molecular dynamics is used to investigate the features of structure transformation, which are taking place during the process of surface treatment. The force field of a cylindrical shape was used to imitate the motion with constant velocity of hard indenter. The following parameters of tasks were varied: the radius of indenter, initial immersion depths, surface roughness, number of passes and the initial position of the indenter. Calculations were performed for the pure crystallites of copper and iron. According to the modeling the treatment of the surface layer can leads to formation of numerous structural defects, which can provide effect of nano-fragmentation of material near the surface. A comparison of surface topography before and after treatment was analyzed also. Results of our study are in good agreement with experimental data.

Keywords: molecular dynamics, structure transformation, nano-burnishing.

1. Introduction

Performance properties of various assemblies and machine components are determined by the qualitative characteristics of the surface layer, obtained during the finishing processing. One of the modern efficient techniques of finishing processing surface of parts in mechanical engineering is a method of surface plastic deformation, which is called burnishing. Established that processing of surfaces by the burnishing can improve the wear resistance of parts by 20-40%, fatigue resistance by 30-70%, resistance to contact fatigue by 20-40% [1]. Changing the properties burnished surfaces is connected with the change in the structure of a thin surface layer owing to plastic deformation. Under the influence of the indenter of burnishing tool a change of orientation and shape of grains, which are crushed, flattened and stretched, forming the texture of the surface layer is occur [2].

Investigation of the structural changes occurring in the surface layer of material directly in the process of burnishing, it is extremely difficult. In this regard, methods for the numerical simulation can be an important complement to experimental studies. However, models based on the methods of continuum mechanics do not allow us to completely reveal the mechanisms of structural rearrangements in the surface layer of the material. Therefore, the purpose of this research was to study the origin and development of structural defects in the modeling of nano-burnishing process by molecular dynamics method [3,4].

2. The object under simulation

As a model material for studying features of the process nano-burnishing was chosen a copper crystal. Selecting an object of investigation is caused by available expertise of simulation of such material and using previously verified the interatomic potential constructed within the embedded-atom method [4, 5]. This potential describes with a high degree of accuracy the

elastic and surface properties, and energy parameters of the defects of the modeled system. The equations of motion were integrated with time step $\Delta t = 0,001$ ps. The calculations were performed on a multiprocessor cluster Skif Cyberia using a software package LAMMPS [6]. The total number of atoms exceeds 1.5 million. The simulated crystal was oriented in such a way that the crystallographic directions [100] [010] and [001] fcc lattice match the X, Y and Z. Dimensions of the model sample in the direction of the coordinate axes were equal to $40.13 \times 24.95 \times 16.63$ nm, respectively.

Schematic representation of the model sample is shown in Figure 1. At the initial stage in the simulated crystallite the roughness of the surface layer with a maximum depth of 2.5 nm is explicitly specified. The initial roughness was created by the removal of surface-layer atoms that situated within the sphere of radius, which ranged from 0 to 2.5 nm. Center of the sphere was located at the level of initial surface layer, and its position in the plane XoZ determined using random numbers. In the Z direction were simulated periodic boundary conditions, repetitive simulated fragment and, thus, allowing to simulate the length of the sample in a given direction. The rest of the surfaces (along the X and Y) were simulated as free. The lower layer of atoms (dark bottom layer in Figure 1) was fixed, simulating the substrate. Thickness of the substrate was 0.73 nm. Over a layer of substrate was set a special "damping" layer of atoms, where the procedure to reduce the kinetic energy accumulated due to dynamic loading was used. Using the layer with the properties removing of heat simulates the length of the model sample in depth of the material in the direction of the axis Y. The thickness of the "damping" layer was 1.45 nm. His kinetic temperature - the temperature obtained from the equality of thermal and kinetic energy, was maintained in the range from 125K to 135K.

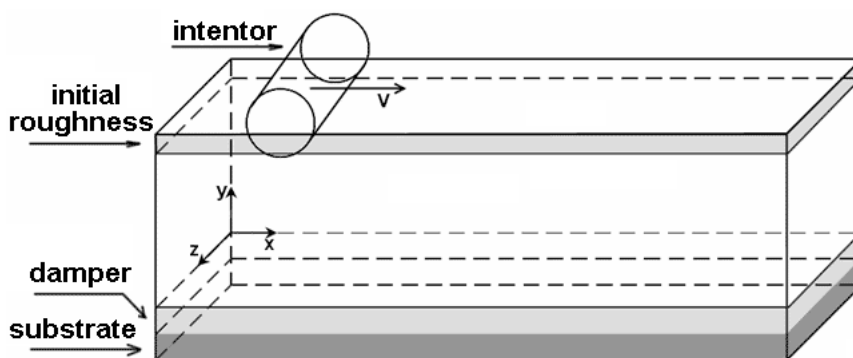


Fig. 1. Schematic presentation of the simulated sample.

Process of burnishing was performed using an indenter, whose action has been realized through the force field in the shape of the cylinder with certain radius and the axis along the axis Z. Forces acted on the atoms that situated into this area in the direction of the axis of the cylinder. The direction and magnitude of the force is described by $F(r) = -K(r - R)^2$ where K – constant, r – distance from the center of the cylinder to the atom, and R – radius of the cylinder, while at $r > R$ $F(r) = 0$. The process of burnishing the model material was carried out using two indenters with radii differ by 4 times: 4 nm and 16 nm.

3. Burnishing by the indenter with a radius of 4 nm

The simulation results showed that the process nano-burnishing with a radius of cylindrical indenter 4 nm on a small spatial interval resembles the process of cutting or scratching. When the horizontal movement of the indenter in front of it the bulge of the atoms of the upper

layer formed. As it moves, the height of the bulge is growing. This is clearly seen in Fig. 2 and Fig. 3, which show the topography at different times of a single central layer of atoms arranged in parallel planes XoY and the structure of the simulated crystallite with at time $t = 2$ ns. Arrows indicate the position of the axis of the cylindrical indenter at a given time. If we compare the surface profile before and after the passage of the indenter (for example, in Fig. 2 profiles at $t = 0$ and $t = 2$ ns), we can see that the characteristic size of the roughness of the surface layer decrease markedly. The difference in the scale reaches the same order as that for data sizes of the simulated pattern may be interpreted as an imitation of burnishing. Indeed, after the passage of the indenter the surface roughness does not disappear completely, but it is burnished. Features of the indenter (its small size or large radius of curvature) will lead to what generated in the course of the movement bulge of the atoms of the surface layer should further increase the resistance force to the movement of indenter. We should expect that at a certain magnitude of the force of resistance to tangential movement the indenter starts to move in the Y direction over the surface of the crystallite, thereby creating an induced periodic roughness due to the features of the process. Such behavior can be compared with the results nano-burnishing within framework of the dynamic instability of the process.

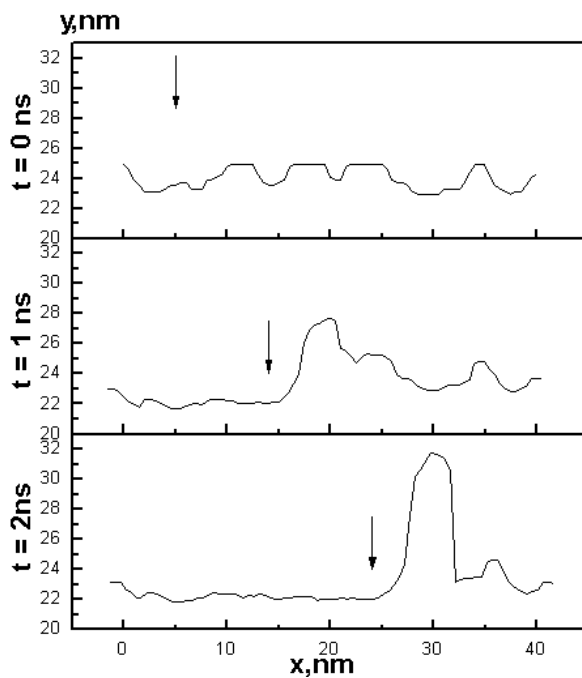


Fig. 2. The surface profile of model crystal at different times. The arrow shows the position of the indenter. At time $t = 0$ the indenter is over the surface of the crystallite.

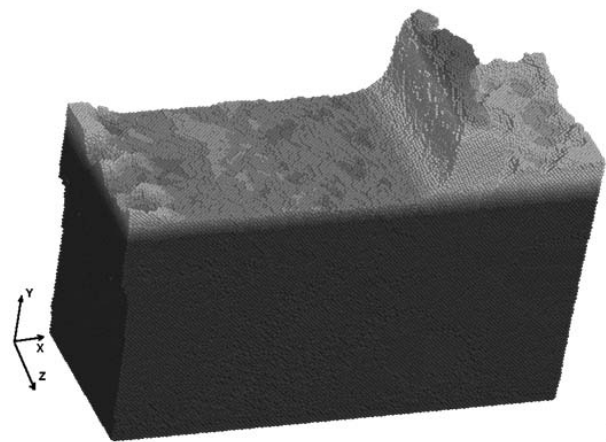


Fig. 3. The structure of the model crystal at time $t = 2$ ns. Indenter radius $r = 4$ nm.

To analyze the features of structural transformations in the process nano-burnishing algorithm of the search of the local structural changes was used, which allows you to identify the occurrence of defects such as dislocations and stacking faults in the fcc lattice. Description of the algorithm is given in [7]. The results of research showed that in the bulk of the sample at modeling process of burnishing numerous structural defects are appearing. There are dislocation, walls of dislocations and stacking faults. During the movement of the indenter their numbers are

growing, and they extend from the surface into the bulk material. Thus, as a result of plastic deformation formed a modified surface layer with properties different from properties of the material in bulk. Formation of numerous defects in the surface layer also means the possibility of surface nanofragmentation and forming nanograin structure.

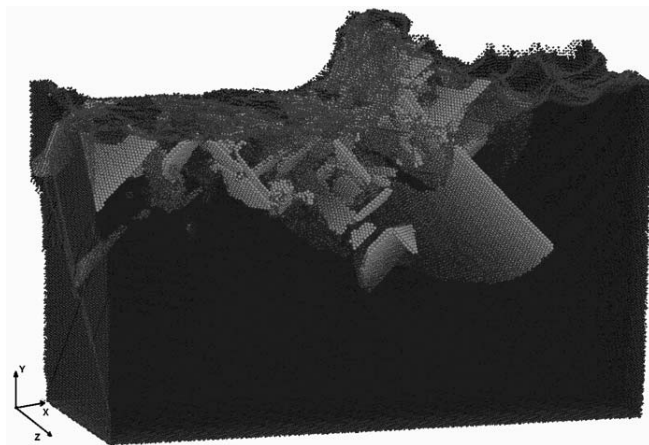


Fig. 4. 3D image of the local structural changes in the simulated crystallite at time $t = 1.8$ ps.

Fig. 4 shows the simulated fragment at the time when the structure of surface defects was formed. Centers of the atoms with a local topology of the structural bonds of the fcc lattice, marked with small spheres (defect-free areas). Centers of the atoms with a local topology of the structural links is different from the fcc lattice are marked by large spheres. For better visualization centers of surface atoms are marked by small dots.

4. Burnishing by the indenter with a radius of 16nm

Since the size of the indenter with a radius of 16 nm was comparable to the size of the modeled fragment, the loading procedure to simulate the nano-burnishing process was differed from the previous task. Thus, the initial position of the center of the indenter was set outside of the modeled fragment. Then, as in the first case, the loading was divided in two stages: indentation phase and horizontal motion of the indenter. Initially indenter was pressed into a depth of 3 nm, comparable to the maximum surface roughness. As a result of interaction with force field of indenter atoms start pressed out from the surface. After reaching a given depth the procedure of so-called relaxation of the sample began. At this stage during the time interval of 5 ps no additional external loading was applied on the modeled specimen, indenter was unmovable and the system reaches the equilibrium state. In the second stage of loading the motion of indenter along the direction of X-axis (Fig. 5) with a constant velocity 10 m/s was simulated. During the complete calculation the indenter moves along the X axis on the distance of 56 nm.

According to the results of calculations in case of the indenter with radius of 16nm behavior of the system are more close to the technological process of nano-burnishing. It is because of smaller indenter curvature does not promote the formation of the bulge from surface atoms in front of the indenter (Fig. 7). There are deformation and indentation of individual roughs of the surface into bulk of the material. That gives rise to both plastic and a large part of the elastic components of deformation of the surface layer. In the central part of the modeled fragment burnishing of the initial roughness of the surface within the same order of magnitude (from 2 nm to 0.5 nm) is taking place. However, a significant part of stored elastic strain due to

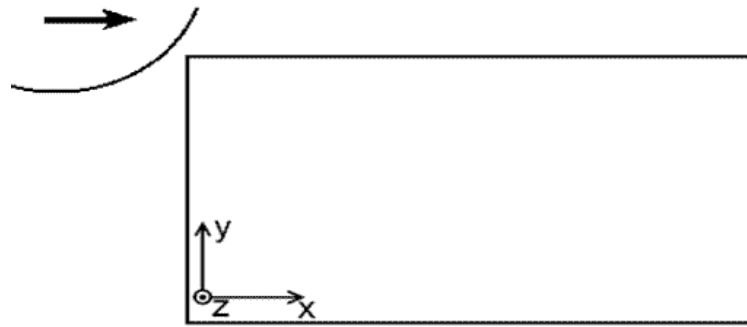


Fig. 5. Schematic presentation of nano-burnishing. Indenter radius is 16 nm.

the influence of the indenter with small curvature, leads to the fact that after the loading (since the passage of the indenter), the level of the surface increased by an average of 0.5 nm up to a value of $y = 22.5$ nm (Fig. 6).

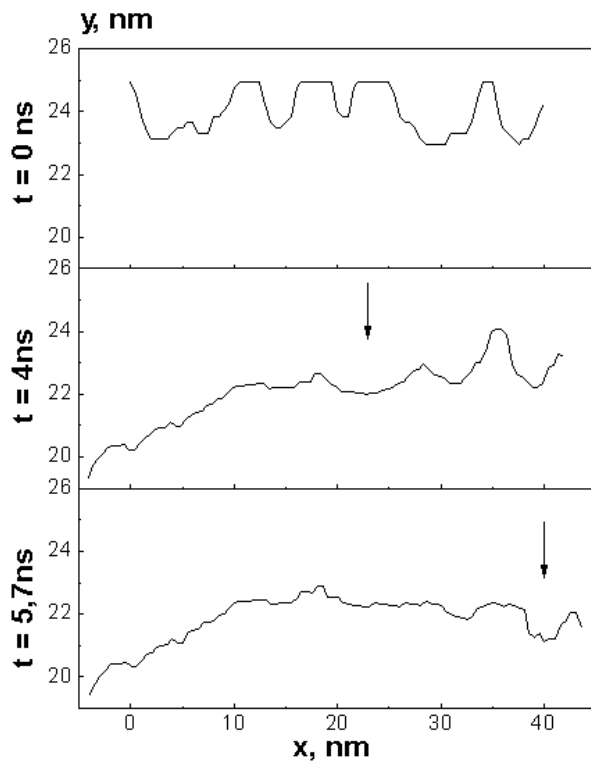


Fig. 6. The surface profile of model crystal at different times. The arrow shows the position of the indenter. At time $t = 0$ indenter is left and above the surface of the crystallite

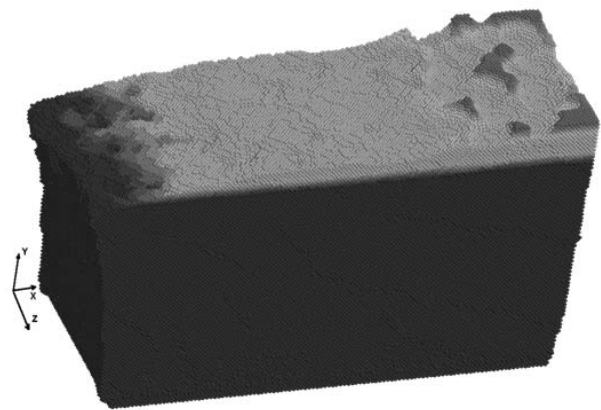


Fig. 7. The structure of the model crystal at time $t = 4$ ns. Indenter radius $r = 16$ nm

Structure analysis of the modeled fragment showed that much larger number of different structural defects appears in the bulk of the sample in case of the indenter with a radius of 16 nm. This difference is the result of greater contact area and greater deformation. During the movement of the indenter number of structural defects is also growing, and they extend from

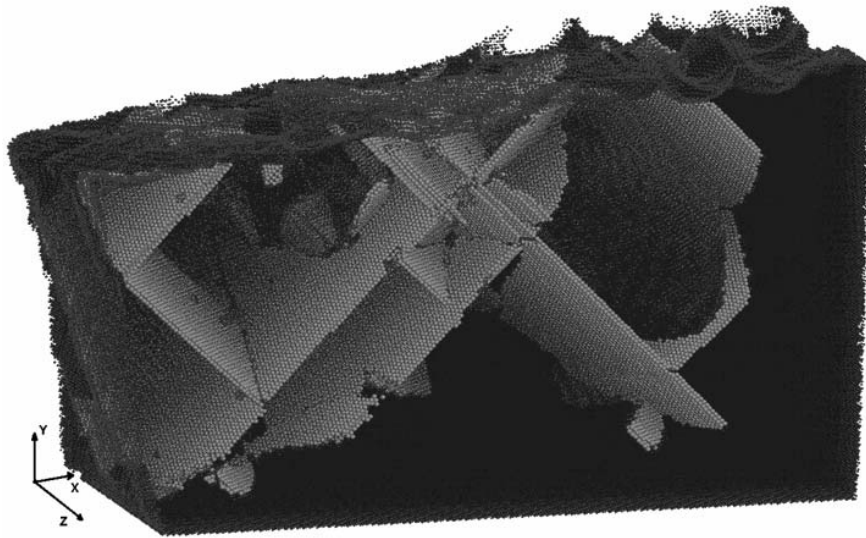


Fig. 8. 3D image of the local structural changes in the simulated crystallite at time $t = 3.5$ ps.

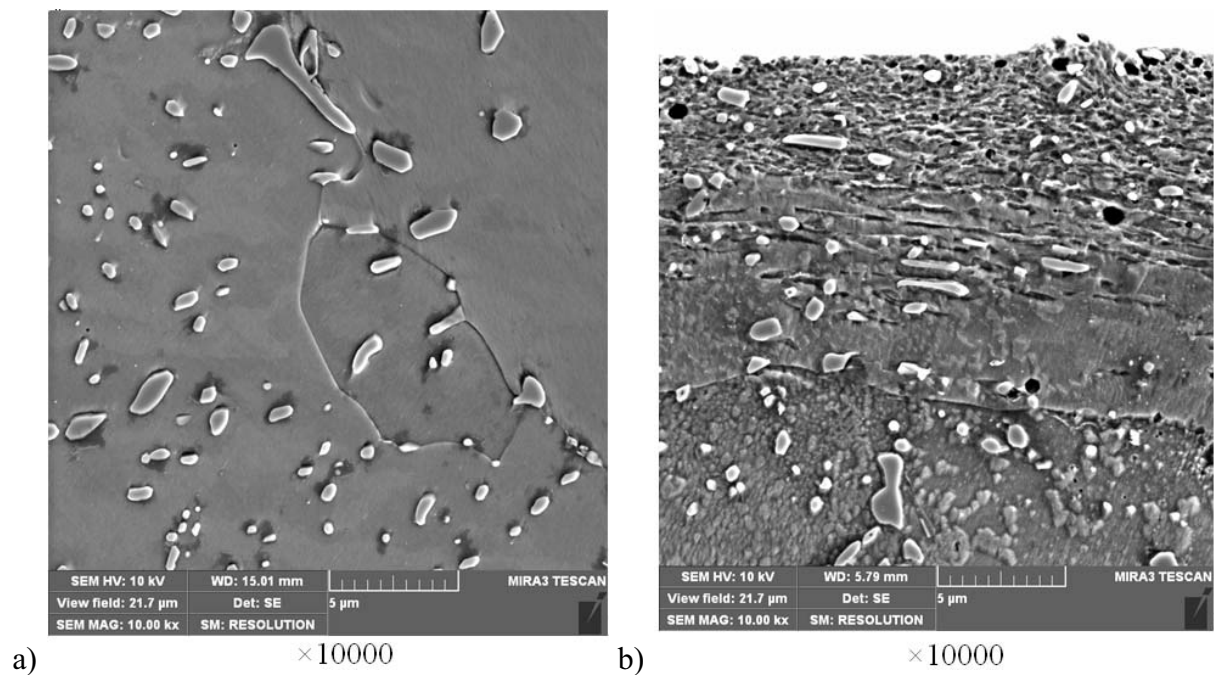


Fig. 9. Structure of the surface layer of steel 20X13: a) in the initial state and b) were subjected to the burnishing of diamond processing.

the surface into the bulk of the material. Thus the result of plastic deformation is the formation of a modified surface layer, which properties are differ from properties of the material in bulk. Analyzing the cellular structure formed by many intersecting planes of stacking faults can also talk about possible nano-fragmentation and grain structure formation in the surface layer of the modeled fragment. Fig. 8. depicts the simulated fragment at a time, which corresponds to a moment of structural defects formation near to surface area. Centers of the atoms with a local topology of the structural links of the fcc lattice, marked with small spheres (defect-free areas). Centers of the atoms with a local topology of the structural links is different from the fcc lattice

are marked by large spheres. For better visualization centers of surface atoms are marked by small dots.

In conclusion, we note that the results of simulations agree well with experimental studies, obtained using scanning electron microscope Tescan Mira 3 LMU [8]. Fig. 9 shows the structure of the surface layer of steel 20×13 in the initial state and subjected to burnishing procedure by diamond spherical indenter with a radius of sharpening $R = 4$ mm with a force smoothing $P = 230$ N, feed $S = 0,08$ mm/rev, speed burnishing $V = 100$ m/min. It was established that the nano-burnishing treatment changes the structure of a thin surface layer, namely, as a result of plastic deformation the formation of fine-grained structure, which increases the microhardness, elastic limit and yield strength of the surface layer [1] was observed.

Acknowledgements

Financial support for this work was obtained by the program of the specialized branches of RAS, project No. 13.13.3 and program No. 127 of SB RAS with exterior organization and grant RFBR No. 11-08-01025-a.

References

- [1] Odintsov V. G. Final processing of details and diamond by burnishing vibroburnishing. — M: Mashinostroenie, 1981. — 160 p.
- [2] Pshibylsky V. Technology of surface plastic processing. — M.: Metallurgy, 1991. — 478 p.
- [3] Guld H., Tobochnik Ja. Computer simulation in physics. Vol. 1. — M.: Mir, 1990. — 350 p.
- [4] Suzuki A., Mishin Y. Atomistic modeling of point defects and diffusion in copper grain boundaries // *Interface Sci.* — 2003. — V. 11, No. 1. — P. 131–148.
- [5] Foiles S. M. Embedded-atom and related methods for modeling metallic systems // *MRS Bull.* — 1996. — V. 21, No. 2. — P. 24–28.
- [6] Plimpton S. J. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // *J. Comp. Phys.* — 1995. — V. 117, No. 1. — P. 1–19.
- [7] Honeycutt J. D., Andemen H. C. Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard–Jones clusters // *J. Phys. Chem.* — 1987. — V. 91. — P. 4950–4963.
- [8] Kuznetsov V. P., Makarov A. V., Kiryakov A. E. Experimental studies of the formation of the surface layer of parts at finishing smoothing by turn/mill machine [in Russian] // *Sovremennye problemi mashinostroeniya. Proceedings of V international scientific and technical conference, Tomsk, 2010.* — P. 571–576.

UDC 539.3

INFLUENCE OF SHEAR STRAIN ON STABILITY OF 2D TRIANGULAR LATTICE

E. A. Podolskaya, A. Yu. Panchenko, K. S. Bukovskaya

St. Petersburg, Russia

katepodolskaya@gmail.com

PACS 46.25.Cc, 68.35.Rh

Stability of 2D triangular lattice under finite arbitrary strain is investigated. The lattice is considered infinite and consisting of particles which interact by pair force central potential. Dynamic stability criterion is used: frequency of elastic waves is required to be real for any real wave vector. Two stability regions corresponding to horizontal and vertical orientations of the lattice are obtained. It means that a structural transition, which is equal to the change of lattice orientation, is possible.

Keywords: stability, triangular lattice, finite strain, biaxial strain, pair potential, elastic wave, structural transition.

1. Introduction

In work [1] stability of plane triangular lattice under finite biaxial strain was investigated. Two stability regions, which correspond to vertical and horizontal orientations of the lattice, were obtained both analytically and using MD simulation. It was shown that taking more than one coordination sphere into account leads to a new effect: possibility of structural transition, which is equal to the change of lattice orientation. In this work shear strain is added. Modeling based on discrete atomistic methods [2] is proposed. The medium is represented by a set of particles interacting by a pair force central potential, in particular Lennard-Jones and Morse. Direct tensor calculus [3] is used.

Following [1, 4, 5], let us introduce the following notation to describe the geometry:

$$\underline{a}_k = \underline{r}_k - \underline{r}_0, \quad (1)$$

where $\underline{r}_k$ is radius vector of a particle k , $\underline{r}_0$ is radius vector of reference particle. If a lattice is simple, then any particle can be named “reference”, each particle k has a pair $-k$ and $\underline{a}_{-k} = -\underline{a}_k$. Triangular lattice is simple and close-packed: it coincides with its Bravais lattice and possesses maximum concentration of nodes in elementary volume V_0 with the given minimum distance between the nodes. Let us refer to the geometry which is described by $\underline{r}_k$ and $\underline{a}_k$ as reference configuration.

Let $\overset{\circ}{\nabla}$ and ∇ be Hamilton’s operators in reference and current configurations [3]:

$$\overset{\circ}{\nabla} = \underline{e}_i \frac{\partial}{\partial x_i}, \quad \nabla = \underline{e}_i \frac{\partial}{\partial X_i}. \quad (2)$$

Vectors $\underline{e}_i$ form an orthonormal basis. If vector $\underline{r}$ has projections x_i in reference configuration, then in current configuration $\underline{r}$ will turn into $\underline{R}$ with projections X_i in the same basis.

Suppose that the lattice is subject to strain characterized by $\overset{\circ}{\nabla} \underline{R}$. According to long-wave approximation [2, 6]

$$\underline{A}_k = \underline{R}(\underline{r} - \underline{a}_k) - \underline{R}(\underline{r}) \approx \underline{a}_k \cdot \overset{\circ}{\nabla} \underline{R}. \quad (3)$$

Long-wave approximation takes into account those wave lengths that are much greater than the interatomic distance. The thermal motion is neglected.

Morse and Lennard-Jones potentials are used in this work to describe the interaction between particles

$$\Pi(r) = D \left[e^{-2\theta\left(\frac{r}{a}-1\right)} - 2e^{-\theta\left(\frac{r}{a}-1\right)} \right], \quad \Pi_{LJ}(r) = D \left[\left(\frac{a}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{a}{r}\right)^6 \right]. \quad (4)$$

Here a is equilibrium distance in the system of two particles, D is the depth of potential well, θ characterizes the width of the well. If $\theta = 6$, these potentials coincide in the elastic zone. Morse potential is preferable in this work, because, firstly, it decreases faster, so less particles may be taken into consideration, secondly, if $r \rightarrow 0$ Morse potential remains finite.

Let $F_k = F(A_k) = -\Pi'(A_k)$ be interaction force and $C_k = C(A_k) = \Pi''(A_k)$ be the bond stiffness, both calculated in current configuration. Then we can introduce

$$\begin{aligned} \underline{\underline{A}}_k &= \underline{A}_k \underline{A}_k, & {}^4\underline{\underline{A}}_k &= \underline{A}_k \underline{A}_k \underline{A}_k \underline{A}_k, & \underline{a}_k &= \underline{a}_k \underline{a}_k, & {}^4\underline{\underline{a}}_k &= \underline{a}_k \underline{a}_k \underline{a}_k \underline{a}_k \\ \Phi_k &= -\frac{F_k}{A_k}, & \mathcal{B}_k &= \frac{1}{A_k^2}(C_k - \Phi_k), & \underline{\Phi} &= \frac{1}{2} \sum_k \Phi_k \underline{\underline{A}}_k, & {}^4\underline{\underline{\mathcal{B}}} &= \frac{1}{2} \sum_k \mathcal{B}_k {}^4\underline{\underline{A}}_k. \end{aligned} \quad (5)$$

2. Stability criterion and deformation of triangular lattice

In the previous works [1,4,5] the following stability criterion was applied

$$\Omega > 0, \quad (6)$$

where Ω is determined from equation

$$\det [\underline{\underline{D}} - \Omega \underline{\underline{E}}] = 0. \quad (7)$$

Here

$$\underline{\underline{D}} = {}^4\underline{\underline{C}} \cdot \underline{\underline{K}}, \quad {}^4\underline{\underline{C}} = \underline{\underline{E}} \underline{\underline{\Phi}} + {}^4\underline{\underline{\mathcal{B}}}, \quad \underline{\underline{K}} = \underline{\underline{K}} \underline{\underline{K}}.$$

$\underline{\underline{K}}$ is a real wave vector. This means that frequency of elastic waves is required to be real for any real wave vector.

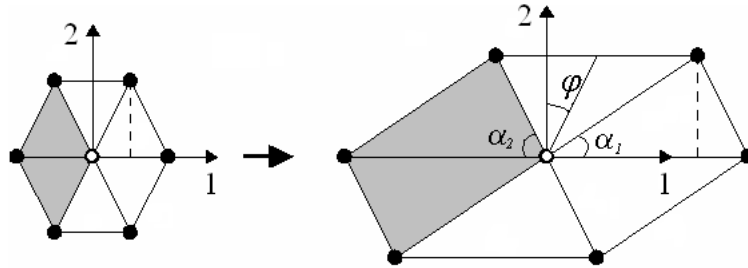


Fig. 1. Reference and current configurations

Fig. 1 shows the typical part of triangular lattice before and after deformation. In reference configuration $\alpha_1 = \alpha_2 = 60^\circ$. It is sufficient to take only $0 \leq \varphi \leq 30^\circ$ in account due to symmetry and infiniteness of the lattice. It was shown in [1,5] that at least two coordination spheres should be considered.

In 2D case (7) takes the form

$$\Omega^2 - \Omega \operatorname{tr} \underline{\underline{D}} + \det \underline{\underline{D}} = 0. \quad (8)$$

According to (6) roots of equation (8) are positive for stable current configurations. Thus, stability criterion is

$$\text{tr } \underline{\underline{D}} > 0, \quad \det \underline{\underline{D}} > 0, \quad 2 \text{tr } \underline{\underline{D}}^2 - (\text{tr } \underline{\underline{D}})^2 \geq 0. \quad (9)$$

Inequality $2 \text{tr } \underline{\underline{D}}^2 - (\text{tr } \underline{\underline{D}})^2 \geq 0$ is always true in 2D.

Let $\underline{\underline{G}} = \underline{\underline{E}} \cdot \cdot \cdot \underline{\underline{C}}$. The equations (9) yield

$$\begin{aligned} \text{tr } \underline{\underline{D}} > 0 &\Leftrightarrow G_{11}K_1^2 + G_{12}K_1K_2 + G_{22}K_2^2 > 0, \\ \det \underline{\underline{D}} > 0 &\Leftrightarrow AK_1^4 + BK_1^2K_2^2 + CK_2^4 + DK_1^3K_2 + EK_1K_2^3 > 0, \end{aligned} \quad (10)$$

where

$$\begin{aligned} G_{11} &= C_{11} + C_{21}, \quad G_{12} = C_{14} + C_{24}, \quad G_{22} = C_{12} + C_{22}, \\ A &= C_{11}C_{21} - C_{41}^2, \quad B = 4C_{14}C_{24} + C_{11}C_{22} + C_{12}C_{21} - 2C_{41}C_{42} - 4C_{44}^2, \\ C &= C_{12}C_{22} - C_{42}^2, \quad D = 2C_{11}C_{24} - 4C_{41}C_{44} + 2C_{14}C_{21}, \\ E &= 2C_{12}C_{24} + 2C_{14}C_{22} - 4C_{42}C_{44}. \end{aligned} \quad (11)$$

Here C_{ij} are the components of tensor $\underline{\underline{C}}$.

The left part of $\text{tr } \underline{\underline{D}} > 0$ is a quadratic form in the components of the wave vector K_1 and K_2 . It is positive definite, if

$$G_{11} > 0, \quad 4G_{11}G_{22} - G_{12}^2 > 0. \quad (12)$$

The left part of $\det \underline{\underline{D}} > 0$ is a homogeneous polynomial of degree four. In this case, a general analytical criterion cannot be constructed.

Due to the fact that both K_1 and K_2 may be equal to zero, two necessary stability conditions are obtained, which help to narrow down the set of current configurations $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varphi$

$$A > 0, \quad C > 0. \quad (13)$$

Then, there are two ways to obtain sufficient conditions:

- (1) For each $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varphi$ we can construct $\det \underline{\underline{D}}$, and check it for a set of K_1 and K_2 (Monte Carlo method). The inequality is homogeneous and even, so it is sufficient to consider only $-1 \leq K_1 \leq 1$ and $0 \leq K_2 \leq 1$, which increases the efficiency.
- (2) We can divide $\det \underline{\underline{D}}$ by K_2^4 and look into the problem of determining the coefficients so that a fourth-degree equation has no real roots, again for each $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varphi$. This method is much faster, but it causes a problem of distinguishing between complex and real roots, which leads to inaccurate results at the border.

In Fig. 2 stability regions, obtained by inequalities (12) and (13) and by the second method, are drawn. Here ε_1 and ε_2 are linear parts of Cauchy-Green tensor. There are several points, marked black, which were added by the first method. The stability regions are symmetric with respect to the plane $\text{tg } \varphi = 0$. Two major areas correspond to horizontal and vertical orientations of the lattice [1]. Two additional small stability areas are connected with square lattices at $\varphi \approx 0^\circ$ and $\varphi \approx 26^\circ$ (see Fig. 3).

Let us draw a series of stress-strain diagrams, e.g. Fig. 4. According to [2] Cauchy stress tensor has the form

$$\underline{\underline{\sigma}} = \frac{1}{2V} \sum_k A_k \underline{\underline{F}}_k, \quad (14)$$

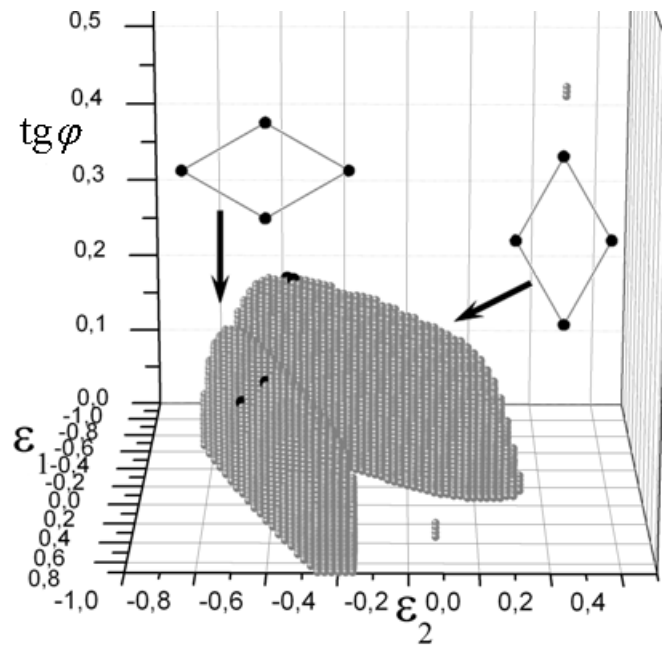


Fig. 2. Stability regions

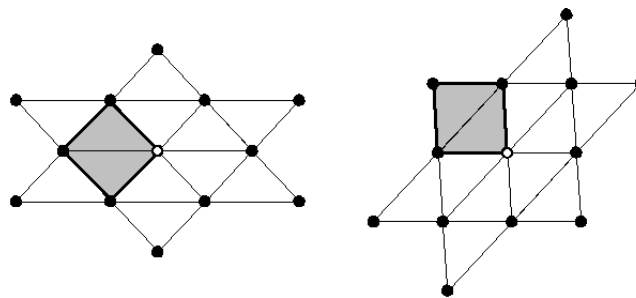


Fig. 3. Square lattices at $\varphi \approx 0^\circ$ and $\varphi \approx 26^\circ$

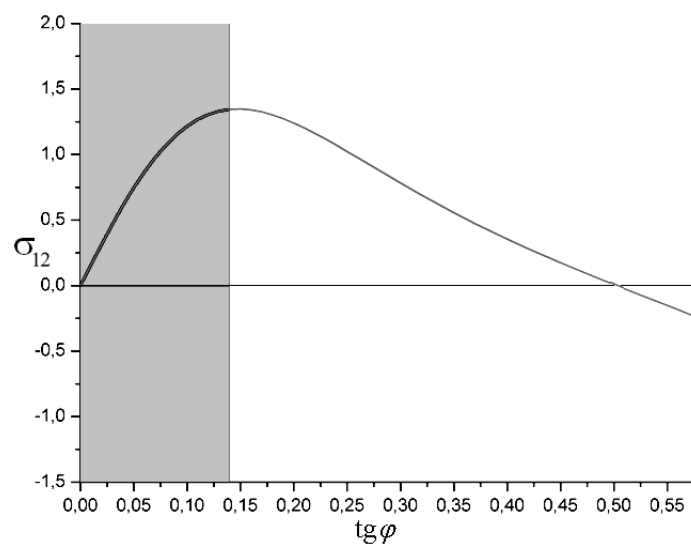


Fig. 4. Pure shear ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = 0$)

where $V = \sqrt{3}/2(1 + \varepsilon_1)(1 + \varepsilon_2)$. Grey zone in Fig. 4 corresponds to stability region, σ_{12} is diagonal component of Cauchy stress tensor.

In Fig. 4 we can see, that the loss of stability is strongly connected with the sign of the first derivative.

3. Concluding remarks

Stability analysis of 2D triangular lattice under finite arbitrary strain was carried out. In addition to [1] shear was taken into account. Two stability regions were obtained, when more than one coordination sphere were regarded, and a possibility of structural transition, which is equal to the change of lattice orientation, was noticed. Monte Carlo and analytical methods were used, and they proved to give practically equal results. Thus, Monte Carlo method can be applied to more complex cases, where it is impossible to accomplish analytical investigation, e.g. 3D lattices.

Acknowledgements

The authors are grateful to professor Anton M. Krivtsov for attention to this work and for useful discussions.

References

- [1] Podolskaya E. A., Panchenko A. Yu., Krivtsov A. M. Stability of 2D triangular lattice under finite strain // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. — 2011. — V. 2, No. 2. — P. 84–90.
- [2] Krivtsov A. M. Deformation and fracture of solids with microstructure [In Russian]. — M.: Fizmatlit, 2007. — 304 p.
- [3] Lurie A. I. *Nonlinear theory of elasticity*. — Amsterdam: North-Holland, 1990. — 617 p.
- [4] Tkachev P. V., Krivtsov A. M. Stability criterion of internal structure of the material [In Russian] // XXXIII Science week, St. Petersburg State Polytechnical University, Part V, 2004. — P. 4–6.
- [5] Podolskaya E. A., Tkachev P. V., Krivtsov A. M. FCC lattice stability analysis [In Russian] // XXXIX Science week, St. Petersburg State Polytechnical University, Part V, 2010. — P. 111–112.
- [6] Born M., Huang K. *Dynamical theory of crystal lattices*. — Oxford: Clarendon Press, 1954. — 420 p.

UDC 539.3

NONLINEAR DYNAMIC VARIATIONS IN INTERNAL STRUCTURE OF A COMPLEX LATTICE

A. V. Porubov¹, B. R. Andrievsky¹

¹Institute for Problems in Mechanical Engineering of RAS, Saint Petersburg, Russia
alexey.porubov@gmail.com

PACS 46.25.Cc, 68.35.Rh

Essentially nonlinear model of a crystalline bi-atomic lattice described by coupled nonlinear equations, is considered. Its nonlinear wave solutions account for dynamic variations in an internal structure of the lattice due to an influence of a dynamic loading. Numerical simulations are performed to study evolution of a kink-shaped dynamic variations in an internal structure of the lattice. Special attention is paid on the transition from kink-shaped to bell-shaped variations. It is shown how predictions of the known exact traveling wave solutions may help in understanding and explanation of evolution of localized waves of permanent shape and velocity in numerical solutions.

Keywords: bi-atomic lattice, numerical simulations.

Introduction

The cardinal, qualitative variations of the cell properties, lowering of potential barriers, switching of interatomic connections, arising of singular defects and other damages, phase transitions require development of essentially nonlinear models of a crystalline lattice taking into account deep variations in the structure. Recently such a nonlinear model of a crystalline bi-atomic lattice has been developed in Refs. [1,2]. The variations in the internal structure are described by coupled nonlinear equations which are derived for the vectors of macro-displacement U and relative micro-displacement u for the pair of atoms with masses m_1, m_2 ,

$$U = \frac{m_1 U_1 + m_2 U_2}{m_1 + m_2}, \quad u = \frac{U_1 - U_2}{a}$$

where a is a period of sub-lattice. The first variable allows us to describe macro-displacements, while the second variable accounts for the reference displacement of the atoms in the lattice. In the one-dimensional (1D) case, the coupled governing equations read [1,2]

$$\rho U_{tt} - E U_{xx} = S(\cos(u) - 1)_x, \quad (1)$$

$$\mu u_{tt} - \kappa u_{xx} = (S U_x - p) \sin(u). \quad (2)$$

Nonlinearity is introduced via the trigonometric functions that ensures description of translational symmetry in the crystalline lattice. The 1D formulation allows some analytical solutions to account for dynamic variations in the internal structure governed by function u while the strain function $v = U_x$ accounts for an external loading of the lattice. Of special interest are bell-shaped and kink-shaped localized solutions [3–7]. However, they belong to the traveling wave solutions, hence they cannot account for arising of localized internal variations. In particular, existence of the bell-shaped or kink-shaped dynamic structure depends on the phase velocity as follows from exact solutions [3]. However, how one or another velocity may be achieved from rather arbitrary input for u and v ? Only numerical simulations may answer this question. Previously the domain of the wave velocities has been studied where both macro- and micro-

Table 1. Wave shapes for $\sigma = 0$

V^2	$(0; c_L^2 - c_0^2)$	$(c_L^2 - c_0^2; c_L^2)$	$(c_L^2; c_L^2 + c_0^2)$	$> c_L^2 + c_0^2$
Shape of v	Tensile (4)	Tensile (4)	Compression (5)	Compression (4)
Shape of u	Kink	Bell-shaped	Kink	Kink
Choice of $Q_{\pm}$	Q_+	Q_-	Q_+	Q_+

bell-shaped strain waves co-exist [4–6]. Only some preliminary results obtained for the kinks in Ref. [7]. Now we consider the kink-shaped waves for u . Like in Refs. [4–6] the use of particular exact solution to design and describe numerical results is studied.

1. Exact kink-type solution

The function u may be found from Eq.(1) when all functions depend only on the phase variable $\theta = x - Vt - x_{11}$,

$$\cos(u) = 1 - \frac{(E - \rho V^2)U_{\theta} - \sigma}{S}, \quad (3)$$

where σ is a constant of integration. It is known that only bell-shaped exact localized traveling wave solutions exist for the macro-strain v [3]:

$$v_1 = \frac{A}{Q \cosh(k \theta) + 1}, \quad (4)$$

$$v_2 = -\frac{A}{Q \cosh(k \theta) - 1}. \quad (5)$$

whose parameters are defined for two values of σ , $\sigma = 0$ and $\sigma = -2S$ [3]. Thus, for $\sigma = 0$ we obtain

$$A = \frac{4S}{\rho(c_0^2 + c_L^2 - V^2)}, Q_{\pm} = \pm \frac{c_L^2 - V^2 - c_0^2}{c_L^2 - V^2 + c_0^2}, k = 2\sqrt{\frac{p}{\mu(c_L^2 - V^2)}} \quad (6)$$

where $c_L^2 = E/\rho$, $c_t^2 = \kappa/\mu$, $c_0^2 = S^2/(p \rho)$.

Depending on the value of the phase velocity, see Table 1, Eq.(3) gives rise to the solution for u in the kink-shaped or in the bell-shaped form [3–6]. In this paper we consider only the former solution which reads

$$u = \pm \arccos \left(\frac{(\rho V^2 - E)U_x}{S} + 1 \right) \text{ for } \theta > 0, \quad (7)$$

$$u = \pm 2\pi \mp \arccos \left(\frac{(\rho V^2 - E)U_x}{S} + 1 \right) \text{ for } \theta \leq 0, \quad (8)$$

In particular, the kink-shaped solution exists in the interval $(0; c_L^2 - c_0^2)$ as follows from Table 1. while the bell-shaped solution for u [3]

$$u = \pm \arccos \left(\frac{(\rho V^2 - E)U_x}{S} + 1 \right), \quad (9)$$

exists in the neighboring interval of velocities $(c_L^2 - c_0^2; c_L^2)$. Previously we have obtained in [7] that moving kink-shaped wave of internal variations u may arise in a lattice even if its initial velocity lies within the neighboring interval $(c_L^2 - c_0^2; c_L^2)$. The kink velocity is changed due to

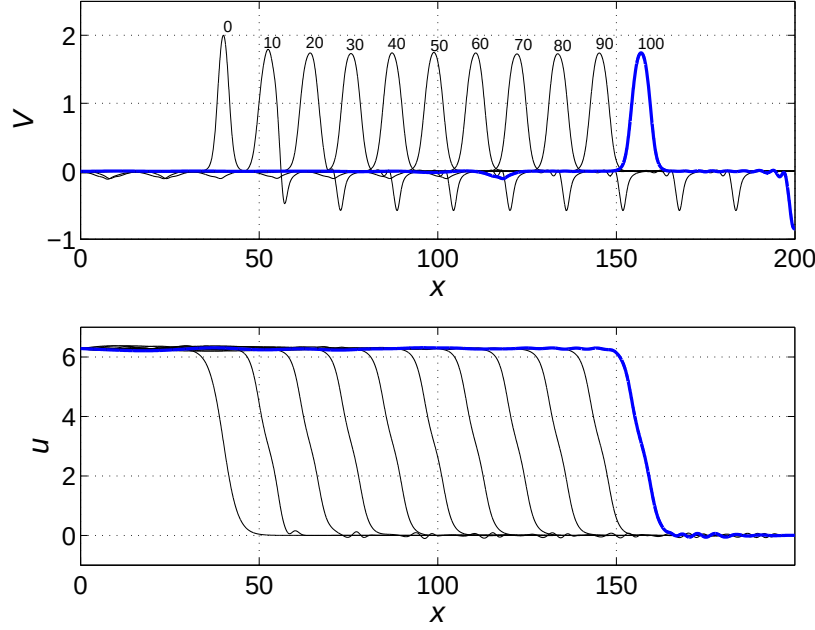


Fig. 1. Simultaneous propagation of localized bell-shaped macro-strain wave v and the kink-shaped wave u in the interval of velocities prescribed by the exact solution. Points of time correspond to the neighboring peaks. Final wave profiles are allocated in bold.

variations in the amplitude of the input of external loading v . Now we call attention to the waves evolution caused by variation in the relative position of the inputs for u and v .

2. Transition from kink to bell-shaped moving variations in the structure

To solve Eqs. (1), (2) numerically the standard MATLAB routine *ode45* is used [8]. The parameters chosen are $S = 1$, $p = 1$, $\rho = 1$, $c_0 = 1$, $c_L = 1.6$, $c_l = 2$, then the suitable for kinks values of V lie in the interval $(0, 1.25)$. The initial condition for v is chosen in the form (4) with $Q = Q_+$ and with initial velocity V . The condition for u is used in the form slightly differing from that of described by Eqs.(7), (8), namely, $u = \pi(1 - \tanh(k(x - x_{12})))$ where $k = 0.25$ is chosen to be as close as possible to the shape of the solution (7), (8).

First the case is considered when initial positions x_{11} of the input for v and x_{12} of that of u coincide and equal to 40 units. Shown in Fig. 1 is rather fast transition of the input u to that of the exact solution (7), (8) and further simultaneous stable propagation of this kink with the bell-shaped wave of v or an external loading. The velocity of the waves propagation lies in the interval $(c_L^2 - c_0^2; c_L^2)$ prescribed by the exact solution.

The initial position of the inputs should coincide according to the exact solution. Small difference in the relative position, $x_{11} = 40$, $x_{12} = 37.5$, yields perturbations on the profiles of the waves propagating with the velocity from the interval $(0; c_L^2 - c_0^2)$, see Fig. 2. Further increase in the relative initial positions, $x_{11} = 40$, $x_{12} = 36$, gives rise to a splitting of the wave v into two localized bell-shaped parts what is clearly seen at the final bold curve in Fig. 3. One can see that one part continues to move together with the kink-shaped wave u while the second one propagates faster. The last wave gives rise to an appearance of perturbations in the shape of u trapped by this part of v . Finally, at larger relative initial distance, $x_{11} = 40$, $x_{12} = 35$, the initial condition for u also splits into two parts as shown in Fig. 4. The kink-shaped part propagates with corresponding part of v like in Fig. 3 while the new bell-shaped part moves faster together

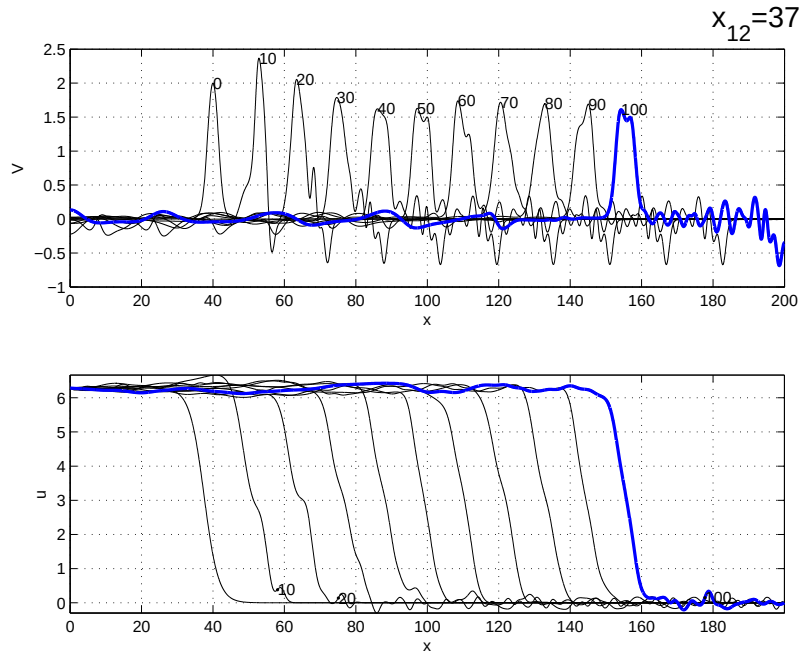


Fig. 2. Perturbations on the profiles of moving localized bell-shaped macro-strain wave and kink-shaped wave u when its initial position is slightly shifted behind that of v . Points of time correspond to the neighboring peaks. Final wave profiles are allocated in bold.

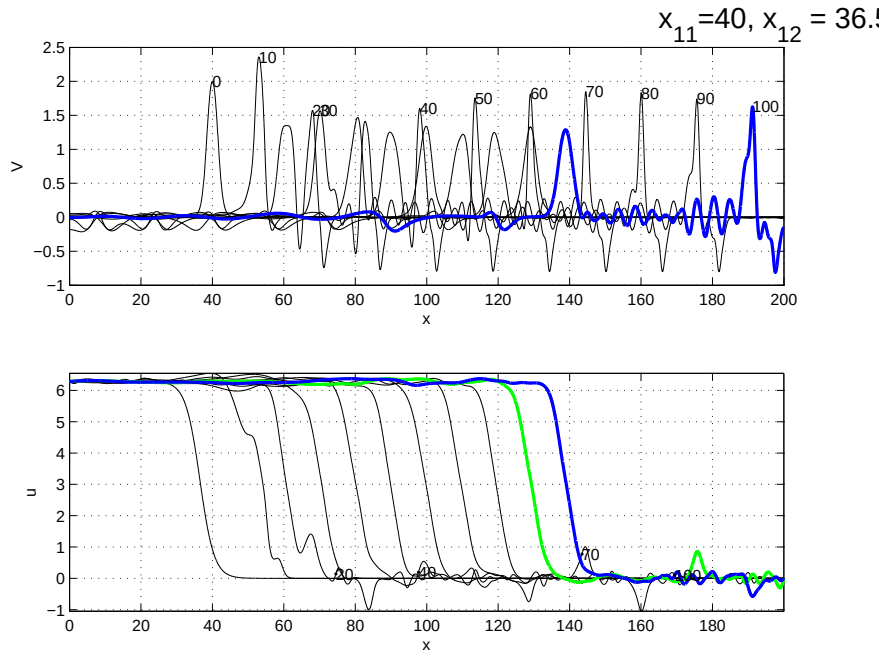


Fig. 3. Splitting of moving localized bell-shaped macro-strain wave v when the kink-shaped input for u is shifted more behind that of v . Points of time correspond to the neighboring peaks. Final wave profiles are allocated in bold.

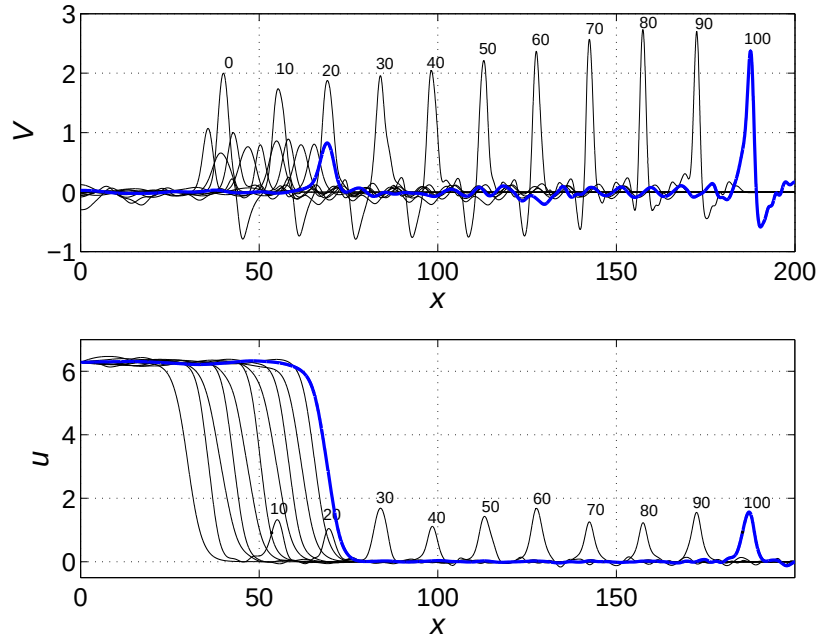


Fig. 4. Generation of moving localized bell-shaped micro-strain wave in a lattice from the kink-shaped input for u whose initial position is shifted behind that of v . Points of time correspond to the neighboring peaks. Final wave profiles are allocated in bold.

with corresponding bell-shaped wave v with the velocity from the interval $(c_L^2 - c_0^2; c_L^2)$ prescribed by the bell-shaped exact solutions.

3. Conclusions

It is shown that exact kink-shaped solution prescribes well the velocity interval required for propagation of the kink-shaped wave accounting for variations in the internal structure of the lattice. However, variation in the initial positions of the inputs for u and v gives rise to their splitting into two parts. These parts yield two pairs of the waves u and v propagating with different shapes and velocities. However, correspondence between the wave shape and its velocity is in an agreement with the analysis following from the traveling wave exact solution.

Acknowledgements

The work has been supported by the Russian Foundation for Basic Researches, projects No. 09-01-00469a and 10-01-00243-a.

References

- [1] Aero E.L. Micromechanics of a double continuum in a model of a medium with variable periodic structure // J. Eng. Math. — 2002. — V. 55. — P. 81–95.
- [2] Aero E.L., Bulygin A.N. Strongly nonlinear theory of nanostructure formation owing to elastic and nonelastic strains in crystalline solids // Mechanics of Solids. — 2007. — V. 42. — P. 807–822.
- [3] Porubov A. V., Aero E. L., Maugin G. A. Two approaches to study essentially nonlinear and dispersive properties of the internal structure of materials // Phys. Rev. E. — 2009. — V. 79, 046608.
- [4] Porubov A. V., Aero E. L., Andrievsky B. R. Dynamical properties of essentially nonlinear generalized continua // In: Maugin G. A., Metrikina A. V. (eds.), Mechanics of Generalized Continua. — Berlin: Springer, 2009. — P. 161–168.

- [5] Porubov A. V., Andrievsky B. R., Aero E. L. Nonlinear dynamic processes in media with internal structure // In: Altenbach H., Maugin G. A., Erofeyev V. I. (eds.), *Mechanics of Generalized Continua*. — New York: Springer, 2011. — P. 245–254.
- [6] Porubov A. V., Andrievsky B. R. Influence of coupling on nonlinear waves localization // *CNSNS*. — 2011. — V. 16. — P. 3964–3970.
- [7] Porubov A. V., Andrievsky B. R. Localized nonlinear strain waves in media with internal structure // In: *Vibration Problems, ICOVP2011*. — Berlin: Springer, 2011. — P. 687–692.
- [8] Shampine L. F., Reichelt M. W. // *SIAM J. Scientific Computing*. — 1997. — V. 18. — P. 1–22.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ МЕДИ

Е. И. Головнева¹, И. Ф. Головнев¹, В. М. Фомин¹

¹ Учреждение Российской академии наук Институт теоретической и прикладной механики
им. С. А. Христиановича Сибирского отделения РАН

elena@itam.nsc.ru, golovnev@itam.nsc.ru, fomin@itam.nsc.ru

PACS 31.15.xv, 65.80.-g, 82.60.Qr

В работе проведено молекулярно-динамическое исследование коэффициента теплового расширения (КТР) нанокластеров меди сферической и кубической формы в широком диапазоне размеров. Для этого был проведен нагрев нанокластера методом стохастических сил. При этом через определенное число шагов по времени проводился расчет ряда характеристик, в том числе найдены линейные размеры исследуемой наноструктуры, ее объем и температура. Далее были найдены значения КТР, построены его зависимости от размера и формы наноструктуры. Показано, что коэффициент теплового расширения зависит от размера наноструктуры и с увеличением размера приближается к экспериментальному значению для макрообразцов.

Ключевые слова: молекулярно-динамическое моделирование, медный нанокластер, коэффициент теплового расширения.

1. Введение

Коэффициент теплового расширения является одной из важнейших термодинамических характеристик материалов и до недавнего времени его находили исключительно из экспериментальных исследований. С появлением высокопроизводительных (мощных) электронно-вычислительных систем получил развитие метод молекулярной динамики, который, при наличии потенциалов межатомного взаимодействия для вещества, позволяет численно рассчитывать и эту характеристику материалов. До настоящего времени коэффициент теплового расширения находился методом молекулярной динамики для систем с использованием периодических граничных условий (см., например, [1–3]). А это означает, что моделировалась макросистема и найденный коэффициент не описывает свойства наноструктур. В то же время, авторы работы [4] на основе анализа экспериментальных данных сделали предположение об определяющей роли различия коэффициентов теплового расширения твердой и жидкой фаз металла при кристаллизации. Ими был предложен следующий механизм кристаллизации. Кристаллические кластеры с размерами порядка нанометров, являющиеся зародышами кристаллизации [5], имеют коэффициенты теплового расширения примерно на порядок больше аналогичной характеристики жидкой фазы. При понижении температуры расплава кристаллические кластеры уменьшают свои размеры больше, чем окружающая жидкая фаза. Это обуславливает возникновение градиента напряжений в объеме, изменяющего процесс диффузии атомов из жидкой фазы к кристаллическому кластеру, что в свою очередь значительно влияет на сам процесс кристаллизации.

Поставленная проблема определила необходимость исследования зависимости коэффициента теплового расширения металлических нанокластеров от размеров и формы. В

работе проведены расчеты для сферических и кубических нанокластеров меди с размерами до 9 нм.

2. Физическая система

Для исследования влияния размера и формы наноструктур на термодинамические свойства проведен молекулярно-динамический расчет коэффициента теплового расширения кластеров меди сферической и кубической формы, имеющих ГЦК-структуру. Выбрана ориентация кристаллов [100]. Размеры радиусов наносфер варьируются от 20 до 90 Å, а размеры ребер кубов — от 40 до 120 Å. Как известно, свойства металлов можно описать только с помощью многочастичных потенциалов межатомного взаимодействия. В связи с этим Доу и Баскесом [6,7] был предложен многочастичный потенциал взаимодействия атомов в металлах с гранецентрированной кубической решеткой, который рассчитывается в приближении так называемого «метода внедренного атома» (МВА). В данном случае выражение для потенциальной энергии имеет следующую форму:

$$U = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}),$$

где ρ_i — электронная плотность в месте расположения атома с номером i , вызванная присутствием остальных атомов в системе. Для ее расчета использовались усредненные по углу электронные плотности свободных атомов $f_i(r)$, вычисленные при помощи теории Хартри—Фока. Таким образом электронная плотность будет иметь вид:

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} f_j(r_{ij}).$$

Парные потенциалы описывают отталкивание атомов:

$$\phi_{ab}(r) = \frac{Z_a(r) Z_b(r)}{r},$$

а эффективный заряд атома $Z_a(r)$ монотонно уменьшается с увеличением расстояния за счет экранировки. Зависимость $F(\rho)$ вытекает из условия удовлетворения системы универсальному уравнению состояния, предложенному в [8], согласно которому связь между когезионной энергией и объемом ячейки Вигнера-Зейца для широкого класса веществ описывается универсальной зависимостью с привлечением всего двух параметров.

Развитием идей Доу и Баскеса явилась разработка значительного количества потенциальных функций типа МВА для целого ряда ГЦК металлов и их сплавов, что дало возможность исследовать их объемные, поверхностные свойства, такие как поверхностная релаксация решетки, свойства жидкого состояния [9]. Авторы [10] придали МВА потенциалу твердый теоретический базис.

Однако, для более точного описания энергетики дефектов упаковки в кристалле, потенциальные функции должны учитывать взаимодействие атомов в первых трех координационных сферах. Это связано, например, с тем, что атомы дефекта упаковки в ГЦК кристалле локально находятся в структуре гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решетки. Отличие же функций радиального распределения ГЦК и ГПУ кристаллов начинается только с третьей координационной сферы. Из этих соображений в работе использовался потенциал взаимодействия Воутера [11], который учитывает взаимодействие атомов в первых трех координационных сферах. Функции $f(r)$, $\phi(r)$ и $F(\rho)$, рассчитанные для кристаллов Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Al, даны авторами в табличном виде. Для их аналитического представления в настоящей работе использовались локальные сплайны (В-сплайны) третьей степени. При таком представлении итоговый потенциал имеет непрерывную вторую производную, что,

безусловно, является необходимым при использовании численной схемы второго порядка точности по временному шагу.

2.1. Охлаждение системы

Все расчеты проведены методом молекулярной динамики с использованием скоростной модификации Верле [12]. Шаг по времени при этом был равен $\tau = 10^{-16}$ с, а полный процесс охлаждения длился 250000 шагов по времени. Далее, находится минимум потенциальной энергии системы с помощью метода искусственной вязкости [13]. Таким образом, находилось состояние системы при температуре, близкой к абсолютному нулю, что соответствует статистически равновесному состоянию кристалла.

Суть метода искусственной вязкости состоит в следующем. На первом этапе моделирования выбираются форма и размер наноструктуры, которые определяются поставленной задачей. Однако, расположение атомов или молекул в такой системе соответствуют идеальной кристаллической структуре для которой и находился потенциал межатомного взаимодействия. В связи с этим, вся система не находится в минимуме потенциальной энергии из-за наличия развитой поверхности. Возникает задача нахождения расположения атомов в минимуме потенциальной энергии. Традиционные численные методы здесь не применимы, т.к. мы имеем системы включающие десятки и сотни тысяч атомов или, то же самое, аргументов в потенциальной функции системы $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots)$. В связи с этим используется на практике динамический поиск минимума потенциальной энергии. Он заключается в том, что системе предоставляется возможность эволюционировать в соответствии с динамическими законами механики, но при этом включается диссипативный процесс, который приводит к уменьшению первоначального избытка потенциальной энергии системы. В этом случае на атомы все время действуют диссипативные силы $\vec{F}_i = -\nu \vec{p}_i$, где $\vec{p}_i$ - импульсы атомов, а ν — коэффициент искусственной вязкости. Вариация этой величины позволяет ускорить или замедлить процесс эволюции системы в состояние с минимумом потенциальной энергии. Температура определялась через хаотическую составляющую кинетической энергии атомов системы.

Зависимость температуры системы в процессе охлаждения показана на рис. 1, а на рис. 2 — зависимость изменения потенциальной энергии системы. Полученные координаты и импульсы атомов использовались далее в качестве начальных данных.

2.2. Разогрев системы

После охлаждения системы, полученные координаты и импульсы атомов использовались в качестве начальных данных для разогрева наноструктуры с помощью метода стохастических сил [14]. В рамках этого метода решается динамическая задача движения атомов под действием стохастических сил, определяемых с помощью датчика случайных чисел. Параметрами действующей случайной силы являются: средняя частота ударов ω вдоль каждой декартовой оси и амплитуда f_0 , обеспечивающая прирост компоненты импульса атома при одном ударе $\Delta p = f_0 \tau$.

Так как координаты атомов при ударе не меняются, скорость разогрева в данном случае определяется приростом кинетической энергии:

$$\frac{\Delta E}{\Delta t} = \omega \sum_{a=1}^3 \sum_{i=1}^N \left(\frac{(p_i^a + \Delta p)^2}{2m} - \frac{(p_i^a)^2}{2m} \right) = \frac{\omega}{2m} \sum_{a=1}^3 \sum_{i=1}^N (2p_i^a \Delta p + (\Delta p)^2),$$

с последующим переносом энергии из кинетической в потенциальную составляющую. Первое слагаемое в скобках в правой части этого выражения при суммировании обращается

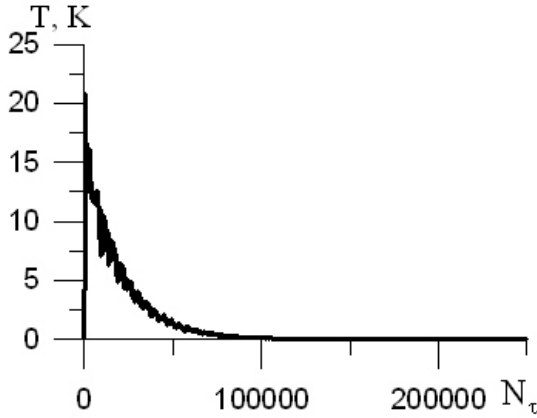


Рис. 1. Зависимость температуры от числа шагов по времени

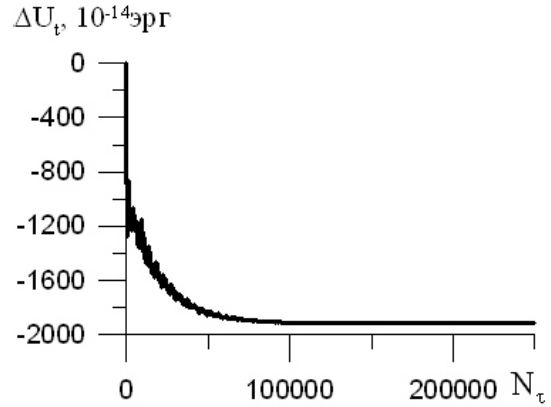


Рис. 2. Зависимость изменения потенциальной энергии системы от числа шагов по времени

в нуль, так как случайные силы и импульсы не коррелированы, и в итоге имеем:

$$\frac{\Delta E}{\Delta t} = \frac{3\omega N}{2m} (\Delta p)^2.$$

Таким образом, скорость разогрева не зависит от энергии кластера, в этом и заключается главное преимущество данного способа разогрева по сравнению с широко используемым масштабированием импульсов. Параметры случайной силы подбирались в соответствии с требованием равновесного состояния кластера в каждый момент процесса разогрева.

При этом через каждые 25 К разогрев прекращается, и система релаксирует в течение 10^{-12} с к термодинамическому равновесному состоянию, которое определяется по λ -критерию Колмогорова [15]. В определенные моменты времени для всей совокупности атомов находился параметр

$$\lambda = \sqrt{N} \max |F^*(p) - F(p)|$$

где $F^*(p)$ — статистическая функция распределения значений импульсов, а $F(p)$ — соответствующая теоретическая функция распределения. С помощью параметра λ определялась вероятность реализации гипотезы о нормальном распределении

$$P_\lambda = 1 - \sum_{k=-\infty}^{+\infty} (-1)^k \exp(-2k^2\lambda^2).$$

Численные исследования показали, что для значений $P_\lambda \geq 0.8$ распределение импульсов описывается распределением Максвелла.

После того, как система отрелаксировала к равновесному состоянию, все необходимые характеристики усреднялись по тепловым флуктуациям на интервале 10^{-12} с. Таким образом, была найдена зависимость радиусов, длин ребер и объемов кластеров от температуры.

2.3. Расчет размеров системы

Для нахождения коэффициента теплового расширения необходимо было определить линейные размеры кластеров. Он проводился по следующей схеме. Центр масс как кубического, так и сферического нанокластеров помещался в начало координат.

В нанокластерах кубической формы грани располагались перпендикулярно осям координат. Поэтому средняя координата ξ_i , где $\xi_i = x, y, z$, каждой грани куба вычислялась как среднее значение координат атомов ξ_i соответствующей грани. Линейный размер кластера вдоль той или иной оси координат находился как разница между средними координатами внешних атомных плоскостей, перпендикулярных выбранной оси.

Нанокластеры сферической формы в действительности не являются идеальной сферой, а представляют собой многогранник, каждая грань которого — внешняя атомная плоскость. Поэтому в качестве радиуса сферы использовалось расстояние от центра масс сферы до самого удаленного атома на внешней грани.

3. Результаты расчетов

Полученная в результате расчетов зависимость относительных изменений радиусов $\Delta \tilde{R} = (R - R_0)/R_0$ от температуры для разных начальных размеров кластеров приведена на рис. 3. Необходимо отметить, что в случае сферических кластеров наблюдается сильная зависимость тангенса угла наклона от начального размера структур вплоть до 80 Å. При этом угол наклона уменьшается с увеличением радиуса. Так, для сфер с радиусами 80 и 90 Å зависимости относительного изменения радиуса от температуры практически совпадают. Таким образом, можно сделать вывод, что при дальнейшем увеличении радиусов, эта величина выйдет на асимптоту, соответствующую аналогичной характеристике для макротел.

На следующем этапе расчетов была проведена линейная интерполяция по температуре для каждого фиксированного начального значения линейного размера кластеров. Для нахождения линейного коэффициента теплового расширения было использовано известное выражение $\Delta \tilde{R} = (R - R_0)/R_0 = \alpha_R \Delta T$. С помощью метода наименьших квадратов были построены соответствующие интерполяционные полиномы, и была найдена зависимость линейного коэффициента теплового расширения от начального размера наноструктур.

Коэффициенты теплового расширения для нанокластеров кубической формы находились аналогично. На рис. 4 приведена зависимость относительного изменения длины ребра куба от температуры для разных размеров нанокластеров. Для иллюстрации на эту зависимость нанесена интерполяционная прямая. По рисунку видно, что она хорошо передает зависимость относительного изменения длины ребра куба для всего исследуемого интервала размеров.

Окончательные результаты расчетов КТР для сферических и кубических кластеров представлены на рис. 5. Для удобства на этом же рисунке приведен интервал $(1.65 \div 1.75 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1})$ экспериментальных значений коэффициента теплового расширения меди, найденных для макроскопических образцов.

Как видно, размеры и форма кластера оказывают сильное влияние на процесс теплового расширения. Для сферических кластеров наблюдается уменьшение коэффициента теплового расширения с увеличением размеров. При этом наблюдается приближение расчетного значения линейного коэффициента теплового расширения к экспериментальным значениям.

Аналогичным образом проведены молекулярно-динамические расчеты объемного коэффициента теплового расширения для нанокластеров сферической и кубической формы.

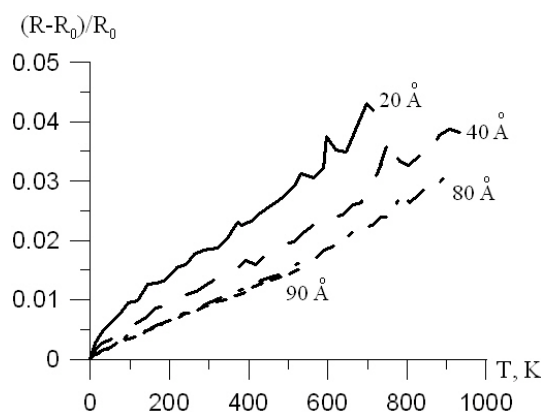


РИС. 3. Зависимость относительного изменения радиуса нанокластера от температуры для различных начальных радиусов. Сплошная линия — $R=20$ Å, штриховая линия — $R=40$ Å, штрих-пунктирная линия — $R=80$ Å, пунктирная линия — $R=90$ Å

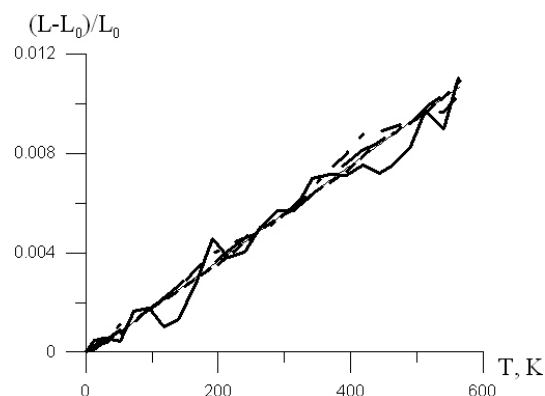


РИС. 4. Зависимость относительного изменения длины ребра куба от температуры для кубов разных размеров. Сплошная линия — $L=40$ Å, штрих-пунктирная линия — $L=80$ Å, штриховая линия — $L=100$ Å, пунктирная линия — $L=120$ Å

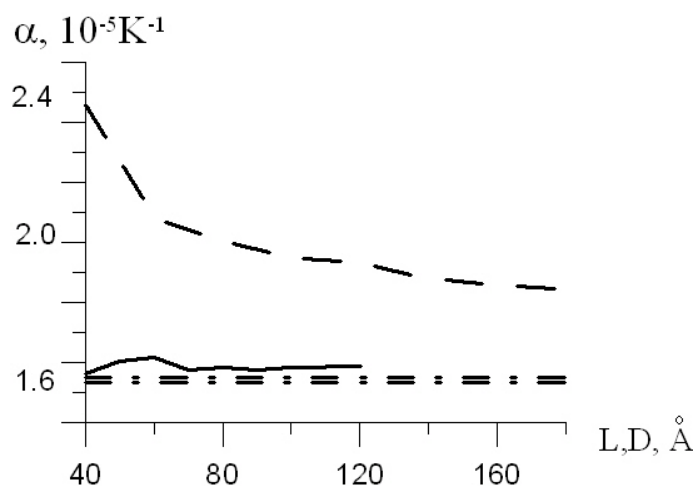


РИС. 5. Зависимость линейного коэффициента теплового расширения от размера кластера (L — длина ребра куба, D — диаметр сферы). Сплошная линия — линейный коэффициент теплового расширения кубического кластера от длины ребра куба. Штриховая линия — линейный коэффициент теплового расширения сферического кластера от его диаметра. Штрих-пунктирная линия — интервал экспериментальных значений медных макро-образцов

Из физики твердого тела известно, что линейный коэффициент теплового расширения примерно в три раза меньше объемного коэффициента теплового расширения. Полученные результаты молекулярно-динамических расчетов отражают подобное соотношение для всех исследуемых в данной работе кластеров.

4. Заключение

На основе полученных результатов сделан ряд выводов:

- Как линейный, так и объемный коэффициенты теплового расширения металлических нанокластеров сферической формы зависят от размера исследуемой системы.
- С увеличением размера сферического нанокластера наблюдается приближение значений коэффициента теплового расширения к экспериментальным значениям, полученным для макротел (в данном случае - медь).
- Для нанокластера кубической формы не наблюдается зависимость от размера в пределах погрешности расчетов. Полученные значения как линейного, так и объемного коэффициента теплового расширения для кубов, близки к экспериментальному значению, полученному для макротел.
- Значение $\alpha_{\text{ктр}}$ для наноразмерных объектов зависит от формы этих объектов.
- По предложенной методике могут быть рассчитаны коэффициенты теплового расширения для любых металлов, для которых имеется хорошо апробированный потенциал межатомного взаимодействия.

Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта ОЭММПУ РАН № 13 «Трибологические и прочностные свойства структурированных материалов и поверхностных слоев».

Литература

- [1] Sekkal W., Bouhafs B., Aourag H., Certier M. Molecular-dynamics simulation of structural and thermodynamic properties of boron nitrid // J. Phys. Condens. Matter. — 1998. — V. 10. — P. 4975–4984.
- [2] Moon Won Ha, Hwang Ho Jung. Structural and thermodynamical properties of GaN: a molecular dynamics simulation // Physics Letters A. — 2003. — V. 315. — P. 319–324.
- [3] Berroukche A., Soudini B., Amara K. Molecular dynamics simulation study of structural, elastic and thermodynamic properties of tin below 286 K // Int. J. Nanoelectronics and Materials. — 2008. — V. 1. — P. 41–51.
- [4] Губернаторов В.В., Сычева Т.С., Романов Е.П., Владимиров Л.Р. Роль теплового расширения фаз в процессе кристаллизации и рекристаллизации металлов // Докл. акад. наук. — 2007. — Т. 413, № 1. — С. 41–44.
- [5] Гельд П.В., Сидоренко Ф.А. Силициды переходных металлов четвертого периода. — М.: Металлургия, 1971. — 582 с.
- [6] Foiles S.M. Calculation of the surface segregation of Ni-Cu alloys with the use of the embedded-atom method // Phys. Rev. B. — 1985. — V. 32. — P. 7685–7693.
- [7] Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S. Embedded-atom method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys // Phys. Rev. B. — 1986. — V. 33. — P. 7983–7991.
- [8] Rose J.H., Smith J.R., Guinea F., Ferrante J. Universal features of the equation of state of metals // Phys. Rev. B. — 1984. — V. 29. — P. 2963–2969.
- [9] Garrison B.J., Srivastava D. Potential energy surfaces for chemical reactions at solid surfaces // Annu. Rev. Phys. Chem. — 1995. — V. 46. — P. 373–394.
- [10] Jacobsen K.W., Norskov J.K., Puska M.J. Interatomic interactions in the effective-medium theory // Phys. Rev. B. — 1987. — V. 35. — P. 7423–7442.
- [11] Voter A.F. Embedded Atom Method Potentials for Seven FCC Metals: Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, and Al. Los Alamos Unclassified Technical Report // LA-UR-93-3901, 1993. — 9 p.
- [12] Allen M.P., Tildesley D.J. Computer simulation of liquids. — Oxford, N.Y.: Clarendon Press, 1987. — 385 p.

- [13] Golovnev I.F., Golovneva E.I., Fomin V.M. Simulation of quasi-static processes in the crystals by molecular dynamics method // Physical mesomechanics. — 2003. — V. 6, № 5-6. — P. 41–45.
- [14] Bolesta A.V., Golovnev I.F., Fomin V.M. Contact melting of nickel cluster at collision with rigid wall // Physical mesomechanics. — 2001. — V. 4, № 1. — P. 5–10.
- [15] Колмогоров А.Н. Теория вероятностей и математическая статистика. — М.: Наука, 1986. — 534 с.

УДК 546.261

МОДЕЛИРОВАНИЕ SiC ФАЗ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУР

Е. А. Беленков¹, Э. Н. Агалямова¹, В. А. Грешняков¹

¹Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

belenkov@csu.ru

PACS 61.46.-w, 61.50.Ah

Предложена классификационная схема и модельный метод формирования фаз карбида кремния на основе наноструктур. Методами молекулярной механики и полуэмпирическими квантовомеханическими методами выполнен расчет геометрически оптимизированной структуры кластеров полиморфных разновидностей карбида кремния, определены их структурные параметры и некоторые свойства — плотности, энергии сублимации. Установлено, что возможно существование двадцати одной SiC-фазы, атомы в которых находятся в кристаллографически эквивалентных состояниях. Структура 17 из этих карбидкремниевых фаз описана и исследована для карбида кремния впервые.

Ключевые слова: карбид кремния, карбидкремниевые фазы, политипизм, полиморфизм, молекулярное моделирование, фазообразование.

1. Введение

Интерес к исследованию наноструктур связан, в первую очередь, с их особыми физико-химическими свойствами, отличающихся от свойств кристаллических соединений одинакового с наносистемами химического и фазового состава. Достигнутые к настоящему времени успехи в исследовании и описании структуры наносистем позволяют использовать эти результаты для теоретического описания кристаллических фаз. Наиболее тщательно изученными наноструктурами являются углеродные - нанотрубки, фуллерены и графеновые слои, на основе которых возможно описание структуры кристаллических фаз с преимущественно ковалентным типом химической связи. Такое теоретическое описание было недавно сделано для алмазоподобных углеродных фаз [1]. Необходимо выполнить аналогичное исследование для фаз бинарных соединений, типичным представителем которых является карбид кремния.

Существует большое разнообразие карбидкремниевых фаз с различной структурой. Среди политипных модификаций карбида кремния выделяют фазы, имеющие кубическую кристаллическую структуру — β -SiC (или 3C-SiC), стабильную до 2000°C, а также фазы, имеющие гексагональную и ромбоэдрическую α -SiC-структуру (например, 2H-SiC, 4H-SiC, 6H-SiC и nH-SiC, 15 R, 21 R и др.), стабильную при более высоких температурах [2-4]. Основные структурные отличия политипов определяются только порядком чередования и периодом повторяемости слоев в направлении кристаллографической оси Z , типом примитивной элементарной ячейки, а также степенью гексагональности. Свойства различных политипных разновидностей SiC близки [2-6].

Структура фаз карбида кремния подобна структуре фаз ряда соединений с преимущественно ковалентным типом связей — алмазоподобным, кремниевым и др. [2-5]. Для алмазоподобных фаз существует ряд структурных разновидностей, не являющихся политипами [1,7-10]. Поэтому необходим поиск карбидкремниевых фаз аналогов. Актуальность

исследования таких фаз обусловлена тем, что их структура может варьироваться в более широком диапазоне, чем у политипов; их свойства могут существенно различаться, и карбидкремниевые материалы с такой структурой могут найти широкое применение в качестве конструкционных материалов, а также в электронных устройствах.

Получение новых карбидкремниевых фаз возможно из SiC кластеров. Возможная структура таких кластеров исследовалась в ряде работ. Так, в работе [12], был выполнен теоретический расчет структуры и тепловых свойств оптимизированных «гетерофуллеренов» $C_{54}Si_6$. В работе [13] авторами исследованы электронная структура и стабильность кластеров Si_xC_{n-x} . Ранее подобные кластеры карбида кремния уже были синтезированы и исследованы в работе [14]. Оптимизированная конфигурация, электронная структура и спектральные характеристики были рассчитаны в работе [15] для фуллереноподобных кластеров $Si_{12}C_{12}$ и ряда других широкозонных полупроводников состава $X_{12}Y_{12}$, как наиболее стабильных.

Наиболее полный ряд кристаллообразующих кластеров карбида кремния (фулсиценов) Si_nC_n и кристаллов на их основе — фулсиценитов был теоретически подробно исследован в работе [16]. Для кластеров со значением $n=12, 16, 18, 24, 36, 60$ рассчитаны энергетические характеристики, установлена зависимость искажений конфигурации и стабильности кластеров углерода и карбида кремния от количества атомов углерода и кремния в составе кластера. Для построенных кластеров получены значения длин связей и углов между связями. Кроме того, авторами выполнено моделирование методами молекулярной динамики кристаллической структуры фаз, построенных на основе сферических кластеров Si_nC_n , где $n=12, 24$. По результатам расчетов впервые было предложено 5 новых фаз, а также теоретически рассчитаны их дифрактограммы [16].

Таким образом, к настоящему времени экспериментально синтезирован ряд новых фуллереноподобных кластеров SiC. На основе некоторых из них были предложены и теоретически исследованы новые карбидкремниевые фазы. Однако закономерности формирования таких фаз остаются недостаточно изученными; отсутствует классификационная схема таких фаз; остается неясным, существование какого количества таких фаз возможно; на основе каких наноструктур-предшественников (помимо фуллереноподобных кластеров) возможно их построение; а также какова конечная структура новых карбидкремниевых фаз. В данной работе выполнен теоретический анализ возможной структуры карбидкремниевых фаз, в которых атомы углерода и атомы кремния находятся в кристаллографически эквивалентных состояниях, а также выполнен расчет их структуры и некоторых свойств.

2. Структурная модель и методика расчета карбидкремниевых фаз

SiC-фазы относятся к соединениям с преимущественно ковалентным типом химических связей и должны образовывать структуры, аналогичные структурам алмазоподобных фаз. В работе [1] ранее была разработана схема классификации структурных разновидностей алмазоподобных фаз и модельный механизм их получения. Для карбидкремниевых фаз можно предложить аналогичную схему классификации и модельный механизм генерации их структуры.

Исходными структурными элементами для модельного получения новых карбидкремниевых фаз могут быть наноструктуры-предшественники, в качестве которых были использованы слои, состоящие из атомов кремния и углерода (рис. 1), каркасные карбидкремниевые наноструктуры — фуллереноподобные кластеры SiC (рис. 2) и однослойные SiC-нанотрубки (рис. 3).

В качестве механизмов получения полиморфных разновидностей SiC использовались сшивка наноструктур-предшественников или совмещение атомов наноструктур-предшественников. При этом все атомы в этих предшественниках должны находиться в эквивалентных кристаллографических состояниях. Экспериментально модельный способ получения карбидкремниевых фаз из модельных наноструктур-предшественников, по-видимому, не может быть реализован, однако позволяет получить и описать все возможные структуры полиморфных разновидностей SiC.

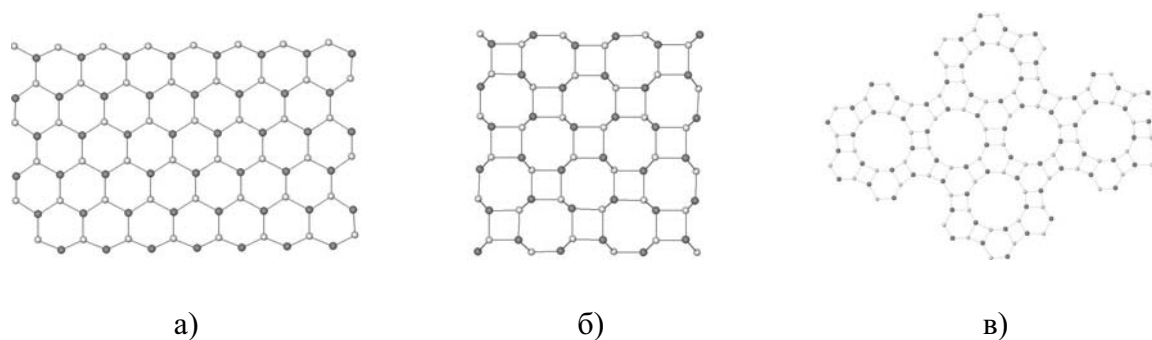


Рис. 1. SiC — слои, состоящие из: а) 6-угольников; б) 4- и 8-угольников; в) 4-, 6-, 12-угольников (черным цветом обозначены атомы углерода, белым — кремния)

В случае, когда наноструктурой-предшественником является SiC-слой, в качестве таких предшественников были рассмотрены 3 типа модельных SiC-слоев, состоящих из: 1) 6-угольников, 2) 4- и 8-угольников, 3) 4-, 6- и 12-угольников.

В том случае, когда наноструктурой-предшественником является однослойная SiC-нанотрубка, карбидкремниевые фазы, в которых атомы находятся в кристаллографически эквивалентных состояниях, могут быть получены только из следующих шести нанотрубок: (2,2), (3,3), (2,0), (3,0), (4,0) и (6,0) (рис. 2). Ограниченность ряда нанотрубок связана с тем, что при сшивке или совмещении нанотрубок с большими индексами или любыми хиральными нанотрубками часть атомов в них остается связанными только с тремя соседними, и получаются структуры, в которых атомы находятся в различных кристаллографически неэквивалентных состояниях, которые в данной работе не рассматриваются.

В качестве третьего из возможных вариантов наноструктур-предшественников карбидкремниевых фаз был рассмотрен ряд фуллереноподобных кластеров, а именно SiC-кластеры Si_4C_4 , Si_8C_8 , $\text{Si}_{12}\text{C}_{12}$, $\text{Si}_{24}\text{C}_{24}$ (рис. 3). Существование модельных кластеров-предшественников с количеством атомов менее восьми (Si_2C_2 , Si_3C_3) оказывается невозможным, поскольку в этом случае нарушается порядок расположения атомов кремния и углерода в решетке (необходимо наличие соединений между атомами одного сорта). Вместе с тем малое количество кластеров в этом ряду связано с наличием ряда ограничивающих факторов. Во-первых, как и в случае нанотрубок больших диаметров, сшивкой или совмещением фуллереноподобных кластеров, содержащих большее число атомов, можно получить только фазы, в которых атомы находятся в разных кристаллографически неэквивалентных позициях. Вторым фактором, отсеивающим некоторые фуллереноподобные кластеры с числом атомов меньше 48, является требование нахождения атомов углерода и атомов кремния в одинаковых состояниях, поэтому каркасные молекулы, для которых это требование не выполняется, в ряд не попадают. Наконец, третьим ограничивающим

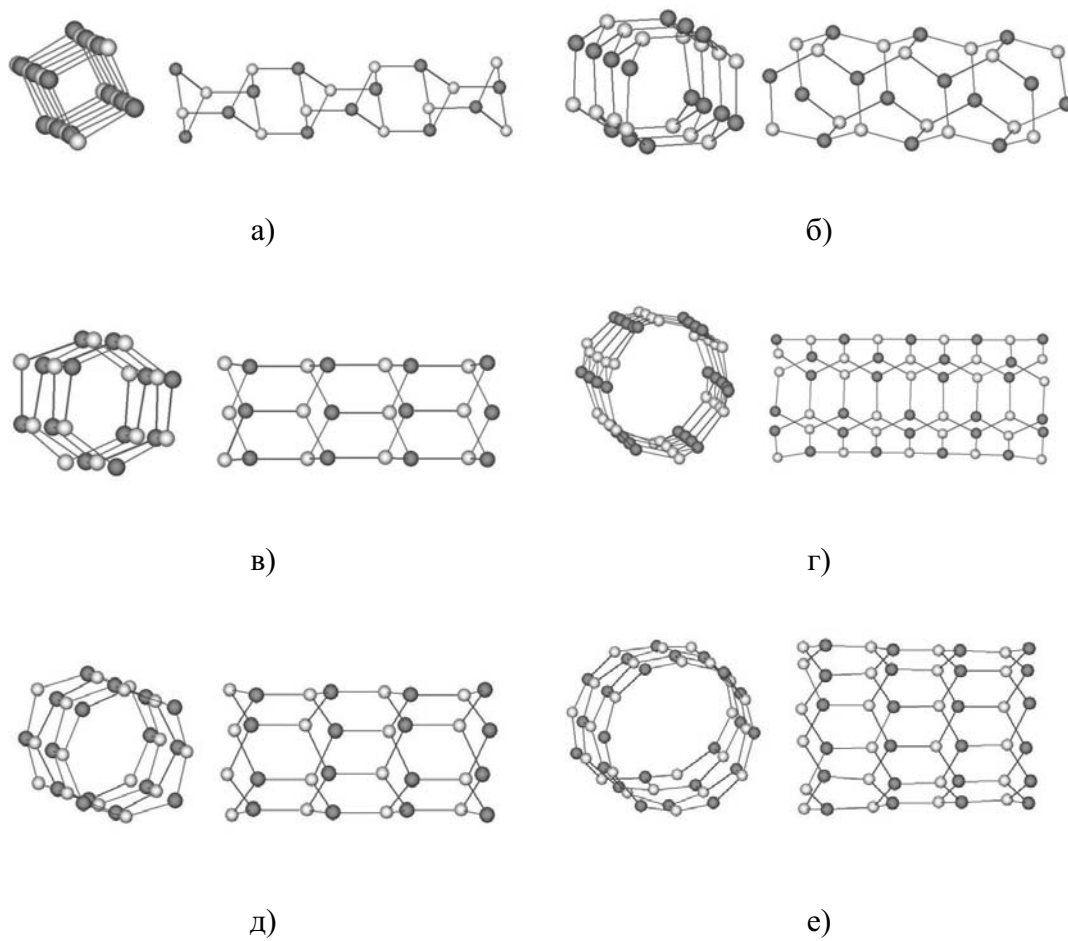


Рис. 2. SiC — нанотрубки: а) (2,0); б) (2,2); в) (3,0); г) (3,3); д) (4,0); е) (6,0)

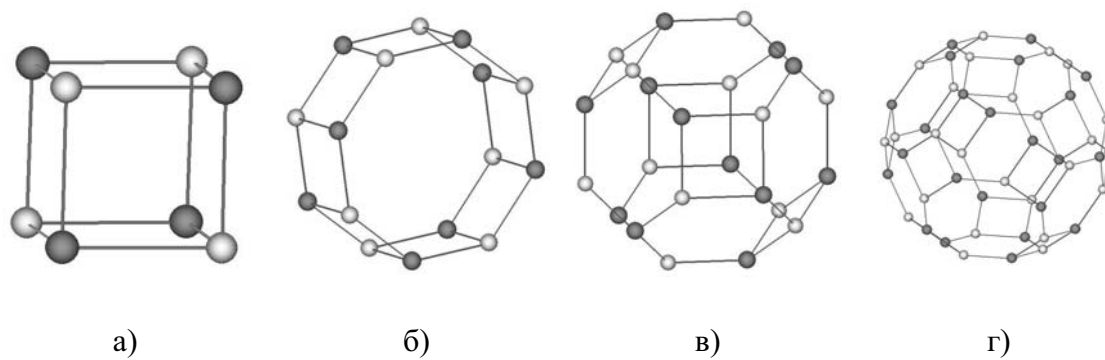


Рис. 3. Фуллереноподобные SiC — кластеры: а) Si_4C_4 ; б) Si_8C_8 ; в) $\text{Si}_{12}\text{C}_{12}$; г) $\text{Si}_{24}\text{C}_{24}$

фактором является необходимость построения из кластеров-предшественников периодических кристаллических структур; периодические структуры можно построить из кластеров, имеющих оси симметрии только 2, 3, 4, 6 или 8 порядков. Среди перечисленных выше фуллереноподобных наноструктур-предшественников отсутствует только один кластер Si_6C_6 , не отсеивающийся по перечисленным выше трем критериям. Данный фуллереноподобный кластер не вошёл в ряд из-за того, что SiC-фаза, получающаяся в результате сшивки таких кластеров, также может быть получена в результате сшивки каркасной молекулы $\text{Si}_{24}\text{C}_{24}$.

Первый механизм модельного получения карбидкремниевых фаз — сшивка наноструктур-предшественников. В результате данной операции происходит образование связей Si-C между атомами структур предшественников. На рисунках 4, 5 представлены наглядные примеры процесса получения структур карбидкремниевых фаз путем сшивки SiC-нанотрубок и фуллереноподобных кластеров SiC, соответственно.

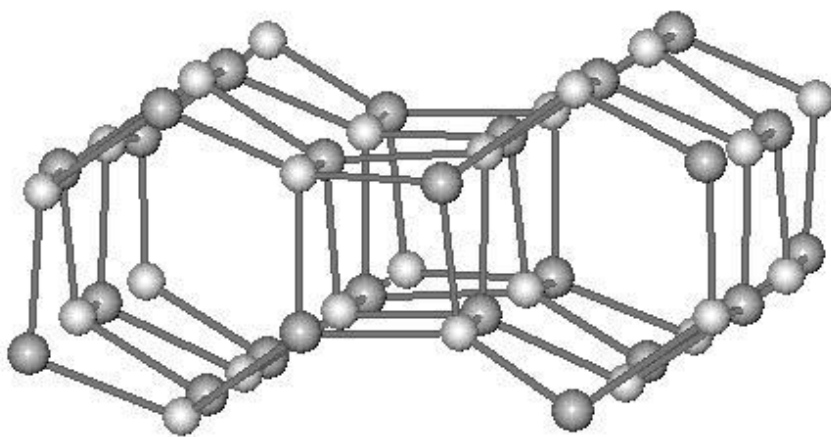


Рис. 4. Фрагмент структуры фазы TA4, показывающий сшивку двух SiC-нанотрубок (3,0)

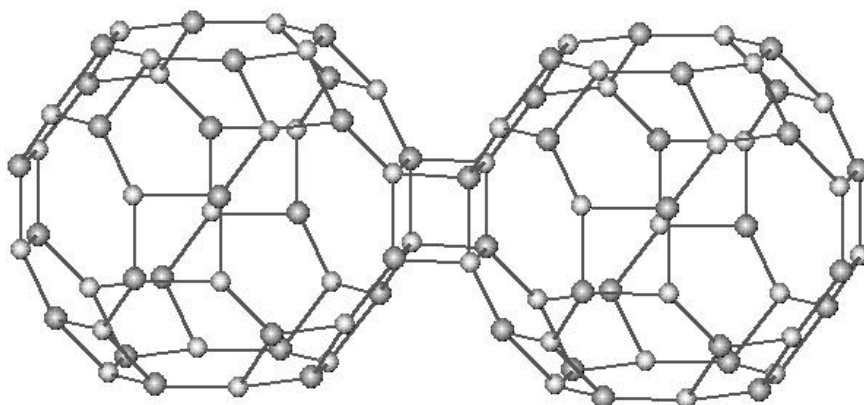


Рис. 5. Модельное получение структуры CA4 путем сшивки квадратных граней фуллереноподобных кластеров $\text{Si}_{24}\text{C}_{24}$

Второй механизм модельного получения карбидкремниевых фаз заключается в совмещении атомов их структур-предшественников. При этом происходит совмещение одинаковых граней наночастиц предшественников с последующим удалением атомов у одной из совпавших граней и сшивкой оборванных связей. Наглядные примеры образования структур карбидкремниевых фаз из SiC-нанотрубок и фуллереноподобных SiC-кластеров представлены на рис. 6 и 7, соответственно.

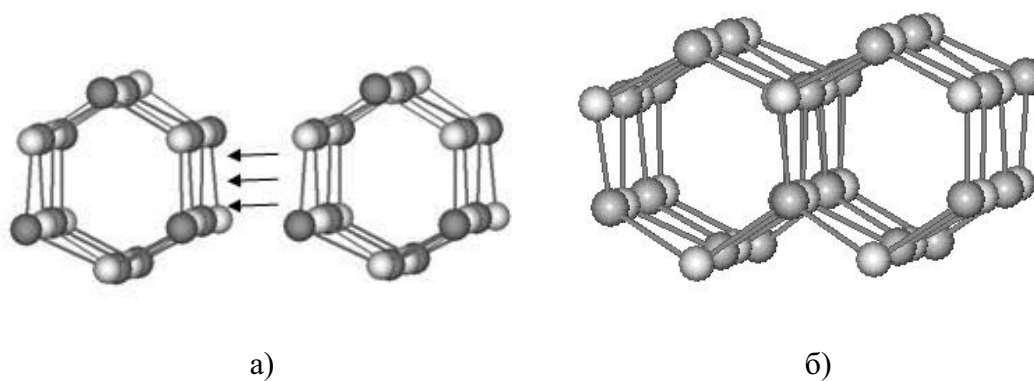


РИС. 6. Механизм получения структуры, основанный на совмещении нанотрубок SiC (3,0): а) сближение SiC-нанотрубок; б) совмещение стенок SiC-нанотрубок

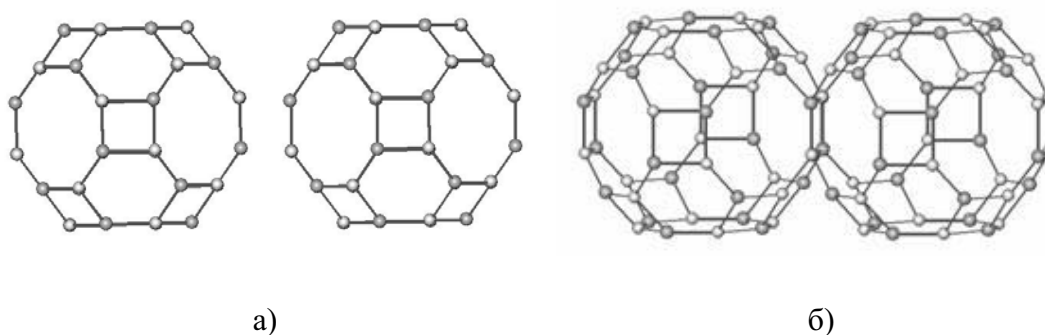


РИС. 7. Механизм получения структуры на основе совмещения SiC-кластеров $\text{Si}_{12}\text{C}_{12}$: а) сближение кластеров квадратными гранями; б) совмещение стенок кластеров

3. Результаты исследования

В результате моделирования новых полиморфных разновидностей карбида кремния было выделено три структурных семейства, к которым могут принадлежать все карбидкремниевые фазы: 1) L-фазы (англ. «layer» — слой) — фазы, получаемые из SiC-слоёв; 2) Т-фазы (англ. «tube» — трубка) — фазы, построенные на основе однослойных SiC-нанотрубок; 3) С-фазы (англ. «cluster» — кластер) — фазы, получаемые из фуллереноподобных кластеров SiC.

При обозначении SiC-фаз в названиях были введены символы, обозначающие способ их получения из наноструктур-предшественников («А» — сшивка, «В» — совмещение),

а также структуру-предшественника (например, нанотрубка (3,0)). Кроме того, различным фазам одного семейства, полученным одинаковым способом, присваивались разные условные порядковые номера (например, TA1 и TA2).

Теоретический анализ полученных в результате модельного расчета SiC-фаз установил возможность существования двадцати одной карбидкремниевой фазы (табл. 1), из которых 8 фаз принадлежат семейству L-фаз (рис. 8), 7 — семейству T-фаз (рис. 9), 6 — семейству C-фаз (рис. 10). Количество всех возможных способов получения карбидкремниевых фаз варьируется от одного до четырех (табл. 1).

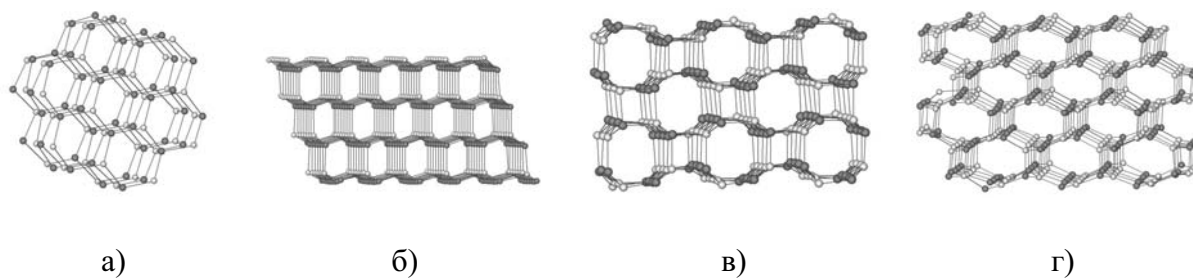


РИС. 8. Фрагменты структур фаз, получаемых из слоевых предшественников: а) LA1; б) LA2; в) LA3; г) LA6

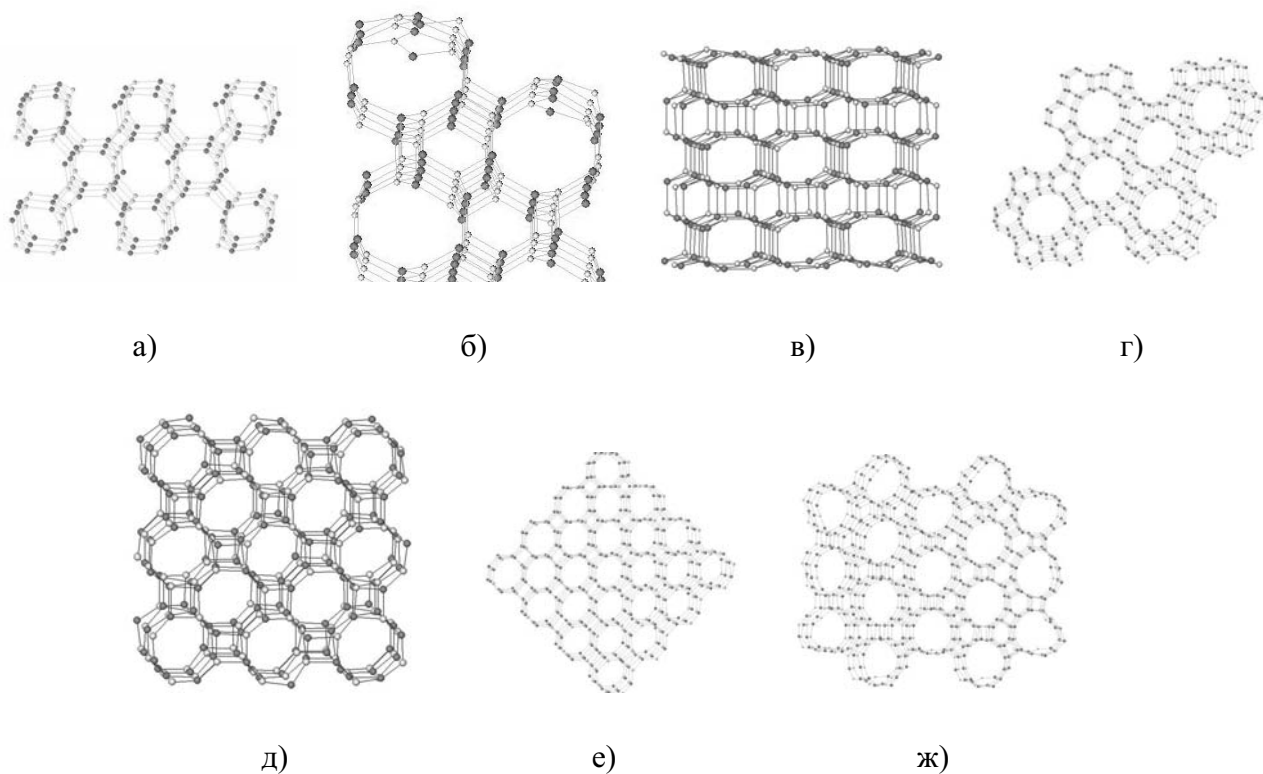


РИС. 9. Фрагменты структур фаз, получаемых из нанотрубок: а) TA1; б) TA2; в) TA3; г) TA4; д) TA5; е) TA6; ж) TA7

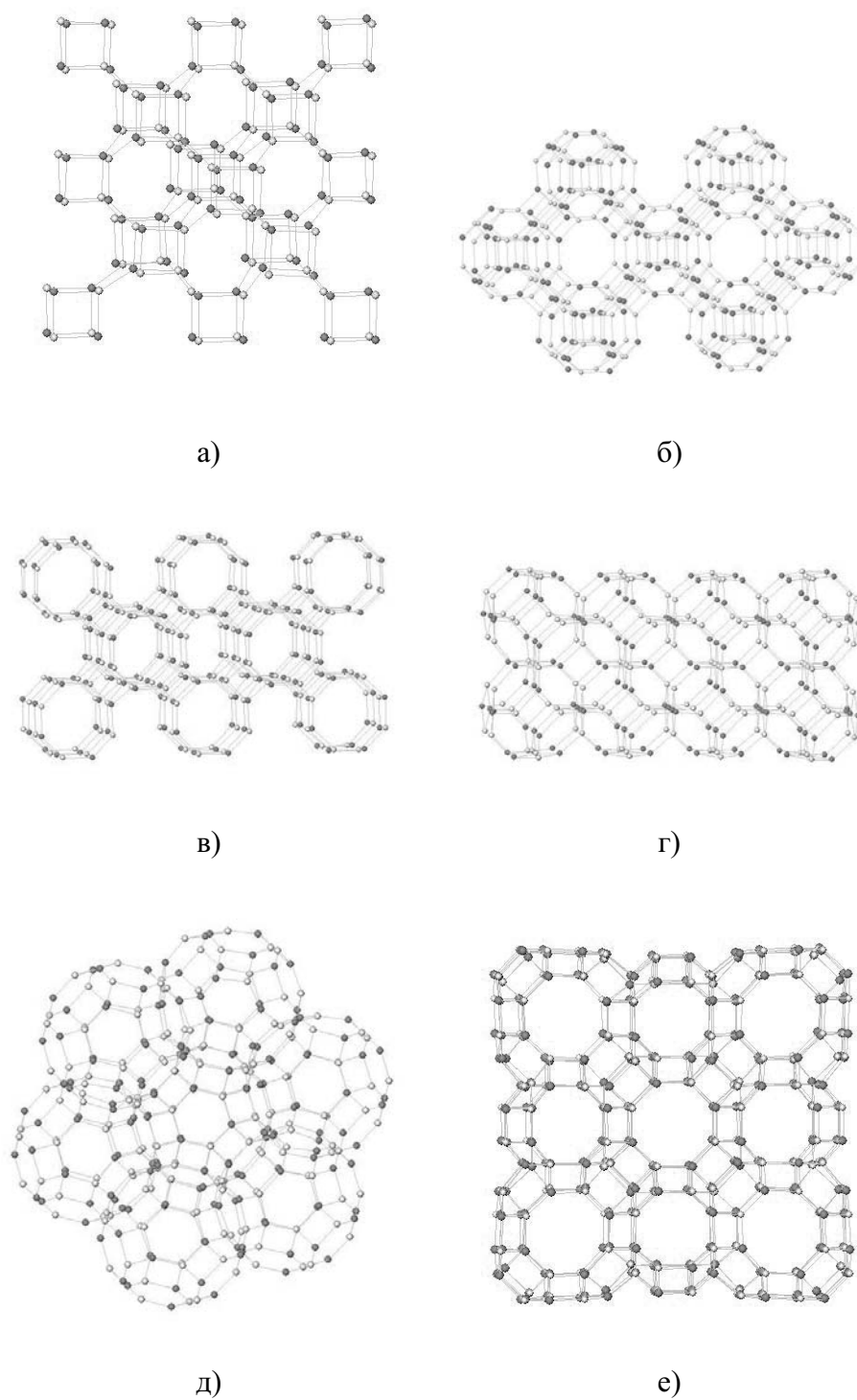


РИС. 10. Фрагменты структур фаз, получаемых из фуллереноподобных кластеров: а) СА3; б) СА4; в) СА5; г) СА6; д) СА7; е) СА8

ТАБЛИЦА 1. Полиморфные разновидности карбида кремния (n — число способов получения фазы; обозначения наноструктур-предшественников — слоевая структура L (англ. «layer»-слой), трубчатая структура T (англ. «tube»-трубка), фуллереноподобный кластер C (англ. «cluster»- кластер), нижний индекс — символ, обозначающий вид наноструктуры-предшественника, верхний индекс — способ получения фазы из предшественников: «А» — сшивка, «В» — совмещение; * - фаза, описанная и исследованная впервые в данной работе)

Фаза	Rng	n	Наноструктуры-предшественники	Другое обозначение фаз
LA1	6 ⁶	3	L ₆ ^A , T _(3,0) ^A , T _(3,0) ^B	β-SiC, 3C SiC [2-5]
LA2	6 ⁶	1	L ₆ ^A	2H SiC [2-5]
LA3	4 ¹ 6 ⁵	4	L ₆ ^A , T _(2,2) ^A , T _(2,2) ^B , L ₄₋₈ ^A	*
LA4	6 ⁶	1	L ₆ ^A	*
LA5	4 ¹ 6 ⁵	1	L ₆ ^A	*
LA6	4 ² 6 ³ 8 ¹	1	L ₆ ^A	*
LA7	4 ² 6 ³ 8 ¹	1	L ₆ ^A	*
LA8	4 ³ 8 ³	1	L ₄₋₈ ^A	*
TA1	4 ² 6 ³ 8 ¹	2	T _(2,2) ^A , L ₄₋₈ ^A	*
TA2	4 ² 6 ⁴	2	T _(3,3) ^A , L ₄₋₆₋₁₂ ^A	*
TA3	4 ² 6 ² 8 ²	3	T _(2,0) ^A , T ₄₋₈ ^B , L ₄₋₈ ^A	*
TA4	4 ² 6 ³ 8 ¹	3	T _(3,0) ^A , T ₄₋₈ ^A , L ₄₋₆₋₁₂ ^A	*
TA5	4 ² 6 ³ 8 ¹	3	T _(4,0) ^A , T ₄₋₈ ^A , L ₄₋₈ ^A	*
TA6	4 ¹ 6 ⁵	4	T _(4,0) ^A , T _(2,0) ^A , T _(4,0) ^B , L ₄₋₈ ^A	*
TA7	4 ¹ 6 ⁵	4	T _(6,0) ^A , T _(3,0) ^A , T _(2,0) ^A , L ₄₋₆₋₁₂ ^A	*
CA3	4 ³ 8 ³	4	C _{Si4C4} ^A , T ₄₋₈ ^A , T ₄₋₈ ^B , L ₄₋₈ ^A	*
CA4	4 ³ 6 ² 8 ¹	4	C _{Si4C4} ^A , C _{Si12C12} ^A , C _{Si24C24} ^A , C _{Si24C24} ^B	фулсицит КСФ-Si ₁₂ C ₁₂ [15]
CA5	4 ³ 8 ³	3	C _{Si8C8} ^A , T ₄₋₈ ^A , L ₄₋₈ ^A	*
CA6	4 ² 6 ⁴	2	C _{Si12C12} ^A , C _{Si12C12} ^B	*
CA7	4 ³ 6 ¹ 8 ²	4	C _{Si24C24} ^A , C _{Si24C24} ^B , C _{Si8C8} ^A , C _{Si8C8} ^B	фулсицит ГЦКФ-Si ₂₄ C ₂₄ [15]
CA8	4 ³ 6 ¹ 8 ²	2	C _{Si24C24} ^A , C _{Si6C6} ^A	*

В качестве основного способа получения фазы были выбраны наиболее вероятные из возможных. Из наноструктур-предшественников ряд наиболее вероятного получения (по убыванию вероятности) был следующим: слои — нанотрубки — фуллереноподобные кластеры. Этот ряд соответствует экспериментально наблюдаемой степени устойчивости соответствующих наноструктур. Из различных вариантов структур карбидкремниевых слоев ряд (по убыванию вероятности) был следующим: 6, 4-8, 4-6-12. Из механизмов получения фаз наиболее вероятным является сшивка, поскольку совмещение экспериментально не реализуемо. Так, например, если фаза CA3 может быть получена 4 разными способами (из кластера C_{Si4C4}^A путем сшивки; из нанотрубки T₄₋₈^A, образованной сворачиванием карбидкремниевого слоя 4-8, путем сшивки; из нанотрубки T₄₋₈^B путем совмещения; из слоя L₄₋₈^A путем сшивки), то наиболее устойчивым предшественником для получения данной фазы является кластер Si₄C₄, поэтому фаза получила соответствующее обозначение. Обозначение кластерных фаз начинается с фазы CA3, так как такие карбидкремниевые фазы

имеют алмазоподобные структурные аналоги, описанные ранее в работе [1]. Для карбида кремния существование фаз со структурой СА1 и СА2 невозможно.

Структура модельно построенных SiC-фаз была сопоставлена с ранее известными и экспериментально синтезированными модификациями карбида кремния. Структура фазы LA1 соответствует структуре кубической модификации карбида кремния β -SiC (3C), структура фазы LA2 — структуре гексагональной модификации (2H), структуры фаз СА4 и СА7, полученные на основе фуллереноподобных кластеров-предшественников, соответствуют экспериментально наблюдаемым в работе [16] фазам фулсиценитов КСФ-Si₁₂C₁₂ и ГЦКФ-Si₂₄C₂₄. Шестнадцать из построенных в работе фаз имеют структуру, аналогичную структуре алмазоподобных фаз, описанных ранее в работе [1]. Пять слоев фаз LA4 — LA8 построены и исследованы в данной работе впервые, структура данных фаз должна иметь алмазоподобные аналоги, не изученные ранее.

Таким образом, из 21 модельно рассчитанной структуры полиморфных разновидностей SiC в данной работе были впервые описаны и исследованы 17 новых карбидкремниевых фаз.

В результате сравнительного анализа всех полученных SiC-фаз, состоящих из sp^3 гибридизированных атомов, установлено, что они отличаются структурными состояниями атомов, которые можно характеризовать относительной ориентацией углерод-кремниевых σ связей, образуемых каждым атомом. Структурное состояние атомов в SiC-фазах (взаимная ориентация образуемых ими связей) можно описать шестью углами β_{ij} ($i \neq j$; $i, j = 1, 2, 3, 4$, где i и j — номера связей) между каждой парой из четырех связей, а также длинами четырех связей L_i , образуемых каждым атомом.

Во фрагментах структур полиморфных разновидностей карбида кремния, геометрически оптимизированных методами молекулярной механики ММ+ [17], были измерены углы между связями β_{ij} и длины связей L_i , численные значения которых приведены в таблице 2. Сравнительный анализ углов β_{ij} фаз показал, что их значения изменяются в диапазоне от 82,079° до 136,371°. При этом в рассчитанных SiC — фазах значения углов между связями меньше или больше 109,5°. Длины связей (табл. 2) находятся в пределах от 1,820 до 2,023 Å. Практически равные длины связей наблюдаются для фазы LA1 (кубическая модификация карбида кремния) и фазы СА6. В остальных фазах σ связи различны.

Для полученных карбидкремниевых фаз были также определены параметр Rng, описывающий в символической форме структуру колец из минимального числа ковалентных связей и включающих один атом (аналогично алмазоподобным структурам [1] (число таких различных колец, проходящих через один атом равно шести), а также параметр Def, который представляет собой сумму модулей разности углов β_{ij} и кубического поли типа SiC (табл. 1, 2):

$$\text{Def} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j>i}^4 |\beta_i - \beta_{3C}|, \text{ где } \beta_{3C} = 109,5^\circ. \quad (1)$$

Параметр Def позволяет охарактеризовать деформацию структур полиморфных разновидностей карбида кремния.

Расчеты параметра Def показали, что его значения заключены в интервале от 0,419° до 118,662°. Для L-фаз величины параметра деформации изменяются в диапазоне от 0,419° до 64,887°, для T-фаз они заключены в пределах от 48,062 до 89,629°, для структур, построенных на основе фуллераноподобных кластеров значения параметра Def максимальны и варьируются от 88,607 до 118,662°.

ТАБЛИЦА 2. Структурные характеристики карбидкремниевых фаз (результаты расчетов методом молекулярной механики ММ+)

Фаза	Пред- шествен- ник	Углы между связями							Длины Si-C связей				Def, °
		$\beta_{12}, ^\circ$	$\beta_{13}, ^\circ$	$\beta_{14}, ^\circ$	$\beta_{23}, ^\circ$	$\beta_{24}, ^\circ$	$\beta_{34}, ^\circ$	$L_1, \text{Å}$	$L_2, \text{Å}$	$L_3, \text{Å}$	$L_4, \text{Å}$		
LA1	L ₆	109,510	109,552	109,561	109,368	109,425	109,412	1,885	1,885	1,885	1,886	2,135	
LA2	L ₆	109,914	109,144	109,090	109,264	109,307	110,086	1,920	1,907	1,905	1,905	0,419	
LA3	L ₆	82,079	114,854	114,191	114,944	115,177	112,447	1,901	1,910	1,880	1,876	51,652	
LA4	L ₆	118,206	118,325	97,626	117,903	98,750	97,309	2,023	1,980	2,012	1,871	60,748	
LA5	L ₆	117,678	82,634	116,283	112,785	112,007	112,166	1,906	1,876	1,904	1,884	50,403	
LA6	L ₆	98,114	114,947	99,326	113,208	116,277	113,263	1,924	1,875	1,852	1,880	41,315	
LA7	L ₆	115,421	99,457	99,581	113,920	111,939	115,146	1,924	1,851	1,890	1,880	38,449	
LA8	L ₄₋₈	116,716	118,969	90,684	102,325	125,446	103,236	1,855	1,831	1,936	1,880	64,887	
TA1	T _(2,2)	110,525	113,336	136,371	113,800	89,885	89,872	1,863	1,890	1,928	1,869	75,334	
TA2	T _(3,3)	117,111	117,013	120,187	116,076	90,264	90,329	1,846	1,887	1,887	1,921	70,853	
TA3	T _(2,0)	89,685	109,670	109,685	131,544	131,531	84,176	1,920	1,848	1,891	1,891	89,629	
TA4	T _(3,0)	112,339	107,773	82,748	111,156	111,544	127,239	1,956	1,884	1,849	1,892	52,817	
TA5	T _(4,0)	97,841	128,629	95,734	112,285	116,165	105,89	1,888	1,886	1,859	1,889	57,614	
TA6	T _(4,0)	109,797	120,249	84,190	110,112	109,855	120,167	1,935	1,879	1,865	1,935	48,109	
TA7	T _(6,0)	111,072	127,129	109,077	111,223	110,730	83,638	1,865	1,892	1,913	1,967	48,498	
CA3	C _{Si4C4}	124,529	125,593	125,698	90,063	90,065	90,092	1,827	1,942	1,915	1,916	105,600	
CA4	C _{Si4C4}	134,989	120,078	119,627	90,371	90,349	89,745	1,820	1,892	1,916	1,918	104,229	
CA5	C _{Si8C8}	128,060	132,208	90,191	90,392	116,695	89,328	1,910	1,868	1,899	1,918	107,053	
CA6	C _{Si12C12}	88,597	121,127	121,108	120,916	120,905	87,912	1,904	1,905	1,902	1,902	88,607	
CA7	C _{Si24C24}	135,365	92,169	89,005	121,787	88,379	131,063	1,885	1,845	1,848	1,899	118,662	
CA8	C _{Si24C24}	134,992	128,297	87,924	91,455	117,127	88,088	1,874	1,863	1,917	1,972	112,949	

Элементарные ячейки карбидкремниевых фаз относятся к различным сингониям — кубической, тетрагональной или гексагональной, параметры которых приведены в таблице 3. Расчетное значение плотностей SiC-фаз варьируется в пределах от 2,12 г/см³ для фазы СА4 до 3,23 г/см³ для LA1. Малое расхождение между экспериментальным значением плотности кубической модификации карбида кремния (3,217 г/см³) [5] и вычисленным значением для фазы LA1 (3,227 г/см³) свидетельствует о корректности расчетов структурных параметров SiC-фаз. Анализ данных позволил установить зависимость плотности SiC-фаз от параметра деформации Def: с увеличением параметра деформации плотность фаз уменьшается (рис. 11а).

Квантовомеханическим полуэмпирическим методом PM3 [18, 19] была рассчитана энергия сублимации карбидкремниевых фаз (табл. 3). Вычисленные значения энергий находятся в интервале от 126,520 ккал/моль для фазы СА7 до 153,972 ккал/моль для фазы LA1. Фазы с высокой плотностью характеризуются наибольшими значениями энергий. Кроме того, прослеживается зависимость между энергией сублимации и параметром деформации так, что с увеличением параметра Def энергия сублимации фазы уменьшается (рис. 11б).

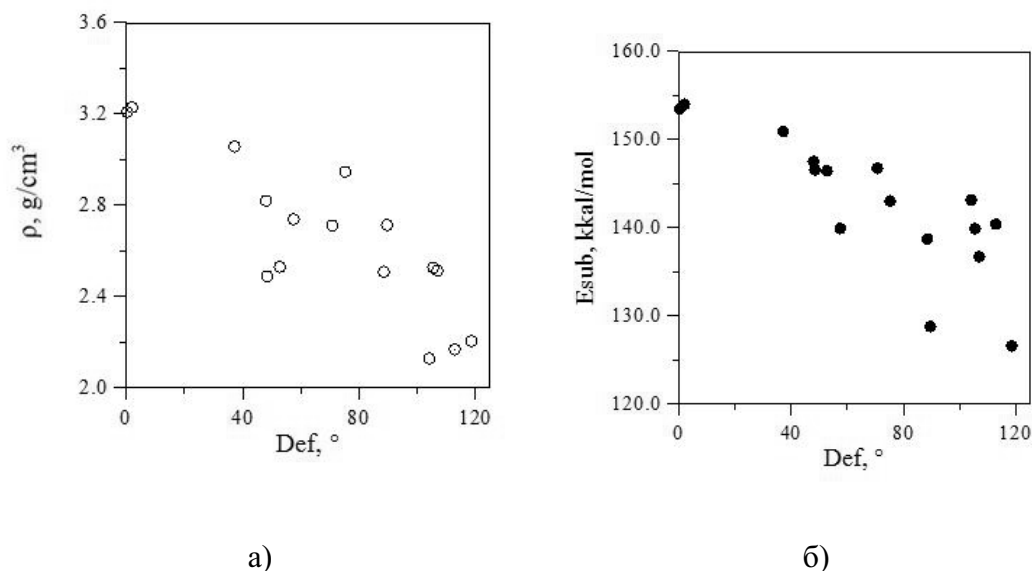


РИС. 11. Графики зависимостей (полученные методом PM3): а) плотности (ρ) карбидкремниевой фазы от параметра деформации (Def); б) энергии сублимации (E_{sub}) карбидкремниевой фазы от параметра деформации (Def)

ТАБЛИЦА 3. Параметры структуры и свойства карбидкремниевых фаз (результаты расчетов методом молекулярной механики ММ+ и полуэмпирическим квантовомеханическим методом РМЗ; сингонии: «К» — кубическая, «Г» — тетрагональная, «I» — гексагональная; N — количество атомов в элементарной ячейке)

Фаза	Параметры структуры					Свойства фаз	
	Параметры элементарной ячейки						
	Сингония	Пространственная группа симметрии	a, Å	c, Å	N, ат.	Плотность ρ , г/см ³	Энергия сублимации E_{sub} , ккал/моль
LA1	К	F43m	4,354	-	8	3,227	153,972
LA2	Г	P6 ₃ mc	3,091	5,021	4	3,206	153,439
LA3	Т	P4 ₂ mc	5,261	3,151	8	3,055	150,854
TA1	Т	I4cm	7,579	3,150	16	2,944	142,965
TA2	Г	P6 ₃ mc	7,274	3,219	12	2,708	146,681
TA3	Т	P4/m	4,385	5,112	8	2,711	128,733
TA4	Г	P6 ₃ 22	8,572	4,971	24	2,527	146,415
TA5	Т	I4 ₁ cd	8,400	5,519	32	2,737	139,856
TA6	Т	P4mm	8,544	5,182	32	2,817	147,455
TA7	Г	P6cc	8,457	5,192	24	2,486	146,495
CA3	К	I4 ₁ 32	5,955	-	16	2,523	139,824
CA4	К	Pm3m	7,219	-	24	2,124	143,091
CA5	Т	I422	8,728	5,573	32	2,510	136,639
CA6	К	Pm3	5,423	-	12	2,506	138,657
CA7	К	Pm3m	8,988	-	48	2,202	126,520
CA8	К	I432	11,388	-	96	2,165	140,341

4. Заключение

Таким образом, в результате выполненных исследований была предложена схема классификации карбидкремниевых фаз, состоящих из атомов углерода и кремния, которые находятся в кристаллографически эквивалентных состояниях. В ходе модельных расчетов было установлено, что существует 21 карбидкремниевая фаза, структура 17 из которых описана для карбида кремния впервые. Методами молекулярной механики ММ+ и квантовомеханическим полуэмпирическим методом РМЗ были рассчитаны геометрически оптимизированные структуры кластеров SiC-фаз, определены структурные параметры, плотности фаз и сублимационные энергии. Классифицированные и изученные фазы существенно отличаются структурой кристаллических решеток, поэтому их свойства должны варьироваться значительно сильнее, чем свойства политипов карбида кремния.

Литература

- [1] Грешняков В.А., Беленков Е.А. Структура алмазоподобных фаз // ЖТФ. — 2011. — Т. 139, №6. В печати.
- [2] Гнесин Г.Г. Карбидкремниевые материалы. — М.: Металлургия, 1977. — 216 с.
- [3] Олейник Г.С., Даниленко Н.В. Политипообразование в неметаллических веществах // Успехи химии. — 1997. — Т. 66. — С. 615–640.
- [4] Верма А., Кришна П. Полиморфизм и политипизм в кристаллах. — М.: Мир, 1969. — 274 с.
- [5] Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. — М.: МГУ, 1987. — 272 с.
- [6] Лебедев А.А., Сбруев С.Б. SiC-электроника: прошлое, настоящее, будущее // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. — 2006. — 9(5). — С. 28–41.
- [7] Aust R. B. Carbon: a new crystalline phase // Science. — 1963. — V. 140. — P. 817–819.
- [8] Burdett J. K. The moments method and elemental structures // J. Am. Chem. Soc. — 1982. — V. 107. — С. 3063–3082.
- [9] Baughman R.H. Tubulanes: carbon phases based on cross-linked fullerene tubules // Chem. Phys. Lett. — 1993. — V. 211, No. 1. — С. 110–118.
- [10] Schultz P. A. Small rings and amorphous tetrahedral carbon // Phys. Rev. B. — 1999. — V. 59, No. 2. — С. 733–741.
- [11] Domingos H.S. Carbon allotropes and strong nanotube bundles // J. Phys. Condens. Matter, 2004, V. 16, 9083–9091.
- [12] Matsubara M., Mossobrio C. Bonding behavior and thermal stability of $C_{54}Si_6$: A first-principles molecular dynamics study // J. Chem. Phys. — 2005. — V. 122. — 084304–084311.
- [13] Matsubara M., Mossobrio C. Stable highly doped $C_{60-m}Si_m$ heterofullerenes: A first principles study of $C_{40}Si_{20}$, $C_{36}Si_{24}$, and $C_{30}Si_{30}$ // J. Phys. Chem. A. — 2005. — V. 109. — С. 4415–4418.
- [14] Shen G., Tang K., Qian Y. Assembly of carbide nanostructures at low temperature // Int. J. Nanotechnol. — 2004. — V. 1. — С. 366–378.
- [15] Покропивный В.В., Овсянникова Л. И. Электронная структура, ИК- и рамановские спектры полупроводниковых кластеров C_{24} , $B_{12}N_{12}$, $Si_{12}C_{12}$, $Zn_{12}O_{12}$, $Ga_{12}N_{12}$ // ФТТ. — 2007. — Т. 49, № 3. — С. 535–542.
- [16] Покропивный В.В., Овсянникова Л. И. Электронная структура кристаллообразующих фуллеренов C_{2n} , фулсициенов Si_nC_n и кристаллов из них — фулсициентов // ФТТ. — 2009. — Т. 51, № 10. — С. 2070–2077.
- [17] Allinger N.L. Conformational analysis. 130. MM2. A hydrocarbon force field utilizing V1 and V2 torsional terms // J. Am. Chem. Soc. — 1977. — V. 99(25). — P. 8127–8134.
- [18] Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method // J. Comput. Chem. — 1989. — V. 10. — P. 209–220.
- [19] Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods II. Applications // J. Comput. Chem. — 1989. — V. 10. — P. 221–264.

О ПРЕДЕЛЬНОЙ ТОЛЩИНЕ ПЕРОВСКИТОПОДОБНОГО БЛОКА В ФАЗАХ АУРИВИЛЛИУСА В СИСТЕМЕ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Н. А. Ломанова¹, В. В. Гусаров^{1,2}

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)

natus@hotmail.ru, victor.v.gusarov@gmail.com

PACS 61.66.Fn

Проведен анализ устойчивости фаз Ауривиллиуса в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Определены структурные и физико-химические параметры, позволяющие рассчитать предельные значения длины гомологического ряда соединений $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$. Показано, что максимальная толщина перовскитоподобного блока данных соединений составляет ~ 3.7 нм.

Ключевые слова: оксиды, соединения со слоистой структурой, фазы Ауривиллиуса, перовскитоподобные нанослои.

1. Введение

Перовскитоподобные соединения в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обладают перспективными для широкого практического применения каталитическими, полупроводниковыми, сегнетоэлектрическими, магнитными свойствами [1–7]. Это определяет большой интерес исследователей к соединениям на основе рассматриваемой системы.

В системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ реализуется гомологический ряд соединений с общей формулой $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ [8–10], обладающих слоистой перовскитоподобной структурой типа фаз Ауривиллиуса. Строение таких соединений может рассматриваться как композиция сросшихся флюоритоподобных слоев $\{(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}\}_\infty$ и перовскитоподобных блоков $\{(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}\}_\infty$ (рис. 1). В перовскитоподобных блоках большие катионы А, такие, например, как Na, K, Ca, Sr, Ba, Tl, Pb, Bi, Ln (Ln-редкоземельный элемент), являются восьми-двенадцати-координированными ионами кислорода, а катионы В, такие как Ti, V, Cr, Mn, Fe, Nb, Ta, Ru, Ir и т.д. занимают две различные октаэдрические структурные позиции (рис. 1). В приведенных формулах соединений n — число октаэдрических слоев в перовскитоподобном блоке. Величина n может принимать целые или дробные значения. Дробные значения n соответствуют структурам, в которых чередуются перовскитоподобные блоки толщиной $h_i(n_i)$ с различным числом n_i октаэдрических слоев в блоке. Таким образом, в элементарной ячейке соединений $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ чередуются флюоритоподобные слои $\{(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}\}_\infty$, имеющие толщину $f \approx 4.08 \text{ \AA}$ [11] и ширину $a_f = 3.80 \text{ \AA}$ [12], и перовскитоподобные блоки $\{(\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+1})^{2-}\}_\infty$ со средней толщиной $h(n) = \sum_{i=1}^k v_i \cdot n_i$ (v_i — число перовскитоподобных блоков, включающих n_i октаэдрических слоев, k — число перовскитоподобных блоков различной толщины в фазе Ауривиллиуса), зависящей от числа

октаэдрических слоев в перовскитоподобном блоке $n = \sum_{i=1}^k v_i \cdot n_i / \sum_{i=1}^k v_i$ (рис. 1). В [12] было предложено эмпирическое соотношение, определяющее параметр a_p для идеализированного перовскитоподобного блока $\{(A_2B_3O_{12})^{2-}\}$

$$a_p = 1.33r_B + 0.60r_A + 2.36 \text{ \AA},$$

где r_B — ионный радиус октаэдрически координированного катиона В, r_A — ионный радиус 8-координированного катиона А, значения ионных радиусов здесь и далее принимаются по системе ионных радиусов Шэннона и Прюита [13].

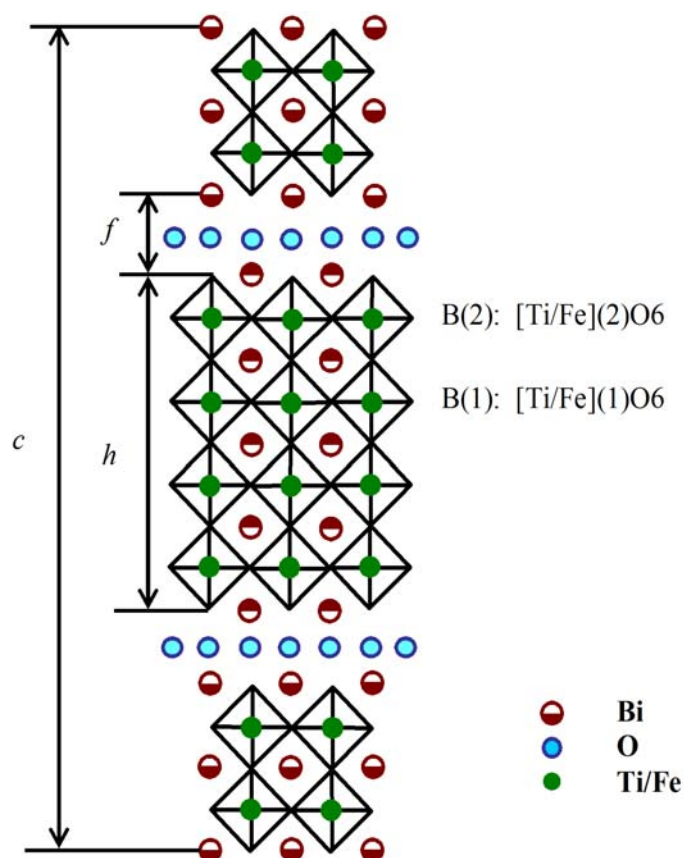


Рис. 1. Структура соединения $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$

Сравнение значений параметров a_p и a_f было использовано в работах [14–16] для прогноза возможности существования соединения со структурой фазы Ауривиллиуса определенного состава. При этом в работах [15, 16] учитывались изменения в значениях параметров, связанные с образованием твердых растворов и перераспределением катионов A^{m+} и Bi^{3+} по структурно неэквивалентным позициям в слое с флюоритовой структурой и перовскитоподобном блоке. В подходе, базирующемся на сравнении значений a_f и a_p , для анализа устойчивости фаз Ауривиллиуса в зависимости от их состава отсутствует возможность прямого учета толщины перовскитоподобного слоя. Это значительно ограничивает прогностическую ценность данного метода.

В работе [17] для прогноза устойчивости фаз Ауривиллиуса использовался подход, базирующийся на анализе значений фактора толерантности перовскитовой структуры.

Результатом этого анализа явился вывод о независимости устойчивости соединений гомологического ряда $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ от толщины их перовскитоподобного блока. Вместе с тем, многочисленные экспериментальные исследования показывают, что для этих соединений существует предельное значение n , при превышении которого фазы Ауривилиуса теряют устойчивость.

В работе [18] в качестве критического параметра, определяющего предельное значение n для соединений гомологического ряда $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$, было использовано различие в площади поверхности грани (001) элементарной ячейки данного соединения и площади поверхности соответствующей грани перовскитоподобного слоя BiFeO_3 . Таким образом, было показано, что предельными для данного гомологического ряда соединений будут значения $n = 12\text{--}13$ [18], что отвечает толщине перовскитоподобного блока $h \approx 5$ нм. Вместе с тем, многочисленные экспериментальные результаты показывают, что n , как правило, не превышает значений $n = 8\text{--}9$ ($h = 3\text{--}4$ нм) [17–20]. Такое различие между прогнозом и реальным предельным значением n гомологического ряда $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ свидетельствует о необходимости учета дополнительных структурных и физико-химических факторов, влияющих на устойчивость фаз Ауривилиуса.

Таким образом, актуальным является анализ влияния физико-химических и структурных параметров на устойчивость фаз Ауривилиуса. Особенный интерес представляет определение зависимости устойчивости слоистых перовскитоподобных соединений от толщины перовскитоподобного блока, достигающей в ряде случаев значений в несколько нанометров. Подобные соединения, как было показано в [21], при предельных значениях толщины перовскитоподобного блока находятся в состоянии, близком к безразличному равновесию и могут рассматриваться как наноструктуры, переходные от химического соединения к гетерогенной системе.

2. Экспериментальная часть

Образцы приготавливали методом твердофазного синтеза из оксида висмута квалификации «ч», оксида железа (III) квалификации «чда» и оксида титана (IV) квалификации «ОСЧ». Указанные оксиды брались в соответствии со стехиометрией $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$, где $n = 3, 3.17, 3.25, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 6, 6.5, 7, 7.5, 8, 9, 10$ и стехиометрией BiFeO_3 .

Исходные вещества измельчали и смешивали в вибромельнице из халцедона с халцедоновым мелющим шарообразным телом. После помола образцы прессовали в виде таблеток и обжигали. Обжиг проводили на воздухе в температурном диапазоне $600\text{--}900$ °С с пошаговым повышением температуры. После каждого шага обжига образцы измельчали в вибромельнице, прессовали и обжигали при более высокой температуре. Подробно методика синтеза фаз Ауривилиуса $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ и перовскитоподобного BiFeO_3 описана в работах [19, 22].

Фазовое состояние образцов определяли методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Кроме этого, фазовое состояние образцов и элементный состав фаз определяли по данным сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа. Использовали сканирующий электронный микроскоп CamScan MV2300 с микрозондовой приставкой Oxford Link.

3. Результаты и их обсуждение

Данные рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа образцов синтезированных соединений $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ ($n = 3, 3.17, 3.25, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 6, 6.5, 7, 7.5, 8, 9$) и BiFeO_3 показали, что они с высокой

степенью точности могут рассматриваться как однофазные и соответствующие заданной стехиометрии.

Соединения гомологического ряда $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ с $n > 9$ получить методом твердофазного синтеза не удалось. На дифрактограммах соответствующих образцов присутствовали дифракционные максимумы, принадлежащие различным фазам.

Для анализа структурных изменений, происходящих в перовскитоподобном блоке в зависимости от числа перовскитоподобных слоев в нем, построена зависимость средней толщины этого слоя $h_P = h/n = (c/2 - f)/n$ (параметры h , c , n , f описаны во введении и приведены на рис. 1). График кривой $h_P(n)$ приведен на рис. 2. Анализ характера зависимости средней толщины перовскитоподобного слоя от числа слоев в блоке показывает, что, начиная с $n = 5$, значения h_P становятся приблизительно равными соответствующему структурному параметру для перовскитоподобного BiFeO_3 . Вместе с тем, фазы Ауривиллиуса состава $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ синтезированы для значений n из более широкого интервала $3 \leq n \leq 9$, т. е. близость величины h_P к соответствующему параметру структуры BiFeO_3 нельзя рассматривать как условие потери устойчивости для фаз Ауривиллиуса. Однако, при $n > 5$ наблюдается резкое уменьшение термической устойчивости соединений, причем сближаются значения температур солидуса и ликвидуса [23]. Последнее обстоятельство свидетельствует, как было показано в [23], о приближении системы к состоянию, близкому к безразличному равновесию.

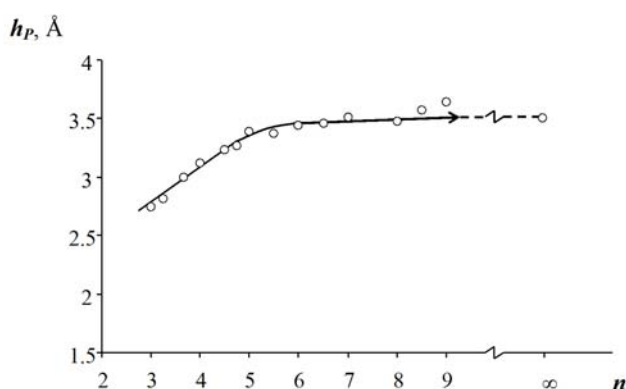


РИС. 2. Зависимости средней толщины слоя перовскитоподобного блока h_P (Å) от числа слоев n

Для определения влияния размерных параметров структуры соединений $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ на их устойчивость представляет интерес анализ зависимости величины $A = (a_P - a_f)/a_f$ и фактора толерантности t перовскитоподобного блока от числа слоев в перовскитоподобном блоке (n). При расчете этих зависимостей необходимо учитывать перераспределение ионов железа Fe^{3+} и титана Ti^{4+} между подрешетками B(1) и B(2) (см. рис. 1). Соответствующие расчеты могут проводиться как для случаев чисто статистического распределения ионов по позициям B(1) и B(2), которое можно принять на основании результатов работ [24, 25], так и для предпочтительного замещения ионами железа и титана определенных позиций, подтверждающегося данными мессбауэровской спектроскопии работ [20, 26].

Зависимости распределения ионов железа по позициям B(1) и B(2) — α , а также значений изомерного сдвига ^{57}Fe (δ), расположенного в различных структурно-неэквивалентных позициях от числа слоев в перовскитоподобном блоке (n) соединений $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$, построенные по данным работ [20, 26] приведены на рис. 3 и 4.

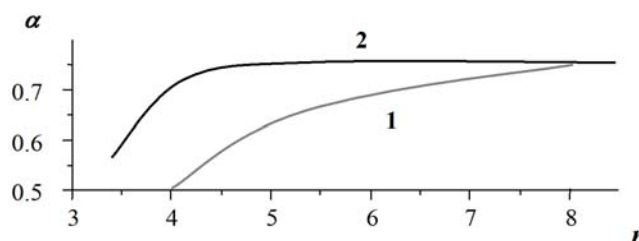


РИС. 3. Распределение α ионов железа между позициями В(1) и В(2) для случаев: 1 — статистическое распределение ионов Fe^{3+} и Ti^{4+} по позициям В(1) и В(2); 2 — частично упорядоченное распределение ионов Fe^{3+} и Ti^{4+} по позициям В(1) и В(2)

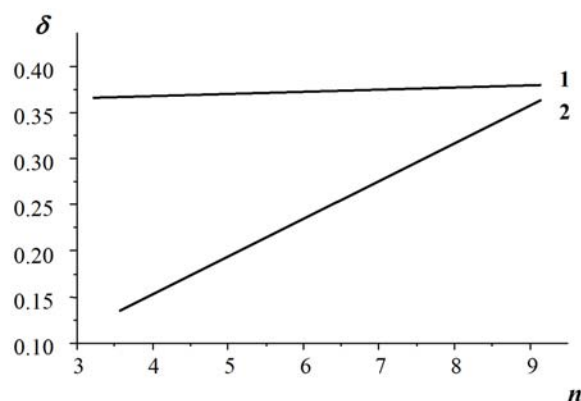


РИС. 4. Зависимость изомерного сдвига ионов железа δ (мм/с) в позициях В(1) и В(2) от числа n — кривые 1 и 2 соответственно

Для анализа устойчивости соединений $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ были построены зависимости $A = A(n)$. При этом при расчете величины A принимались структурные параметры внешних слоев перовскитоподобного блока В(2), находящихся в контакте с флюоритоподобным слоем $\{(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}\}_\infty$ (см. рис. 1). Средние значения радиусов катионов в позициях В(1) и В(2) рассчитывались в предположении выполнения закона аддитивности. Радиусы ионов Ti^{4+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , O^{2-} при соответствующих значениях координационного числа были взяты из работы [13].

Расчет величины $t(n)$ осуществлялся для внутренних, предположительно, наименее искаженных слоев перовскитоподобного блока, т. е. на основании следующего выражения:

$$t = \frac{r_{\text{Bi}^{3+}(\text{XII})} + r_{\text{O}^{2-}(\text{VI})}}{\sqrt{2} \cdot (r_{(\text{Ti}^{4+}, \text{Fe}^{3+}:\text{B}(1))} + r_{\text{O}^{2-}(\text{VI})})},$$

где $r_{\text{Bi}^{3+}(\text{XII})}$ — ионный радиус Bi^{3+} в 12-координированном окружении; $r_{\text{O}^{2-}(\text{VI})}$ — радиус октаэдрически координированного иона кислорода; $r_{(\text{Ti}^{4+}, \text{Fe}^{3+}:\text{B}(1))}$ — средний ионный радиус октаэдрически окруженного кислородом катиона в позиции В(1), рассчитанный по соотношению аддитивности с учетом заселенности позиции В(1).

График зависимости фактора толерантности $t = t(n)$, приведенный на рис. 5, показывает, что как для статистического распределения ионов по слоям В(1) и В(2), так и для частично упорядоченного распределения ионов Fe^{3+} и Ti^{4+} между внешними и внутренними слоями перовскитоподобного блока значение t меняется слабо, оставаясь в пределах

$0.915 > t > 0.902$ для $3 < n < 10$, соответственно, т. е. в пределах устойчивости структуры перовскита [27]. При этом значения t перовскитоподобного блока фаз Ауривилиуса оказываются ближе к значению $t=1$, соответствующему идеальной перовскитовой структуре, чем значение фактора толерантности BiFeO_3 (см. рис. 5).

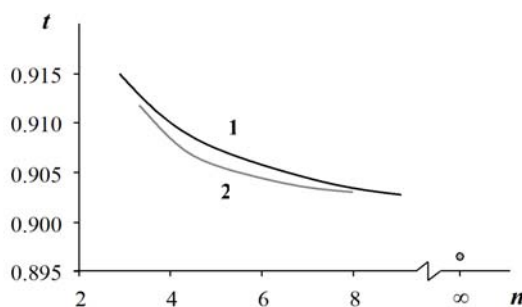


РИС. 5. Зависимость фактора толерантности t перовскитоподобного блока фаз Ауривилиуса от числа n : 1 — статистическое распределение ионов Fe^{3+} и Ti^{4+} по позициям B(1) и B(2); 2 — частично упорядоченное распределение ионов Fe^{3+} и Ti^{4+} по позициям B(1) и B(2)

Следует отметить, что упорядочение в распределении Fe^{3+} и Ti^{4+} между слоями B(2) и B(1), состоящее в увеличении доли Fe^{3+} в слоях B(1) по сравнению со статистическим распределением катионов (см. рис. 3), приводит к небольшому уменьшению фактора толерантности, т. е. к относительному понижению устойчивости структуры перовскита. Таким образом, фактор толерантности перовскитоподобного блока фаз Ауривилиуса нельзя считать характеристикой, определяющей предельное значение длины гомологического ряда соединений $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$, как было предложено в [17].

Зависимость $A = A(n)$ показывающая степень размерного несоответствия между перовскитоподобным и флюоритоподобным слоями, как функция числа слоев в перовскитоподобном блоке n , приведена на рис. 6. Представленные на рис. 6 результаты свидетельствуют об увеличении степени размерного несоответствия между флюоритоподобным и перовскитоподобным слоями с увеличением длины гомологического ряда соединений $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$. При этом для варианта неупорядоченного распределения ионов Fe^{3+} и Ti^{4+} в позициях B(1) и B(2) степень несоответствия $A(n)$ больше, чем для частично упорядоченного распределения (см. рис. 6). Таким образом, достижение величины A некоторого предельного значения может быть критерием для определения предельных членов гомологических рядов соединений со структурой фаз Ауривилиуса. Для $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ значение $A_{\text{пред}} \approx 0.09$ (9%) соответствует значению $n \approx 9$, являющемуся, как показывают многочисленные исследования, предельным членом гомологического ряда рассматриваемых соединений. Вместе с тем, следует отметить, что для оксидных структур, в том числе планарных, характерны несколько большие значения степени их размерного несоответствия, обеспечивающее устойчивое существование композиции слоев, достигающие, как правило, 10–15%.

Следует обратить внимание на один фактор, который, по-видимому, в значительной степени может влиять на устойчивость фаз Ауривилиуса. Данный фактор определяется ненулевыми значениями заряда слоев $\{(A_{n-1}B_nO_{3n+1})^{2-}\}_\infty$ и $\{(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}\}_\infty$, составляющих структуру фаз Ауривилиуса. В зависимости от значений электроотрицательности ионов, формирующих перовскитоподобный блок и характера перераспределения ионов по

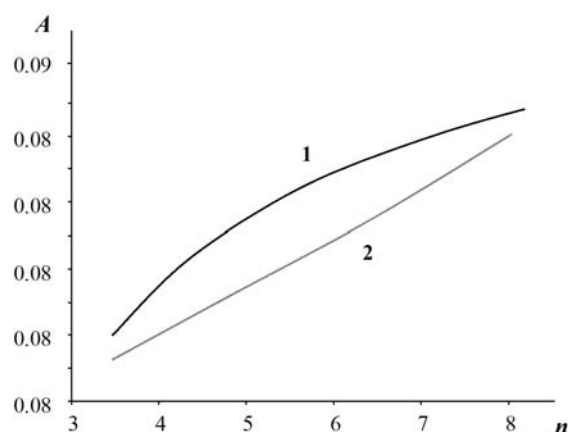


РИС. 6. Зависимость степени структурного подобия A между флюоритоподобными и перовскитоподобными слоями фаз Ауривиллиуса от числа n : 1 — статистическое распределение ионов Fe^{3+} и Ti^{4+} по позициям В(1) и В(2); 2 — частично упорядоченное распределение ионов Fe^{3+} и Ti^{4+} по позициям В(1) и В(2)

структурно-неэквивалентным позициям В(1) и В(2), эффективный заряд перовскитоподобного блока может быть по разному распределен в пространстве и, следовательно, в разной степени будет обеспечивать связь между перовскитоподобным и флюоритоподобным слоями.

Анализ зависимостей величин изомерных сдвигов для ионов железа, расположенных в позициях В(1) и В(2) от числа n , приведенных на рис. 4, показывает, что значения изомерных сдвигов железа, локализованного в позициях В(1) и В(2) характерны для ионов Fe^{3+} [28], но в позиции В(2) эффективный заряд ионов железа больше, чем в позициях В(1), так как значения изомерного сдвига для ионов железа в позиции В(1) [28]. С увеличением n значение эффективных зарядов ионов железа сближаются и при $n = 9$ становятся практически одинаковыми. Следует отметить, что при этом распределение ионов железа по позициям В(1) и В(2) становятся близким к неупорядоченному (см. рис. 3).

Проведенный анализ показывает, что наряду со структурными факторами на устойчивости фаз Ауривиллиуса может сказываться такой физико-химический параметр как электроотрицательность ионов, определяющая величину их эффективных зарядов, так как выравнивание значений эффективных зарядов ионов в позициях В(1) и В(2) способствует статистическому перераспределению ионов между внутренними и внешними слоями перовскитоподобного блока, а, следовательно, приводит к ослаблению связи между флюоритоподобным слоем и перовскитоподобным блоком в фазах Ауривиллиуса.

4. Заключение

Изучение особенностей строения слоистых перовскитоподобных соединений $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ показало наличие резких структурных изменений при увеличении толщины перовскитоподобного слоя на основе BiFeO_3 до ~ 2 нм ($n \approx 5$). Данные изменения коррелирует с уменьшением термической устойчивости фаз Ауривиллиуса и приближением системы к состоянию, близкому к безразличному равновесию.

При увеличении толщины перовскитоподобного блока до ~ 3.7 нм ($n \approx 9$) фазы Ауривиллиуса становятся неустойчивыми. Это коррелирует с выравниванием значений эффективных зарядов октаэдрически окруженных ионов в двух структурно-неэквивалентных

позициях перовскитоподобного блока. Неустойчивость фаз Ауривиллиуса коррелирует также с уменьшением упорядоченности в распределении ионов Fe^{3+} и Ti^{4+} до полностью разупорядоченного их распределения при $n \approx 9$ между внутренними и внешними слоями перовскитоподобного блока и приближением значения параметра h_p к соответствующему параметру соединения BiFeO_3 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы», ГК № 16.516.11.6073) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 10-03-00889-а).

Литература

- [1] Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И. Новая группа сегнетоэлектриков (со слоистой структурой), I // Физика твердого тела. — 1959. — 1(1). — С. 169–170.
- [2] Scott J. F. Nanoferroelectrics: statics and dynamics // J. Phys.: Condens. Matter. — 2006. — V. 18. — P. 361–386.
- [3] Rao C.N.R., Raveau B. Transition metal oxides: structure, properties and synthesis of ceramic oxides. — New York: Wiley-VCH, 1998. — P. 74–75.
- [4] Isupov V.A. Curie temperatures of $\text{A}_{m-1}\text{Bi}_2\text{M}_m\text{O}_{3m+3}$ layered ferroelectrics // Neorg. Mater. — 1997. — 33(9). — P. 1106–1110.
- [5] Srinivas A., Mahesh Kumar M., Suryanarayana S.V., Bhimasankaram T. Investigation of dielectric and magnetic nature of $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ // Mater. Res. Bull. — 1999. — 34(6). — P. 989–996.
- [6] Srinivas A., Kima Dong-Wan, Honga Kug Sun, Suryanarayana S.V. Study of magnetic and magnetoelectric measurements in bismuth iron titanate ceramic- $\text{Bi}_8\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{O}_{24}$ // Mater. Res. Bull. — 2004. — V. 39. — P. 55–61.
- [7] Jang J.S., Yoon S.S., Borse P.H. et al. Synthesis and characterization of aurivillius phase $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ layered perovskite for visible light photocatalysis // J. Cer. Soc. of Japan. — 2009. — 117(11). — P. 1268–1272.
- [8] Aurivillius B. Mixed bismuth oxides with layer lattices, I // Ark. Kemi. — 1949. — 1(1). — P. 463–471.
- [9] Aurivillius B. Mixed bismuth oxides with layer lattices, II // Ark. Kemi. — 1949. — 1(1). — P. 499–512.
- [10] Aurivillius B. Mixed bismuth oxides with layer lattices, III // Ark. Kemi. — 1950. — 1(2). — P. 519–528.
- [11] Ломанова Н.А., Морозов М.И., Уголков В.Л., Гусаров В.В. Свойства фаз Ауривиллиуса в системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – BiFeO_3 // Неорган. матер. — 2006. — 42(2). — С. 189–195.
- [12] Newnham R.E., Wolfe R.W., Dorrain J.F. // Mater. Res. Bull. — 1971. — 6. — P. 1029.
- [13] Shannon R.D., Prewitt C.T. Effective ionic radii in oxides and fluorides // Acta crystallogr. B. — 1969. — V. 25, No. 6. — P. 928–929.
- [14] Lundberg M., Hutchison L. J., Smith D. The structure of $\text{Bi}_{15}\text{Ti}_9\text{Fe}_{11}\text{O}_{57}$ and related compounds derived by high-resolution electron microscopy // J. Sol. St. Chem. — 1989. — 80. — P. 178–188.
- [15] Hyatt N. C., Hriljac J. A., Comyn T. P. Cation disorder in $\text{Bi}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Aurivillius phases (Ln=La, Pr, Nd and Sm) // Mater. Res. Bull. — 2003. — 38. — P. 837–846.
- [16] Hervoches C.H., Lightfoot P. A variable-temperature powder neutron diffraction study of ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ // Chem. Mater. — 1999. — 11. — P. 3359.
- [17] Исмаилзаде И.Г., Нестеренко В.И., Миришли Ф.А., Рустамов П.Г. Рентгенографическое исследование системы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – BiFeO_3 // Кристаллография. — 1967. — 12(3). — С. 468–473.
- [18] Ломанова Н.А., Морозов М.И., Уголков В.Л., Гусаров В.В. Свойства фаз Ауривиллиуса в системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – BiFeO_3 // Неорган. матер. — 2006. — 42(2). — С. 189–195.
- [19] Морозов М.И., Гусаров В.В. Синтез соединений типа $\text{A}_{m-1}\text{Bi}_2\text{M}_m\text{O}_{3m+3}$ в системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – BiFeO_3 // Неорган. матер. — 2002. — 38(7). — С. 867–874.
- [20] Jartych E., Mazurek M., Lisinska-Czekaj A., Czekaj D. Hyperfine interactions in some Aurivillius $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ compounds // J. Magnetism and Magnetic Mater. — 2010. — No. 322. — P. 51–55.
- [21] Гусаров В.В. Слоистые соединения и слоистые гетеронаноструктуры // Тез. докл. XV Междунар. конф. по химической термодинамике в России, Москва, 2005. — С. 26.
- [22] Морозов М.И., Ломанова Н.А., Гусаров В.В. Особенности образования BiFeO_3 в смеси оксидов висмута и железа (III) // Журн. общей химии. — 2003. — 73(11). — С. 1772–1776.
- [23] Ломанова Н.А., Гусаров В.В. Фазовые состояния в разрезе BiFeO_3 – $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ системы Bi_2O_3 – TiO_2 – Fe_2O_3 // Журн. неорган. химии. — 2010. — 55(10). — С. 1634–1638.

- [24] Krzhizhanovskaya M., Filatov S., Gusarov V., Paufler P., Bubnova R., Morozov M., Meyer D.C. Aurivillius phases in the $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – BiFeO_3 system: thermal behaviour and crystal structure // *Z. Anorg. Allg. Chem.* — 2005. — 631. — P. 1603–1608.
- [25] Hervoches C.H., Snedden A., Riggs R. et al. Structural behavior of the four-layer Aurivillius-phase ferroelectrics $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ and $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ // *J. Solid St. Chem.* — 2002. — 164(2). — P. 280–291.
- [26] Lomanova N.A., Semenov V.G., Panchuk V.V., Gusarov V.V. (in print).
- [27] Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскитоподобные кристаллы. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1997. — 216с.
- [28] Химические применения мессбауэровской спектроскопии / Под ред. Гольданского В.И. — М.: Мир, 1970.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТИРОВАННЫХ НАНОВИСКЕРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ

С. В. Балахонов¹, Д. С. Лучинкин², М. В. Ефремова¹, Б. Р. Чурагулов², Ю. Д. Третьяков^{1,2}

¹Факультет наук о материалах, Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

²Химический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
balakhonov@inorg.chem.msu.ru

PACS 81.07.Gf, 82.45.Yz

В настоящей работе гидротермальным методом получены «чистые» и литированные нановискеры на основе оксидов ванадия. Различными методами диагностики исследованы состав, морфология, электрохимические свойства полученных материалов. Высказано предположение о влиянии наличия катионов большого радиуса в кристаллической структуре соединения на стабильность его электрохимических показателей.

Ключевые слова: нановискеры, нанонити, наностержни, оксид ванадия, гидротермальный синтез, катодный материал, литий-ионные батареи, коэффициент диффузии.

1. Введение

В настоящее время исследования в области энергосберегающих технологий получили широкое развитие, в связи с чем большое внимание уделяется таким химическим источникам тока, как литиевые, литий-ионные и литий-воздушные аккумуляторы [1]. Каждый из них имеет свои особенности, однако имеются и общие проблемы, как например, достижение максимально больших емкостей и плотностей энергии [1]. Для решения этих проблем ведется активный поиск новых материалов, в том числе катодных. Одна из многообещающих кандидатур — это фазы на основе оксидов ванадия [2] с различной морфологией. В зависимости от условий получения данные фазы могут приобретать различную морфологию: одномерную (1D) [3], двумерную (2D) [4], трехмерную (3D) [2]. Оксиды ванадия с одномерной морфологией — нановискеры (наностержни, нанонити) представляют вполне определенный интерес. Применение «архитектурных» подходов к формированию электродов из 1D материалов позволяет существенно повысить производительность последних, по сравнению с показателями объемных материалов [5].

Ранее [6–9] нами были изучены нановискеры состава $\text{Ba}_{0.25}\text{V}_2\text{O}_5$, которые, во-первых, благодаря большому аспект-фактору (соотношение длина / ширина) по простой методике образовывали бумагоподобное полотно, а, во-вторых, в процессе электрохимических испытаний имели достаточно высокое и постоянное значение разрядной емкости. Однако, несмотря на целый ряд преимуществ, методика приготовления таких вискероидов имела один определенный недостаток — наличие стадии ионного обмена протонов прекурсора на катионы бария в процессе длительного перемешивания (в течение 1–2 суток).

В настоящей работе нами были получены нановискеры, методика синтеза которых исключала длительную стадию ионного обмена. Кроме того, по такой же методике были получены «литированные» нановискеры и исследованы их электрохимические свойства. Проведен сравнительный анализ физико-химических свойств полученных вискероидов.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез образцов

Синтез прекурсора

В качестве прекурсора в данной работе использовали гель $V_2O_5 \cdot H_2O$, который получали согласно известной методике [6-9] с использованием кристаллического V_2O_5 (0.5 г) и 15%-го раствора H_2O_2 (30 мл). Порошок оксида ванадия насыпали в стеклянный лабораторный стаканчик, после чего туда добавляли раствор пероксида водорода, и закрывали стаканчик чашкой Петри. После протекания интенсивной экзотермической реакции и остывания в нормальных условиях образовывалась темно-коричневая гелеобразная масса, которая использовалась для дальнейших синтезов. Прекурсор для синтеза литированного образца нановискеров получали по той же методике, с тем лишь исключением, что к получившейся гелеобразной массе добавляли 2 мл насыщенного раствора LiOH. Об интеркаляции катионов лития структурой геля свидетельствовало мгновенное изменение окраски образца (темно-коричневый цвет менялся на темно-зеленый).

Синтез нановискеров

В настоящей работе нановискеры синтезировали гидротермальным методом на установке оригинальной сборки. Для этого прекурсор помещали в тефлоновую ячейку, добавляли воду (степень заполнения составляла 85-90 %) и герметично закрывали обтюратором. Ячейку помещали в стальной автоклав, который прочно закрывали крышкой, после чего автоклав помещали в печь. Для обработки был выбран изотермический режим (температура: 250°C; время выдержки: 24 ч; скорость нагрева печи: 5°C/мин). По окончании синтеза автоклав извлекали из печи и охлаждали до комнатной температуры. Далее автоклав вскрывали, образец извлекали из ячейки и фильтровали на бумажном фильтре с использованием воронки Бюхнера. Фильтр с образцом сушили в сушильном шкафу при 60°C, после чего образованную бумагоподобную пленку нановискеров вручную отделяли от фильтра и использовали в дальнейших исследованиях.

2.2. Рентгенофазовый анализ (РФА)

Исследования фазового состава проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 (Япония) с вращающимся анодом. Съёмку проводили в режиме на отражение (геометрия Брегга-Брентано) с использованием $Cu_{K\alpha}$ излучения (ср. длина волны $\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$). Параметры работы генератора: ускоряющее напряжение 50 кВ, ток трубки 250 мА. Съёмку проводили в кварцевых кюветах без усредняющего вращения. Для закрепления порошковых образцов использовали ацетон. Параметры съёмки: интервал углов $2\theta = 3-70^\circ$, шаг по $2\theta = 0.02^\circ$, скорость регистрации спектров — 5°/мин.

Полученные дифрактограммы анализировали с использованием базы данных ICDD JCPDS PDF-2 в пакете программ Win XPOW.

2.3. Растровая электронная микроскопия (РЭМ)

Исследование микроструктуры образцов проводили на растровом электронном микроскопе с автоэмиссионным источником LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия). Ускоряющее напряжение электронной пушки составляло 5–20 кВ. Изображения получали во вторичных электронах при увеличениях до 100000× и регистрировали в оцифрованном виде на ЭВМ.

2.4. Гальваностатическое циклирование

Активную массу рабочих электродов готовили смешением 75% активного материала, 20% электропроводящей добавки (ацетиленовой сажи) и 5% поливинилидендифторида (Aldrich), растворенного в ацетоне. Однородность электродной массы обеспечивали путем обработки ультразвуковым гомогенизатором Bandelin SONOPULS HD 3100 в течение 2-3 мин. Готовую массу при помощи дозатора наносили равномерным тонким слоем на обе стороны токоподвода, изготовленного из сетки нержавеющей стали (сетка толщиной 0.05 мм). Для удаления ацетона электроды сушили при температуре 70°C в течение 30 мин. Нанесение катодной массы и сушку повторяли 5-6 раз, после чего электроды сушили в вакууме при температуре 200°C в течение 8-12 часов для удаления следов воды. Количество активного вещества на электродах размером $1 \times 1 \text{ см}^2$ составляло 3-5 мг. Вспомогательный электрод и электрод сравнения готовили путем накатки тонких литиевых полос (литий марки ЛЭ-1) на никелевую сетку с приваренным к ней токоподводом из никелевой фольги.

Испытания электродов (регистрацию зарядно-разрядных кривых) проводили в герметичных тefлоновых ячейках плоскопараллельной конструкции, содержащих один рабочий электрод, вспомогательный электрод и электрод сравнения.

Все операции по сборке макетов элементов проводили в перчаточном боксе с атмосферой аргона Labconco Protector SA. Содержание паров воды и кислорода в атмосфере бокса не превышало 5 миллионных долей.

В качестве электролита использовали 1 М раствор LiClO_4 (Aldrich, battery grade) в смеси пропиленкарбоната (Aldrich, anhydrous) и 1,2-диметоксиэтана (Aldrich, anhydrous) (7 : 3 по объему). Содержание воды в этих электролитах, измеренное по Фишеру (684 KFCoulometer, Metrohm), не превышало 10 ppm. Все электроды разделялись сепараторами из пористого полипропилена марки ПОРП (НПО «Уфим», Москва).

Гальваностатические зарядно-разрядные кривые регистрировали с помощью электрохимического комплекса: потенциостата Solartron EI 1287 / анализатора частот Solartron 1255B (Solartron, Великобритания). Ячейки циклировали при температуре 25°C в интервале потенциалов от 2.0 до 4.0 В током 200 мкА, что соответствовало 25 мА/г (C/10).

2.5. Импеданс-спектроскопия

Годограф импеданса регистрировали после 10-го цикла гальваностатического циклирования в состоянии полного заряда (потенциал 4.0 В). Измерения проводили с помощью частотного анализатора FRA2 в системе Autolab PGSTAT 302 (Ecochemie) в потенциостатическом режиме (амплитуда напряжения 10 мВ) в диапазоне частот 10^5 - 10^{-2} Гц.

2.6. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП)

Концентрацию ионов лития определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной Ag плазмой на масс-спектрометре Perkin Elmer Elan DRC II. Проба образца массой 0.0025 г растворялась в подогретой соляной кислоте. Для построения градуировочного графика использовался мультиэлементный стандарт PerkinElmer #N9300233 (10 мг/л Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Rb, Se, Na, Ag, Sr, Tl, V, U, Zn в 5% HNO_3).

3. Результаты и обсуждение

В результате протекания экзотермической реакции ояции / оксоляции между кристаллическим оксидом ванадия (V) и пероксидом водорода образовался гель $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [4].

Структура данного соединения (с точки зрения морфологии) представляет собой одномерные ламелярные образования, состоящие из тетрагональных пирамид VO_5 , имеющих общие ребра, с противоположным направлением вершин [4]. Данные ламели соединяются между собой вершинами пирамид, образуя при этом пространственную сетку. Следует отметить, что природа данного соединения до сих пор не выяснена. Отмечается лишь только то, что, несмотря на формальную запись состава данного соединения, в структуру геля входят катионы ванадия как со степенью окисления $5+$, так и $4+$. В некоторых работах [10] указывается, что наличие катионов V^{4+} не только допустимо, но и необходимо для успешного протекания реакции гелеобразования. Данный факт смешанного состава геля иногда отображается авторами в виде формулы $\text{H}_x\text{V}_2\text{O}_5$, что, во-первых, символизирует частичное восстановление катионов ванадия, а, во-вторых, наличие в структуре протонов, которые могут быть заменены другими катионами. Действительно, существуют работы [11], в которых не только на качественном уровне показан факт замещения протонов катионами различного радиуса и заряда, но и это замещение доказано количественно.

В данной работе была проведена реакция замещения протонов катионами лития. Об успешном протекании данного процесса можно было судить по резкому изменению окраски геля: темно-коричневый цвет (что характерно для V^{5+}) сменялся темно-зеленым (характерным для V^{4+}). Это означает, что стабилизация катионов лития в структуре геля связана с частичным восстановлением ванадия. При использовании насыщенного раствора LiOH в соотношении $\text{Li/V} \sim 1/1$, можно ожидать полного восстановления ванадия до степени окисления $4+$. Данный факт, действительно, имел место, как будет показано ниже.

В данной работе были проведены две серии синтезов образцов нановискеров (таблица 1). Один из продуктов (SPAS) является «чистыми» нановискерами, которые получены гидротермальным методом согласно описанной методике из «чистого» (нелитированного) геля $\text{H}_x\text{V}_2\text{O}_5$. Данный материал вызывает большой интерес как с точки зрения фундаментальной, так и прикладной химии (в том числе в качестве использования в виде катодного материала литий-ионных батарей). Однако, для лучшей производительности электрода авторы [12] часто литируют активный материал, для того, чтобы структура изначально была «насыщена» катионами Li^+ . В связи с этим, в данной работе также был получен образец литированных нановискеров (SPL) из литированного геля $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$.

ТАБЛИЦА 1. Маркировки полученных образцов и их описание

Маркировка образца	Используемый прекурсор	Характеристика продукта
SPAS	$\text{H}_x\text{V}_2\text{O}_5$	«Чистые» нановискеры
SPL	$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$	Литированные нановискеры

На сегодняшний день точный механизм образования нановискеров пока не установлен, однако существенная статистика проведенных экспериментов и анализ микрофотографий РЭМ продуктов позволяет высказать предположение о том, что нановискеры образуются в результате расщепления пластинчатых (2D) образований геля / ксерогеля вдоль выбранного направления. В пользу данной гипотезы свидетельствует тот факт, что часто можно наблюдать «недорасщепленные» пластинки прекурсора, когда с одной стороны пластинки произошло практически полное расщепление на 1D волокна, а с другой наблюдается цельная часть исходной пластины (2D).

Согласно данным РЭМ (см. рис. 1), образованные продукты действительно имеют одномерную (1D) морфологию. При этом диаметры вискеров (в случае образца SPAS) составляют $\sim 10\text{--}50$ нм, в то время, как длина волокон может достигать порядка $\sim 50\text{--}100$ мкм

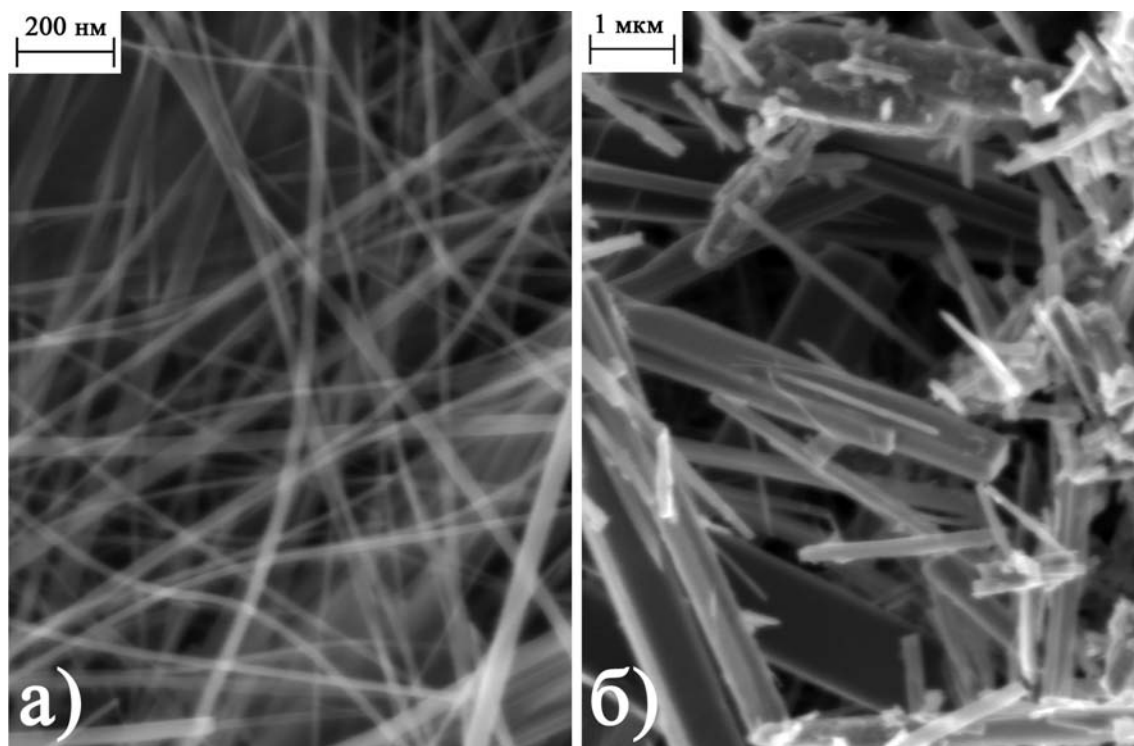


Рис. 1. Микрофотографии РЭМ образцов SPAS (а) и SPL (б)

(это видно из микрофотографий с меньшим увеличением, которые не представлены в данной статье). Таким образом, аспект-фактор данного образца составляет ~ 2500 . Длина вискероов SPL много меньше ($\sim 1\text{--}20$ мкм), в то время как диаметр составляет $\sim 100\text{--}1000$ нм (аспект фактор равен ~ 20). Кроме того, на микрофотографиях образца SPL можно отметить наличие побочной фазы в виде частиц размера $\sim 200\text{--}400$ нм.

Данные РФА показывают, что полностью дифракционную картину образца SPAS можно описать несколькими фазами: $V_{10}O_{24} \cdot 12H_2O$, $V_2O_5 \cdot 1.6H_2O$, $V_2O_5 \cdot H_2O$ (рис. 2). Как видно из формул, все эти фазы соответствуют гидратам оксида ванадия с различным соотношением V^{5+}/V^{4+} . Поскольку на микрофотографиях РЭМ данного образца явного наличия побочных фаз не наблюдается, то можно сделать вывод о том, что фазовый состав полученных вискероов соответствует дефектной структуре гидрата оксида ванадия с различным количеством воды в межслоевых пространствах структуры. Т.е. вполне вероятна такая ситуация, когда еще на стадии прекурсора произошло неравномерное распределение катионов V^{4+} по структуре материала. После расщепления прекурсора на нановискеры образовались волокна с различным соотношением V^{5+}/V^{4+} . Кроме того, стоит отметить, что перечисленные фазы имеют много общих пиков (накладывающихся линий) (рис. 2), в связи с чем, факт соотношения пиков к той или иной фазе нельзя считать однозначным.

Интерпретация дифрактограммы образца SPL также не столь тривиальна (рис. 3). Большая часть пиков рентгенограммы может быть отнесена к тетрагональной и моноклинной фазам оксида ванадия (IV). Однако, исходя из химической предыстории образца, очевидно, что в структуре должны быть катионы Li^+ , т.е. можно предположить, что структура нановискероов должна быть представлена формулой Li_yVO_{2+y} . Количество катионов лития было определено методом МС-ИСП. Исходя из данных этого анализа, было рассчитано, что $y \approx 1.2$, т.е. состав литированной фазы нановискероов описывается формулой $Li_{1.2}VO_{3.2}$. Действительно, при анализе базы дифракционных данных было обнаружено,

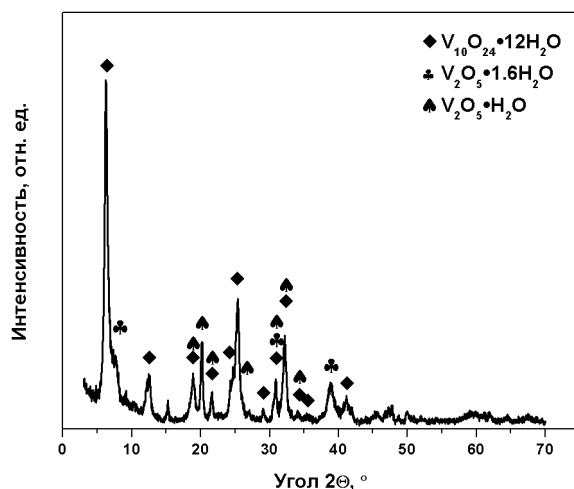


Рис. 2. Рентгенограмма образца SPAS

что некоторые наблюдающиеся на рентгенограмме образца SPL пики могут быть отнесены к фазе $LiVO_3$, однако, стоит отметить, что данные линии полностью совпадают с пиками ранее обнаруженных фаз. Таким образом, можно заключить, что образец является смесью фаз VO_2 (тетрагональная), VO_2 (моноклинная) и $LiVO_3$. Действительно, как было отмечено выше, на микрофотографиях данного образца наблюдается смесь фаз, однако достоверно сказать, какой фазе соответствуют нановискеры, а какой частицы, трудно, для этого нужны дополнительные исследования. Из полуколичественной оценки можно предположить, что нановискеры соответствуют оксиду ванадия (IV), а частицы — ванадату лития.

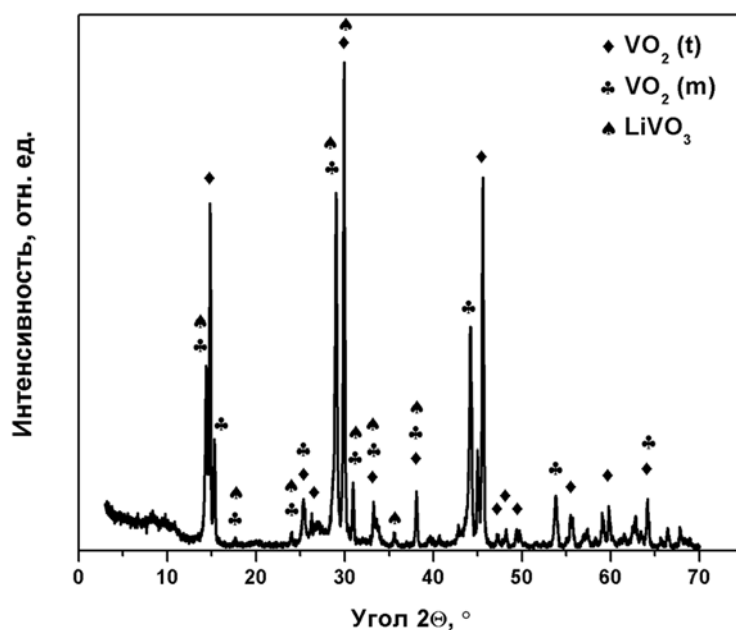


Рис. 3. Рентгенограмма образца SPL. $VO_2 (t)$ соответствует тетрагональной фазе, $VO_2 (m)$ – моноклинной

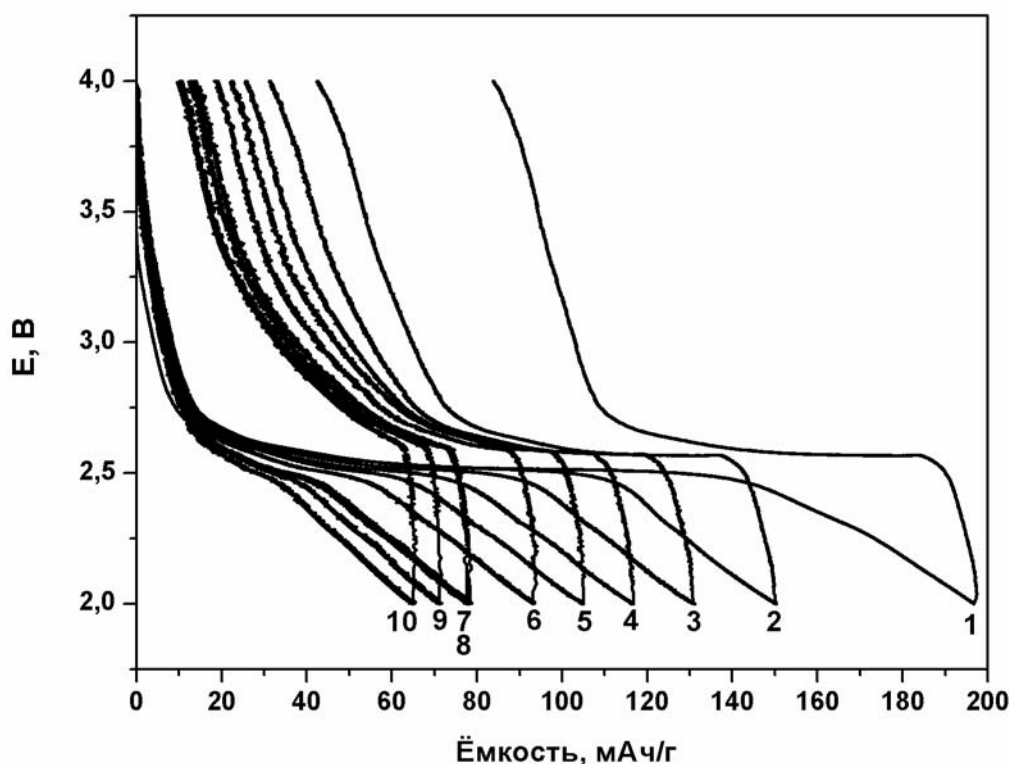


Рис. 4. Зарядно-разрядные кривые гальваностатического циклирования образца SPL (номера циклов указаны на рисунке)

В рамках настоящей работы были проведены испытания электрохимических свойств литированных нановискеров (SPL). Для этого выполняли гальваностатическое циклирование (рис. 4) в диапазоне потенциалов 2÷4 В (плотность тока составляла 25 мА/г). Из общего вида кривых можно заключить, что интеркаляция катионов лития происходит при потенциале ~ 2.5 В, в то время как деинтеркаляция — при потенциале ~ 2.6 В. Данные значения вполне характерны для материалов на основе оксидов ванадия. Кроме того, катодная и анодная части кривых содержат по одному плато, что говорит об одной кристаллографической позиции в структуре материала, которая участвует в процессе интеркаляции / деинтеркаляции катионов лития.

Из данных гальваностатического циклирования была построена зависимость разрядной емкости от номера цикла (рис. 5). На первом цикле емкость материала достигает значения ~ 200 мАч/г (плотность энергии ~ 73 Вт·ч/кг), однако при последующих циклах наблюдается экспоненциальное снижение значений вплоть до ~ 70 мАч/г на 10-м цикле (плотность энергии ~ 26 Вт·ч/кг). Такое снижение, во-первых, может быть объяснено частичной деградацией структуры материала. Во-вторых, возможно, на падение емкости повлияла деградация тестируемого электрода и несовершенство методики формирования.

По всей видимости, первый фактор является более существенным. В этой связи можно в качестве примера привести вискры состава $\text{Ba}_{0.25}\text{V}_2\text{O}_5$ [6-9], исследованные нами ранее. В структуре данного материала присутствуют катионы большого радиуса (Ba^{2+} , $r = 1.34 \text{ \AA}$), которые стабилизируют каркас кристаллической структуры в процессе электрохимической реакции интеркаляции / деинтеркаляции лития, и не допускают больших

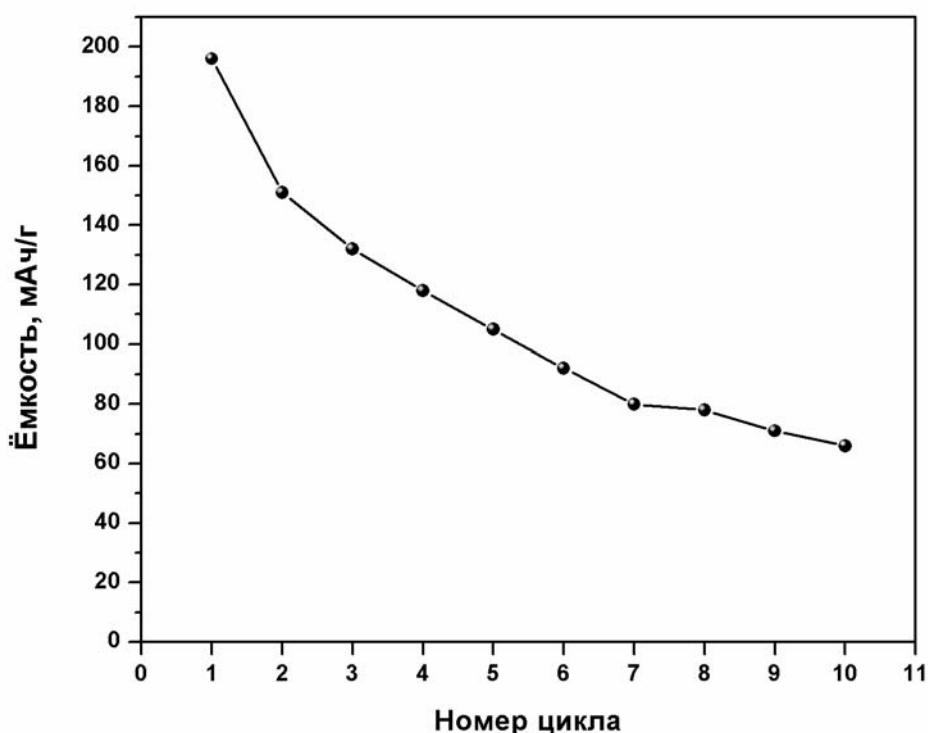


Рис. 5. Зависимость разрядной емкости образца SPL от номера цикла

деформаций, что выражается в стабильности величины разрядной емкости (~ 145 мАч/г) на протяжении большого количества циклов (со 2 по 20 циклы) [8].

Для установления значения коэффициента диффузии лития в активном материале, после проведенного гальваностатического циклирования (после 10 цикла, $E = 4$ В) был снят годограф импеданса (рис. 6). Уточнение (табл. 2) проводилось согласно модели, отвечающей эквивалентной электрической схеме (ЭЭС), представленной на рисунке (рис. 6, вставка). Для уточнения спектра в диапазоне больших частот (10^5 Гц) использовался резистор ($R_{пр}$), соответствующий сопротивлению проводников прибора и ячейки. На средних и больших частотах (10^5 - 10^1 Гц), параллельно с резистором (R), был применен элемент постоянной фазы (constant phase element, CPE). Данная мера была обусловлена тем фактом, что уточняемый участок спектра представлял собой «просаженную» полуокружность, т.е. полуокружность, воображаемый центр которой лежит ниже оси абсцисс. Элемент постоянной фазы является теоретическим элементом ЭЭС, и имеет импеданс, выраженный формулой:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T \cdot (i \cdot \omega)^p}. \quad (1)$$

При различных значениях степени p данный элемент соответствует различным реальным элементам ЭЭС. В нашем случае (таблица 2), степень элемента CPE составила ~ 0.66 , что соответствовало суперпозиции элемента Варбурга и конденсатора. По всей видимости, с физической точки зрения, это означает, что в определенном слое активного материала,

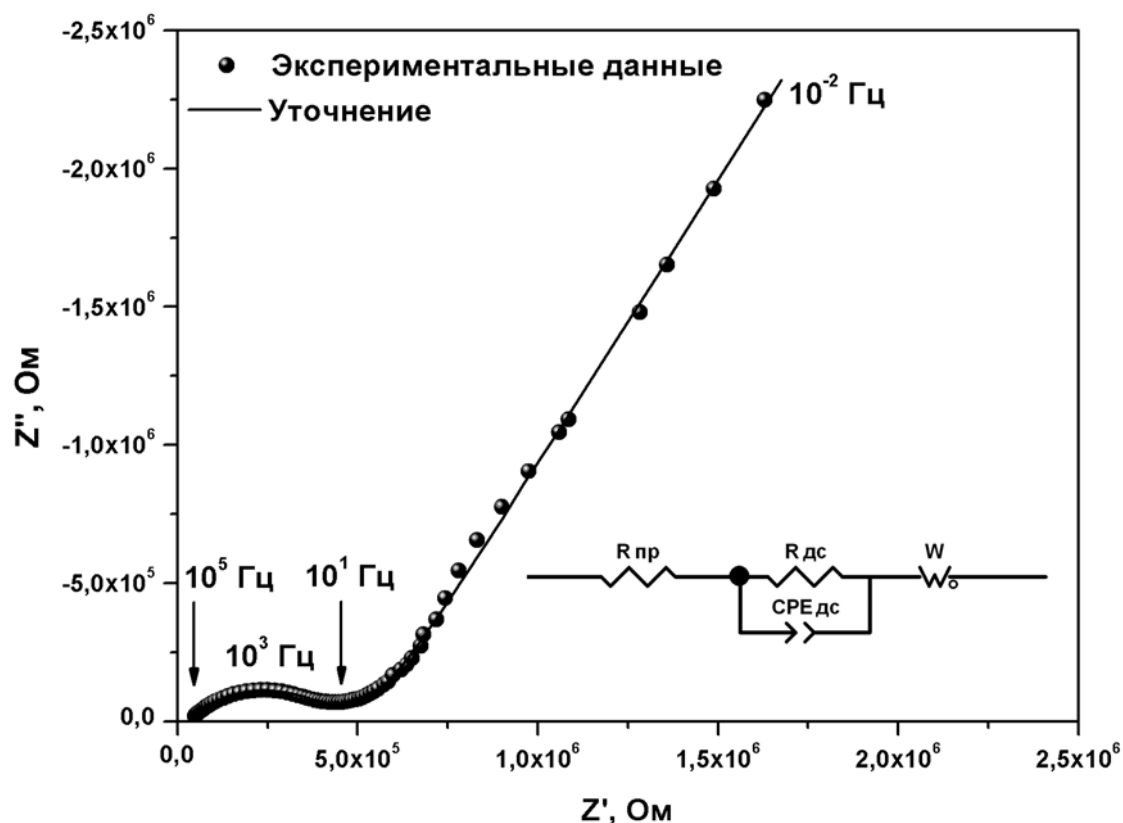


Рис. 6. Годограф импеданса образца SPL, снятый после электрохимических испытаний. Эквивалентная электрическая схема представлена на вставке

расположенном вблизи токосъемника (сетки из нержавеющей стали), осуществляется накопление как электрического, так и ионного заряда. Этот факт согласуется с теоретическими представлениями о процессах, происходящих в электрохимической ячейке.

В диапазоне средних–низких частот (10^1 – 10^{-2} Гц) спектра наблюдается линейный участок, который уточняется при помощи элемента Варбурга, выраженного формулой:

$$Z_w = R \cdot \frac{cth(i \cdot T \cdot \omega)^p}{(i \cdot T \cdot \omega)^p}. \quad (2)$$

При этом коэффициент T представляет собой частное от деления квадрата длины диффузии катионов лития (L) на коэффициент диффузии (D):

$$T = \frac{L^2}{D} \quad (3)$$

Из уточнения годографа импеданса, с использованием перечисленных формул, можно рассчитать коэффициент диффузии катионов лития в исследуемом материале. Предполагая, что длина диффузии составляет ~ 500 нм (берем средний диаметр вискерсов) и используя полученное из уточнения значение параметра T получаем, что порядок коэффициента диффузии можно оценить как $\sim 10^{-13}$ м²/сек. Это значение вполне согласуется с литературными данными [13] и характерно для материалов на основе оксида ванадия. Однако следует заметить, что данное значение отнюдь не является максимально возможным, по-видимому, в том числе и поэтому наблюдается снижение величины разрядной емкости материала в процессе гальваностатического циклирования (при заданной плотности тока не все катионы лития успевают интеркалироваться и деинтеркалироваться).

ТАБЛИЦА 2. Результаты уточнения годографа импеданса

Элемент	Физический смысл элемента	Коэффициенты	Единицы измерения	Значение ($\pm$ ошибка)
$R_{пр}$	Сопротивление проводников прибора и ячейки		Ом	$3.37 (\pm 0.04)$
R	Электрическое сопротивление активного материала вблизи коллектора тока		Ом	$35.5 (\pm 0.2)$
CPE	Накопление электрического и ионного заряда вблизи коллектора тока	T_{CPE}	— ¹	$8.0 \cdot 10^{-5} (\pm 3 \cdot 10^{-6})$
		p_{CPE}	—	$0.656 (\pm 0.004)$
W	Диффузия катионов Li^+ сквозь активный материал	R_W	Ом	$48 (\pm 2)$
		T_W	сек	$0.93 (\pm 0.05)$
		p_W	—	$0.356 (\pm 0.002)$

¹В данной работе, во избежание недоразумений, размерность коэффициента T_{CPE} не приводится намеренно по той причине, что он будет зависеть от степени p_{CPE} и иметь слишком громоздкий и непредставительный вид. Обычно авторами на этом внимание не заостряется.

4. Выводы

Показана возможность получения «чистых» ($H_xV_2O_5$) и литированных ($Li_xV_2O_5$) нановискеров на основе оксидов ванадия. Проведенные испытания электрохимических свойств литированных нановискеров показали достаточно высокую разрядную емкость на первых циклах (до 200 мАч/г), которая, однако, экспоненциально снижалась на последующих циклах.

По-видимому, отсутствие катионов большого радиуса в кристаллической структуре материала, стабилизирующих каркас от больших деформаций в процессе интеркаляции / деинтеркаляции лития, приводит к деградации активного материала и, как следствие, к падению разрядной емкости. Из данных импеданс-спектроскопии была оценена величина коэффициента диффузии лития в литированных нановискерах ($\sim 10^{-13}$ м²/сек), что характерно для материалов на основе оксидов ванадия.

5. Благодарности

Авторы работы выражают благодарность А.И. Гаврилову за проведение РЭМ, Д.И. Петухову за проведение МС-ИСП и Т.Л. Куловой за конструктивное обсуждение результатов исследования электрохимических свойств. Данная работа была поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (грант РФФИ № 10-03-00463) и Программой Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (грант НШ-6143.2010.3).

Литература

- [1] Armand M., Tarascon J.-M. Building better batteries // *Nature*. — 2008. — V. 451, т 7. — P. 652–657.
- [2] Rolison D.R., Dunn B. Electrically conductive oxide aerogels: new materials in electrochemistry // *J. Mater. Chem.* — 2001. — V. 11. — P. 963–980.
- [3] Guiton B.S., Gu Q., Prieto A.L., Gudiksen M.S., Park H. Single-Crystalline vanadium dioxide nanowires with rectangular cross sections // *J. Am. Chem. Soc.* — 2005. — V. 127. — P. 498–499.
- [4] Giorgetti M., Passerini S., Smyrl W.H. Evidence of bilayer structure in V_2O_5 xerogel // *Inorg. Chem.* — 2000. — V. 39. — P. 1514–1517.
- [5] Lytle J.C., Wallace J.M., Sassin M.S., Barrow A.J., Long J.W., Dysart J.L., Renninger Ch.H., Saunders M.P., Brandell N.L., Rolison D.R. The right kind of interior for multifunctional electrode architectures: carbon nanofoam papers with aperiodic submicrometre pore networks interconnected in 3D // *Energy Environ. Sci.* — 2011. — V. 4. — P. 1913–1925.
- [6] Balakhonov S.V., Tsybarenko D.M., Meskin P.E., Churagulov B.R., Goodilin E.A., Tretyakov Yu.D. Hydrothermal synthesis of a novel phase of vanadia-based nanowhiskers // *Mendeleev Commun.* — 2010. — V. 20. — P. 153–155.
- [7] Балахонов С.В., Чурагулов Б.Р. Гидротермальный синтез и исследование физико-химических свойств ионных сит на примере MnO_2 со структурой тодорокита и вискероов на основе V_2O_5 // *Альтернативная энергетика и экология*. — 2008. — Т. 1, № 57. — С. 65–71.
- [8] Кулова Т.Л., Скундин А.М., Балахонов С.В., Семененко Д.А., Померанцева Е.А., Вересов А.Г., Гудилин Е.А., Чурагулов Б.Р., Третьяков Ю.Д. Исследования электрохимического внедрения лития в структуру вискероов на основе барий-ванадиевой бронзы $BaV_8O_{21-\delta}$ // *Защита металлов*. — 2008. — Т. 44, № 1. — С. 45–48.
- [9] Гудилин Е.А., Померанцева Е.А., Семененко Д.А., Кочергинская П.Б., Иткис Д.М., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Леонова Л.С., Добровольский Ю.А., Румянцева М.Н., Гаськов А.М., Балахонов С.В., Чурагулов Б.Р., Третьяков Ю.Д. Физико-химические и функциональные особенности металлооксидных нитевидных кристаллов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. — 2008. — Т. 5. — С. 1023–1034.
- [10] Lemerle J., Nejme L., Lefebvre J. Condensation process in polyvanadic acid solutions // *J. Inorgan. Nuclear Chem.* — 1980. — V. 42, No. 1. — P. 17–20.
- [11] Marco Giorgetti M., Berrettoni M., Smyrl W.H. Doped V_2O_5 -based cathode materials: where does the doping metal go? An X-ray absorption spectroscopy study // *Chem. Mater.* — 2007. — V. 19. — P. 5991–6000.
- [12] Dubarry M., Gaubicher J., Guyomard D., Dupré N., Grey C. Ultrafast synthesis of $Li_{1+\alpha}V_3O_8$ gel precursors for lithium battery applications // *Solid State Ionics*. — 2009. — V. 180. — P. 1511–1516.
- [13] Cui Ch.-J., Wu G.-M., Yang H.-Yu, She Sh.-F., Shen J., Zhou B., Zhang Zh.-H. A new high-performance cathode material for rechargeable lithium-ion batteries: Polypyrrole/vanadium oxide nanotubes // *Electrochim. Acta*. — 2010. — V. 55. — P. 8870–8875.

СИНТЕЗ ВОДНЫХ ЗОЛЕЙ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, ДОПИРОВАННОГО ГАДОЛИНИЕМ

Г. А. Гасымова¹, О. С. Иванова¹, А. Е. Баранчиков¹,
А. Б. Щербаков², В. К. Иванов¹, Ю. Д. Третьяков^{1,3}

¹Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Москва

²Институт микробиологии и вирусологии НАН Украины

³Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

gasymovaga@gmail.ru, runetta05@mail.ru, a.baranchikov@yandex.ru,
carotene@mail.ru, van@igic.ras.ru, tret@igic.ras.ru

PACS 81.20.Fw

Предложен метод получения водных золей нанодисперсных твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0-0.2$), перспективных для применения в магнито-резонансной томографии, и проведено их комплексное физико-химическое исследование с применением методов электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, рентгеновской дифракции, УФ-видимой спектроскопии и динамического светорассеяния. Показано, что параметр кристаллической ячейки образцов $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ линейным образом зависит от содержания допанта в соответствии с законом Вегарда, что подтверждает факт образования твердых растворов. Установлено, что размеры наночастиц в золях, полученных сочетанием анионитной и гидротермально-микроволновой обработки, существенно меньше размеров частиц, синтезируемых обычным гидротермальным методом.

Ключевые слова: оксид церия, оксид гадолиния, твердые растворы, гидротермально-микроволновая обработка.

1. Введение

Значительный интерес, проявляемый в России и мире к нанотехнологиям, в значительной степени обусловлен возможностью направленного изменения физико-химических свойств веществ и материалов при уменьшении размеров частиц. К настоящему времени детально описаны изменения магнитных свойств наночастиц, эффект снижения температур плавления веществ в нанокристаллическом состоянии, увеличение ширины запрещенной зоны для полупроводников как результат проявления квантоворазмерных эффектов и т.д. [1].

В последние годы рядом авторов было продемонстрировано, что размерный фактор может в значительной степени сказываться на кислородной нестехиометрии нанокристаллических оксидных материалов. Наиболее ярко зависимость кислородной нестехиометрии от размеров частиц проявляется для нанодисперсного диоксида церия [2–7]. По данным [6], критический размер наночастиц диоксида церия, при котором все ионы церия в кристаллической решетке $\text{CeO}_{2-\delta}$ формально становятся трехзарядными, составляет ~ 1.2 нм.

Согласно существующим представлениям, кислородная нестехиометрия является ключевым фактором, обуславливающим высокую биологическую активность нанокристаллического $\text{CeO}_{2-\delta}$ [7–10]. Считается, что биоактивность $\text{CeO}_{2-\delta}$ определяется способностью этого материала связывать активные формы кислорода (АФК) и свободные радикалы, губительные для живых систем, т.е. обеспечивать защиту последних от окислительного стресса, например, в условиях УФ-облучения [8, 9].

Дополнительного увеличения концентрации кислородных вакансий в диоксиде церия можно достичь за счет допирования последнего элементами другой валентности, в первую очередь – лантанидами. Показано, что твердые растворы $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$ могут быть получены в широком интервале концентраций допантов [11, 12]. Авторы [13] отмечают, что допирование диоксида церия лантанидами может быть использовано не только для направленного увеличения кислородной нестехиометрии этого материала, но и для придания ему новых функциональных свойств, например, люминесцентных.

В настоящей работе мы впервые предлагаем использовать в качестве полифункциональных материалов биомедицинского назначения твердые растворы $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$. Как известно, ион Gd^{3+} имеет 7 неспаренных электронов ($^8\text{S}_{7/2}$) и обладает исключительно высоким магнитным моментом ($7.94 \mu_B$), что позволяет использовать гадолинийсодержащие соединения в качестве контрастирующих агентов в магнитно-резонансной томографии (МРТ). Нанокристаллический оксид гадолиния является одним из наиболее перспективных контрастирующих агентов для МРТ, поскольку он характеризуется более высоким значением констант продольной релаксации по сравнению с хелатными комплексами Gd^{3+} . Следует отметить, что в форме малорастворимого оксида гадолиний существенно менее токсичен, чем гадолиний в ионной форме [14, 15]. Таким образом, по нашему мнению, допирование диоксида церия ионами Gd^{3+} позволит не только повысить его кислородную нестехиометрию и, следовательно, увеличить антиоксидантную активность, но и обеспечит возможность визуализации распределения наночастиц $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ в организме. Более того, токсичность гадолиния *in vivo* для такого материала должна быть минимальной.

Для дозированного применения препаратов на основе наночастиц диоксида церия необходимы соответствующие агрегативно-устойчивые золи. Для получения водных зольей нанокристаллического диоксида церия, допированного гадолинием, в настоящей работе предложен оригинальный метод, основанный на сочетании анионитной и гидротермально-микроволновой обработки. Ранее аналогичный метод был успешно использован нами для получения коллоидных растворов индивидуального диоксида церия [16]. Следует особо отметить, что несмотря на наличие значительного числа работ, посвященных получению гадолинийсодержащих твердых растворов на основе диоксида церия [17–27], методики синтеза водных зольей $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ до настоящего времени отсутствовали.

2. Экспериментальная часть

Анионообменную смолу Amberlite IRA 410 CL, предварительно переведенную в ОН-форму, постепенно добавляли к смешанным водным растворам нитрата церия(III) и нитрата гадолиния (суммарная концентрация – 0.01 М) до достижения pH=10.0. Мольное содержание гадолиния в исходных растворах составляло от 0 до 20%. Сформировавшиеся золи отделяли от смолы фильтрованием, незамедлительно переносили в политетрафторэтиленовые автоклавы объемом 100 мл (степень заполнения – 50%) и подвергали гидротермально-микроволновой (ГТ-МВ) обработке в установке Berghof Speedwave MWS-3+ при 190°C в течение 1 ч. Температуру в автоклавах контролировали при помощи ИК-пирометра (погрешность определения температуры при 150°C – $\pm 1^\circ\text{C}$). По окончании экспериментов автоклавы извлекали из печи и охлаждали до комнатной температуры на воздухе.

Измерения pH проводили с использованием pH-метра Crison GLP 22, оснащенного комбинированным электродом Crison 5201 и обеспечивающего точность измерений до ± 0.003 pH в диапазоне от 0 до 80°C.

Микроструктуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе Leo912 AB Omega при ускоряющем напряжении

100 кВ (увеличение до $\times 500000$). Для анализа распределения частиц по размерам использовали несколько микрофотографий одного и того же образца, снятых при одном увеличении, но характеризующих различные участки образца.

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили с использованием детектора Oxford Instruments X-Max, установленного на электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40, при ускоряющем напряжении 30 кВ.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре Rigaku D/MA 2500 ($\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение) при скорости вращения гониометра $2^\circ 2\theta/\text{мин}$. Образцы для РФА готовили центрифугированием золь в ультрацентрифуге Sigma Sartorius 3–30K (ускорение 10 000 g). Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JCPDS. Расчет размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) образцов диоксида церия проводили по формуле Шеррера

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{hkl}(2\theta) \cdot \cos(\theta_0)}, \quad (1)$$

где θ_0 – положение максимума пика, λ – длина волны рентгеновского излучения $\text{Cu}_{K\alpha}$ (0,154056 нм), $\beta_{hkl}(2\theta)$ – истинное физическое уширение дифракционного максимума. Значение постоянной Шеррера (K) принимали равным 1.

Величину физического уширения рассчитывали по формуле

$$\beta_{hkl} = \beta - s \quad (2)$$

где β – полная ширина рентгеновского пика на его полувысоте, s – инструментальное уширение ($0,09 \pm 0,01^\circ 2\theta$). Вклад микродеформаций в уширения дифракционных максимумов не учитывали. В качестве эталонного образца для определения инструментального уширения использовали стандартный образец CeO_2 (NIST SRM 674).

Для определения значения β после вычета фона проводили математическое описание профиля рентгеновских пиков (111) и (200) в интервале $20\text{--}40^\circ 2\theta$ псевдо-функцией Фойгта

$$V(\theta) = \frac{2cA}{\pi} \left[\frac{\omega_L}{4(\theta - \theta_0)^2 + \omega_L^2} \right] + \frac{2(1-c)A}{\omega_G} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[-\frac{4 \ln 2 (\theta - \theta_0)^2}{\omega_G^2} \right], \quad (3)$$

где ω_L , ω_G – параметры функций Лоренца и Гаусса, соответственно ($\omega_L = \omega_G = \beta$), A – нормирующий множитель, c – относительный вклад функции Лоренца в общую интенсивность отражения.

Вычисленные по величинам $\beta_{111}(2\theta)$ и $\beta_{200}(2\theta)$ значения D_{hkl} отличались не более, чем на 0,2 нм. В качестве размера ОКР использовали среднее арифметическое между D_{111} и D_{200} .

Уточнение параметров элементарной ячейки образцов допированного диоксида церия по методу Ритвельда проводили с использованием программного обеспечения JANA2000 [28]. Профиль рентгеновских пиков описывали псевдо-функциями Фойгта в интервале $15\text{--}90^\circ 2\theta$ с учетом немонахроматичности излучения ($\text{Cu}_{K\alpha 1}$ и $\text{Cu}_{K\alpha 2}$). Линии фона аппроксимировали полиномами Чебышева 15 степени.

Спектры оптического поглощения золь регистрировали при помощи спектрометра OceanOptics QE-65000 с использованием однолучевой схемы. В качестве источников излучения применяли дейтерий-галогеновую лампу DH-2000 и ксеноновую лампу HPH-2000. Съемку производили в кюветах из оптического кварца в диапазоне длин волн от 190 до 950 нм с шагом 0,2 нм. В качестве образца сравнения использовали кварцевую кювету, заполненную дистиллированной водой.

Для определения ширины запрещенной зоны ($E_{\text{шзз}}$) наночастиц $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ зависимости коэффициента поглощения от длины волны перестраивали в координатах $\alpha^2 E^2(E)$ (где α – коэффициент поглощения, E – энергия кванта). Наклонные участки полученных кривых аппроксимировали прямыми, пересекающими ось абсцисс. Абсцисса точки пересечения соответствовала ширине запрещенной зоны $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ при прямом переходе.

Измерения размеров частиц методом динамического светорассеяния (ДСР) проводили на анализаторе Malvern Zetasizer Nano ZS. В качестве источника света использовали гелий-неоновый лазер (длина волны излучения 632,8 нм). Перед съемкой золи разбавляли дистиллированной водой в 2–20 раз.

3. Обсуждение результатов

Согласно результатам РФА, все полученные материалы являются однофазными и обладают кристаллической структурой флюорита (пространственная группа $Fm\bar{3}m$). Дифракционные максимумы, отвечающие оксо- или гидроксосоединениям церия и гадолиния, на дифрактограммах отсутствуют. По мере увеличения номинальной степени допирования от 0 до 20% наблюдается смещение положения дифракционных максимумов в сторону меньших углов, что свидетельствует о вхождении ионов гадолиния в кристаллическую решетку диоксида церия.

На рис. 1 приведена зависимость параметра кристаллической ячейки образцов $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ от номинального содержания гадолиния, определенная при уточнении кристаллической структуры твердых растворов по методу Ритвельда. Видно, что полученная зависимость является линейной, то есть соответствует правилу Vegard для твердых растворов. Этот результат является прямым доказательством вхождения ионов гадолиния в кристаллическую решетку диоксида церия.

Согласно результатам РСМА (табл. 1), по мере увеличения концентрации Gd^{3+} в исходных водных растворах их содержание в твердых растворах $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ также увеличивается. Найденные значения в пределах погрешности измерений соответствуют номинальным. Данный результат дополнительно подтверждает образование твердых растворов.

ТАБЛИЦА 1. Результаты анализа зольей нанокристаллического диоксида церия и твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$

Номинальное значение x	Значение x по данным РСМА	Параметр кристаллической ячейки, нм	Размер частиц по данным РФА, нм	Средний размер частиц по данным ПЭМ, нм	Положение первого максимума в распределении частиц по размерам по данным ДСР, нм	Ширина запрещенной зоны, эВ
0	0	0,5413(1)	9 ± 1	5,0	35	3,7
0.05	0.06 ± 0.01	0,54144(5)	9 ± 1	5,2	23	3,7
0.10	0.12 ± 0.02	0,54174(4)	8 ± 1	3,4	14	3,6
0.15	0.17 ± 0.02	0,54198(6)	5 ± 0.5	3,3	11	3,5
0.20	0.22 ± 0.02	0,54205(7)	5 ± 0.5	3,5	21	3,6

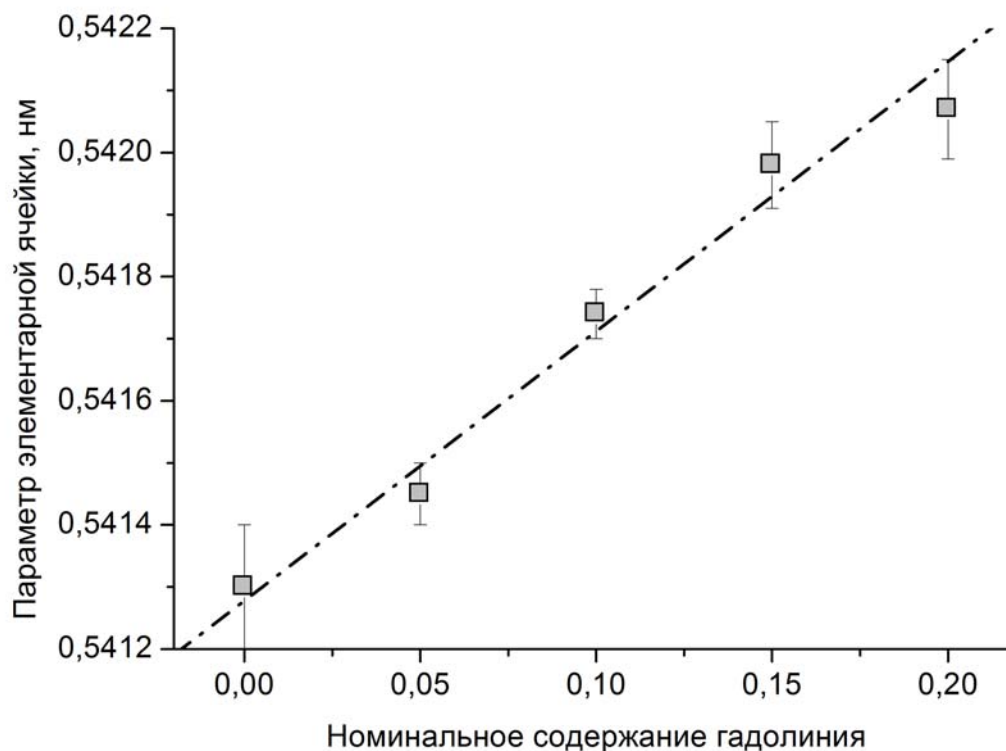


РИС. 1. Зависимость параметра элементарной ячейки твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ от номинального содержания гадолиния

Увеличение степени допирования ведет к заметному уменьшению ширины запрещенной зоны (см. табл. 1). Следует отметить, что ширина запрещенной зоны как для золей индивидуального диоксида церия, так и для золей $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ существенно превосходит ширину запрещенной зоны для крупнокристаллического диоксида церия (~ 3.2 нм).

Анализ уширений дифракционных максимумов (111) и (200) свидетельствует о том, что полученные при центрифугировании золей порошки действительно являются нанокристаллическими. На основании данных рентгенофазового анализа были рассчитаны размеры частиц твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ (см. табл. 1). Видно, что при увеличении концентрации гадолиния от 0 до 20 мольных процентов размер частиц уменьшается (от 9 до 5 нм). Можно предположить, что этот эффект обусловлен частичной сегрегацией допанта на поверхности формирующихся кристаллитов $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$, что приводит к ограничению их роста. Указанная тенденция подтверждается анализом данных ПЭМ (см. табл. 1, рис. 2). Результаты ПЭМ и электронной дифракции свидетельствуют также о том, что в результате синтеза образуются хорошо закристаллизованные частицы, имеющие преимущественно гексагональную форму. В ряде случаев частицы взаимно ориентируются друг относительно друга, образуя цепочечные агрегаты, однако в целом степень агрегированности частиц в золях достаточно мала. Аналогичная картина наблюдается и для золей индивидуального диоксида церия.

Таким образом, можно констатировать, что гидротермальная обработка золей, формирующихся в результате анионитной обработки смешанных растворов нитратов Ce(III) и Gd(III) , приводит к образованию твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$. Этот вывод хорошо

согласуется с данными работы [19], авторы которой синтезировали твердые растворы аналогичного состава в результате гидротермальной обработки водных суспензий соосажденных гидроксидов церия и гадолиния. Вместе с тем, размеры наночастиц, получаемых в соответствии с предложенной нами методикой, оказываются на порядок меньшими по сравнению с размерами частиц, синтезируемых по методу [19] (5–10 нм и 40–70 нм, соответственно).

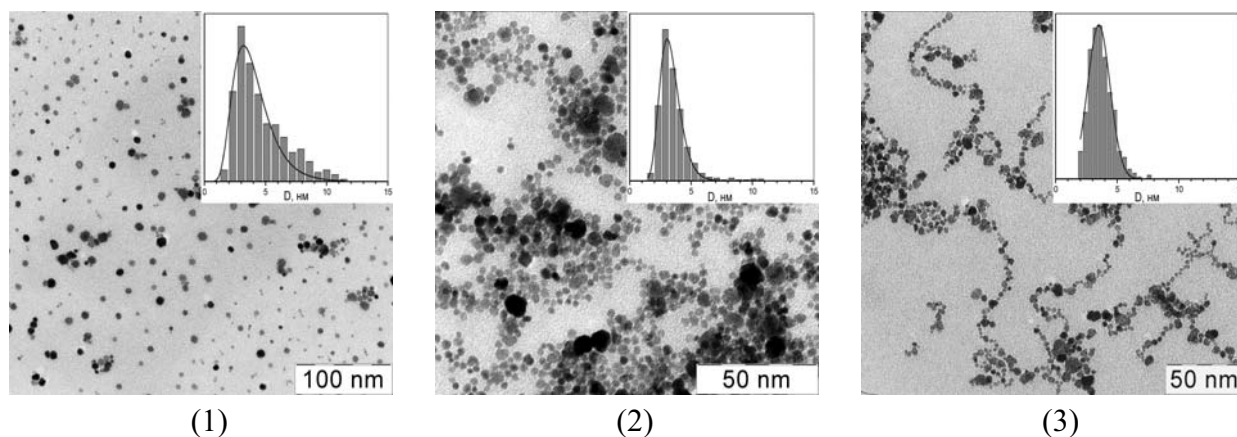


Рис. 2. Микрофотографии образцов $\text{CeO}_{2-\delta}$ (1), $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (2), $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (3). На врезках показаны рассчитанные на основании данных ПЭМ распределения частиц по размерам

Малая степень агрегированности частиц в золях диоксида церия, допированного гадолинием, подтверждается их анализом методом ДСР. На соответствующих зависимостях присутствует основной максимум при 10 нм, а также несколько существенно менее интенсивных максимумов в области 40–100 нм, соответствующих агрегатам наночастиц. В свою очередь, средний размер агрегатов в золях индивидуального диоксида церия составляет около 35 нм. Можно констатировать, что как индивидуальные частицы $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$, так и их агрегаты имеют достаточно малые размеры и, в связи с этим, могут применяться в биомедицинских приложениях, характерных для индивидуального нанокристаллического диоксида церия. Вместе с тем, необходимо учитывать, что золи диоксида церия, допированного гадолинием, обладают существенно меньшей долговременной агрегативной устойчивостью по сравнению с золями индивидуального диоксида церия (заметное помутнение золь, свидетельствующее об образовании крупных агрегатов, наблюдается при хранении в течение 1 недели). Для повышения стабильности золь $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$, по аналогии с золями $\text{CeO}_{2-\delta}$, можно использовать нетоксичные органические соединения, например, цитрат [29] или аденозинтрифосфат натрия [30]. Стабилизаторы, имеющие повышенную тропность к зоне ангиогенеза (например, фолиевая кислота [31]), могут специфически усиливать сигнал МРТ злокачественных новообразований, а маркеры – визуализировать доставку частиц к эндотелиальным опухолевым клеткам.

Таким образом, в настоящей работе впервые предложен метод получения водных золь нанодисперсных твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0-0.2$) и проведено их комплексное физико-химическое исследование. Показано, что параметр кристаллической ячейки образцов $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ линейным образом зависит от содержания допанта, что подтверждает факт образования твердых растворов. Установлено, что размеры наночастиц в золях, полученных комбинированной анионитной и гидротермально-микроволновой обработкой, существенно меньше размеров частиц, синтезируемых обычным гидротермальным методом исходя из соосажденных гидроксидов церия и гадолиния.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 11-03-00828) и гранта Президента РФ для молодых ученых (проект МК-4829.2010.3).

Литература

- [1] Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / Под ред. Ю.Д. Третьякова. — М.: Физматлит, 2010. — 456 с.
- [2] Tsunekawa S., Ishikawa K., Li Z.Q., Kawazoe Y., Kasuya A. Origin of anomalous lattice expansion in oxide nanoparticles // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — V. 85. — P. 3440–3443.
- [3] Zhang F., Jin Q., Chan S.W. Ceria nanoparticles: size, size distribution, and shape // *J. Appl. Phys.* — 2004. — V. 95. — P. 4319–4326.
- [4] Wu L.J., Wiesmann H.J., Moodenbaugh A.R., Klie R.F., Zhu Y.M., Welch D.O., Suenaga M. Oxidation state and lattice expansion of CeO_{2-x} nanoparticles as a function of particle size // *Phys. Rev. B.* — 2004. — V. 69. — 125415.
- [5] Deshpande S., Patil S., Kuchibhatla S.V.N.T., Seal S. Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide // *Appl. Phys.* — 2005. — V. 87. — 133113.
- [6] Baranchikov A.E., Polezhaeva O.S., Ivanov V.K., Tretyakov Yu.D. Lattice expansion and oxygen non-stoichiometry of nanocrystalline ceria // *CrystEngComm.* — 2010. — V. 12, No. 11. — P. 3531–3533.
- [7] Ivanov V.K., Shcherbakov A.B., Usatenko A.V. Structure-sensitive properties and biomedical applications of nanodispersed cerium dioxide // *Russ. Chem. Rev.* — 2009. — V. 78. — P. 855–871.
- [8] Zholobak N.M., Ivanov V.K., Shcherbakov A.B., Shaporev A.S., Polezhaeva O.S., Baranchikov A.Ye., Spivak N.Ya., Tretyakov Yu.D. UV-shielding property, photocatalytic activity and photocytotoxicity of ceria colloid solutions // *J. Photochem. Photobiol. B.* — 2011. — V. 102. — P. 32–38.
- [9] Chen J., Patil S., Seal S., McGinnis J.F. Rare earth nanoparticles prevent retinal degeneration induced by intracellular peroxides // *Nat. Nanotechnol.* — 2006. — V. 1. — P. 142–150.
- [10] Chen J., Patil S., Seal S., et al. Nanoceria particles prevent ROI-induced blindness // *Adv. Exp. Med. Biol.* — 2008. — V. 613. — P. 53–59.
- [11] Kharton V.V., Figueiredo F.M., Navarro L., Naumovich E.N., Kovalevsky A.V., Yaremchenko A.A., Viskup A.P., Carneiro A., Marques F.M.B., Frade J.R. Ceria-based materials for solid oxide fuel cells // *J. Mater. Sci.* — 2001. — V. 36. — P. 1105–1117.
- [12] Anjana P.S., Joseph T., Sebastian M.T. Microwave dielectric properties of $(1-x)\text{CeO}_2-x\text{RE}_2\text{O}_3$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ and Y) ($0 \leq x \leq 1$) ceramics // *J. Alloys Comp.* — 2010. — V. 490. — P. 208–213.
- [13] Babu S., Schulte A., Seal S. Defects and symmetry influence on visible emission of Eu doped nanoceria // *Appl. Phys. Lett.* — 2008. — V. 92. — 123112.
- [14] Louis C., Bazzi R., Marquette C.A., Bridot J., Roux S., Ledoux G., Mercier B., Blum L., Perriat P., Tillement O. Nanosized hybrid particles with double luminescence for biological labeling // *Chem. Mater.* — 2005. — V. 17. — P. 1673–1682.
- [15] Bridot J., Faure A., Laurent S., Riviere C., Billotey C., Hiba B., Janier M., Josserand V., Coll J., Elst L.V., Muller R., Roux S., Perriat P., Tillement O. J. Hybrid gadolinium oxide nanoparticles: multimodal contrast agents for in vivo imaging // *Am. Chem. Soc.* — 2007. — V. 129. — P. 5076–5084.
- [16] Иванов В.К., Полежаева О.С., Щербakov А.Б., Гиль Д.О., Третьяков Ю.Д. Гидротермально-микроволновой синтез стабильных золь нанокристаллического диоксида церия для биомедицинских применений // *Журн. неорган. химии.* — 2010. — Т. 55. — С. 3–8.
- [17] Wang S., Chen S., Navrotsky A. et al. Modified polyol-mediated synthesis and consolidation of Gd-doped ceria nanoparticles // *Solid State Ionics.* — 2010. — V. 181. — P. 372–378.
- [18] Chandradass J., Nam B., Kim K.H. Fine tuning of gadolinium doped ceria electrolyte nanoparticles via reverse microemulsion process // *Coll. Surf. A.* — 2009. — V. 348. — P. 130–136.
- [19] Dikmen S., Shuk P., Greenblatt M., Gocmez H. Hydrothermal synthesis and properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ solid solutions // *Solid State Sci.* — 2002. — V. 4. — P. 585–590.
- [20] Liang J., Zhu Q., Xie Z., Huang W., Hu C. Low-temperature sintering behaviors of nanosized $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ powder synthesized by co-precipitation combined with supercritical drying // *J. Power Sources.* — 2009. — V. 194. — P. 640–645.
- [21] Jadhav L.D., Chourashiya M.G., Jamale A.P. et al. Synthesis and characterization of nano-crystalline $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x=0-0.30$) solid solutions // *J. Alloys Comp.* — 2010. — V. 506. — P. 739–744.
- [22] Hirata Y., Matsunaga N., Murao M. Synthesis of gadolinium-doped ceria powders by electrolysis of aqueous solutions // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2009. — 92(S1). — S11–S15.

- [23] Kang H.S., Sohn J.R., Kang Y.C., Jung K.Y., Park S.B. The characteristics of nano-sized Gd-doped CeO_2 particles prepared by spray pyrolysis // *J. Alloys Comp.* — 2005. — V. 398. — P. 240–244.
- [24] Wang S., Maeda K. Direct formation of crystalline gadolinium-doped ceria powder via polymerized precursor solution // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2002. — V. 85. — P. 1750–1752.
- [25] Yang T., Xia D. Self-combustion synthesis and oxygen storage properties of mesoporous gadolinia-doped ceria nanotubes // *Mat. Chem. Phys.* — 2010. — V. 123. — P. 816–820.
- [26] Sin A., Dubitsky Yu., Zaopo A. et al. Preparation and sintering of $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$ nanopowders and their electrochemical and EPR characterization // *Solid State Ionics.* — 2004. — V. 175. — P. 361–366.
- [27] Kossoy A., Feldman Y., Korobko R. et al. Influence of Point-Defect Reaction Kinetics on the Lattice Parameter of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ // *Adv. Funct. Mater.* — 2009. — V. 19. — P. 634–641.
- [28] Petricek V., Dusek M., Palatinus L. Jana2006. The crystallographic computing system. — Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2006.
- [29] Иванов В.К., Полежаева О.С., Шапорев А.С., Баранчиков А.Е., Щербаков А.Б., Усатенко А.В. Синтез и исследование термической устойчивости золь нанокристаллического диоксида церия, стабилизированных лимонной и полиакриловой кислотами // *Журн. неорган. химии.* — 2010. — Т. 55. — С. 368–373.
- [30] Иванов В.К., Полежаева О.С., Щербаков А.Б., Гиль Д.О., Третьяков Ю.Д. Гидротермально-микроволновой синтез стабильных золь нанокристаллического диоксида церия для биомедицинских применений // *Журн. неорган. химии.* — 2010. — Т. 55. — С. 3–8.
- [31] Иванов В.К., Щербаков А.Б., Жолобак Н.М., Полежаева О.С. Необычные свойства диоксида церия // *Природа.* — 2011. — Т. 3. — С. 47–57.

УДК 548.1

ИНФОРМАЦИЯ И СТРУКТУРА: МОДУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН ДВУМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР И ФРАКТАЛЬНЫХ РЕШЕТОК

В. В. Иванов¹, В. М. Таланов¹, В. В. Гусаров^{2,3}

¹Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт)

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

³Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук
valtanov@mail.ru, victor.v.gusarov@gmail.com

PACS 81.05.Zx

Обсуждается принцип модулярного строения и предложена система структурных и генетических информационных кодов двумерных наноструктур. Сформулировано положение о связи информационных кодов и структур. Предложены эволюционные модели формирования двумерных наноструктур и фрактальных структур в двумерном пространстве. Проанализированы вероятные топологические взаимосвязи двумерных наноструктур. Показана возможность формирования фуллереноподобных наночастиц из некоторых сконструированных предфракталов путем их свертки на сферической поверхности.

Ключевые слова: информация, структурный код, генетический структурный код, фрактальные структуры, эволюционно-итерационная модель, двумерные наноструктуры.

1. Введение

Понятие информации определяется как «сведения об окружающем мире и протекающих в нем процессах» [1]. В химии информация выступает, отчасти, как знание о структуре вещества. При этом структура вещества в общем случае рассматривается как иерархически организованная [2]. Взаимодействие веществ может быть представлено в рамках «конфигурационного» языка, включающего программы формирования связей, приводящих к образованию более крупных агрегатов (программы комплементарности) [3, 4]. Комплементарность структурных единиц вещества закодирована содержащейся в них информацией (зарядом, полярностью, размерами, нуклеофильностью и т.д.). Следует отметить, что агрегирование структурных единиц в наносистемах происходит по особым программам [5]. Структура регистрирует информацию и выступает как память пути образования наноразмерного объекта. Рост структуры в общем случае происходит по ветвящимся путям в конфигурационном пространстве.

В данной работе в продолжение исследования [6] приведенные выше общие положения конкретизируются в предлагаемых эволюционных моделях формирования двумерных наноструктур и детерминистических фрактальных решеток с дробной размерностью. Следует отметить, что такие структуры, обладая рядом уникальных химических и физических свойств, представляют большой интерес для создания новых функциональных наноматериалов, в том числе, катализаторов, сорбентов и материалов для энергетики. В связи с этим исследования, ориентированные на разработку методов структурного и физико-химического конструирования подобных наноматериалов крайне актуальны.

2. Информационные коды наноструктур

В общем случае под информационным кодом кристаллической структуры можно понимать ее символьное описание, в котором содержится информация о геометрии и кристаллохимической топологии определенных модулей и законе их упаковки в трех кристаллографических независимых направлениях. Данная информация о кристаллической структуре, представленная в символьном виде, является необходимой и достаточной для получения ее графического изображения, а, следовательно, и для определения ее пространственной симметрии и последующей идентификации.

В случае полигонных или полиэдрических наноструктур символьное описание их с помощью информационных кодов может быть упрощено. Характер упаковки структурных модулей (полигонов или полиэдров) в двух кристаллографических независимых направлениях полностью определяется геометрией и кристаллохимической топологией полигонов. Поэтому в символьном описании полигонных наноструктур достаточно указать их вид и необходимые топологические характеристики структурного модуля. Таким образом, информационные коды наноструктур, полученные с помощью комбинаторного модулярного дизайна, в данной работе будут представлены трехпозиционной символьной записью вида: $N_{(\Sigma\{P\})(T)}$. В информационном коде на первой позиции (N) стоит символ, характеризующий разновидность наноструктуры, например: L (линейная), C (циклическая) или S (спиральная) — для одномерно-периодических наноструктур и их производных, P (плоская) или Ci (цилиндрическая) — для двумерных дважды периодических наноструктур и их производных. На второй позиции символами ($\Sigma\{P\}$) представлена информация о геометрии полигона $\{Pg\}$ или полиэдра $\{Ph\}$ (или, в общем случае, их комбинации), выполняющих в данной наноструктуре роль структурного модуля. Последняя позиция предоставлена для информации о топологии полигонов или полиэдров, образующих данную наноструктуру.

Приведем примеры информационных кодов некоторых тетрагонных наноструктур. Одномерно-периодическая наноструктура и ее производные с одинаковыми топологическими характеристиками тетрагонов: $L_{\{4\}(2(2)-2(1))}$ — линейная, $C_{6\{4\}(2(2)-2(1))}$ — циклическая шестизвенная, $S_{6\{4\}(2(2)-2(1))}$ — спиральная с шагом спирали из шести тетрагонов. Двумерная дважды периодическая плоская тетрагонная наноструктура и ее производные: $P_{\{4\}(4(3))}$, $P_{\{4\}(2(3)-2(2))}$ и $P_{\{4\}(4(2))}$ — плоские, основанные на сетке 4444 с разными топологическими характеристиками тетрагонов, Наноструктура с информационным кодом $Ci_{6\{4\}(4(4))}$ — цилиндрическая (нанотрубка), основанная на упаковке в направлении оси цилиндра шестизвенных циклических лент с кодом $C_{6\{4\}(4(2))}$.

Генетический код структуры может быть представлен в виде структурного кода, символьное описание которого дополнено информацией о происхождении и процессе формирования данной структуры из определенного модуля — генератора структуры — с описанием его локальной геометрии и топологии. Символьное описание генератора определяется характеристиками конкретной эволюционной модели формирования наноструктуры и должно кроме описания его геометрии и топологии включать описание закона эволюционного роста n -подструктур из подструктуры 1-го поколения (собственно генератора).

Как будет показано ниже, между структурным кодом и наноструктурой должно выполняться условие взаимно однозначного соответствия. В случае соотношения «генетический структурный код и структура» допускается гомеоморфизм, т.е. одна и та же наноструктура может быть сформирована не единственным способом.

3. Эволюционная модель формирования двумерных наноструктур

В качестве основы для получения локальной структуры может быть выбран один из типов универсальных оптимумов, в частности, полигоны или полиэдры. В их вершинах могут располагаться элементарные структурно-химические единицы [2]: атомы (ионы), электронейтральные или заряженные вакансии и атомные комплексы, в частности, молекулы. Процедура создания локальной структуры R_{loc} из этих универсальных оптимумов $\{P\}$ определяется законом $T_{im} : R_{loc} = L_{\{P\},im}(\{P\}_i, T_{im})$, а процедура размножения подобных локальных структур — эволюционным законом $T_k : R_{\{P\}im} = R_{loc}(T_k)$ [7]. В общем случае процесс получения совокупностей атомов, которые соответствуют образующимся структурам с дальним порядком, может быть записан следующим образом:

$$R = L_{\{P\},im}(\{P\}_i, (T_{im}, T_k)), \quad (1)$$

где: $\{P\} = \{Pg\}$ или $\{Ph\}$ — символ типа изогона — «ядра» локальной структуры: или полигон вида $\{n\}$ или полиэдр типа призмы $\{n44\}$; i — индекс ветвления «ядра», который определяется типом изогона и способом ветвления (посредством вершин i_v , ребер (сторон) i_r или граней i_g изогона); m $[0, 1, 2, \dots]$ — целочисленный индекс, характеризующий размерный параметр локальной структуры и численно равный количеству изогонов-«звеньев» между «ядрами» в ветви структуры, при этом относительное «межъядерное» расстояние в единицах размерного параметра изогона в направлении ветвления равно $(m+1)$; $k \leq i-1$ — индекс ветвления вторичных «ядер».

Цикл работы генератора (1) (одна генерация ветвлений «ядер») определяет параметр идентичности структуры дальнего порядка в направлении ветвления, а количество этих циклов — протяженность упорядоченной структуры. Тип промежуточных между «ядрами» изогонов-«звеньев» определяется типом «ядер», а индексы их ветвления считаются следующими: $i_v = i_r = i_g = 1$. Для «ядер» в виде полигонов $\{n\}$ имеем $v = r = n$, а возможные значения индексов ветвления $i_v = i_r \leq n$. Для полиэдров-«ядер» $\{n44\}$ в соответствии с формулой Эйлера имеем $n = g = r - v + 2$, а возможные значения индексов ветвления $i_v \leq (2 + r - n)$, $i_r \leq (n + v - 2)$ и $i_g \leq n$. В процессе размножения локальных структур R_{lok} допускается сращивание соседних ветвей структуры между собой за счет вторичных изогонов-«ядер», обуславливающее образование $R_{\{P\}im}$ -структур, элементы которых полностью или частично заполняют предоставленное им пространство. В случае ограничения роста ветвей другими ветвями этой же структуры образуются фрактальные структуры — кластеры или дендримеры [5].

Для полигонных и полиэдрических структур параметр ветвления «ядра» i (совместно с параметром $k = i-1$) определяет метрическую размерность структуры дальнего порядка $R_{\{P\}im}$ и форму ячейки. Параметр m определяет размеры этой ячейки в единицах размерного параметра «ядра» в направлении его ветвления. Для получения полигонных структур в качестве исходных элементов рассматривали только полигоны с $n = 3, 4, 6, 8$ и 12 , а для получения полиэдрических структур — полиэдры призматического вида $\{n44\}$. Закон генерирования структур с помощью этих элементов определим следующим образом:

$$R_{\{Pg\}nm} = L_{\{Pg\},nm}(\{Pg\}_n, (T_{nm}, T_{n-1})), \quad (2)$$

$$R_{\{Ph\}(n/2)m} = L_{\{Ph\},(n/2)m}(\{Ph\}_{n/2}, (T_{(n/2)m}, T_{(n/2)-1})) \quad (3)$$

В случае генерирования двумерных однослойных структур (2) (табл. 1) в качестве вершин элементов-полигонов можно рассматривать атомы. При генерировании двумерных двухслойных базовых структур (3) (табл. 2) в качестве геометрических центров элементов рассматриваются геометрические центры соответствующих полиэдров. Для всех вариантов

полученных совокупностей элементарных структурно-химических единиц в виде полигонных или полиэдрических слоев перфорированного и не перфорированного типа рассмотрено условие топологической идентичности вершин в кристаллохимическом смысле (табл. 1, 2).

ТАБЛИЦА 1. Двумерные однослойные базовые структуры (двумерные сетки по Шлефли) и соответствующие им варианты $R_{\{Pg\}im}$ -структур

Базовая структура	Характеристики полигона-«ядра»		Характеристика $R_{\{Pg\}im}$ -структуры	
	Символ	Симметрия	Обозначение структуры	Топология полигонов
333333	{3}	3m	$R_{\{3\}30}$	3(6)
			$R_{\{3\}31}$	3(5)
33336	{3}	3m	$R_{\{3\}32}$	3(4)
	$\{6\} \cup 6\{3\}$	6mm	$R_{\{6\} \cup 6\{3\}60}$	3(3), 6(1)
33344	$\{4\} \cup 2\{3\}$	mm2	$R_{\{4\} \cup 2\{3\}40}$	4(2), 3(3)
33434	$\{3\} \cup \{3\}$	mm2	$R_{\{3\} \cup \{3\}40}$	3(3)
444	{4}	4mm	$R_{\{4\}40}$	4(4)
			$R_{\{4\}41}$	4(3)
			$R_{\{4\}40}$	4(2)
3636	{3}	3m	$R_{\{3\}30}, R_{\{3\}31}$	3(2)
	{6}	6mm	$R_{\{6\}60}$	6(2)
	$\{6\} \cup 3\{3\}$	3m	$R_{\{6\} \cup 3\{3\}30}$	6(2), 3(2)
3464	$\{4\} \cup \{3\}$	m	$R_{\{4\} \cup \{3\}20}$	4(2), 3(1)
	$\{6\} \cup 3\{4\}$	3m	$R_{\{6\} \cup 3\{4\}30}$	6(1), 4(2)
666	{6}	6mm	$R_{\{6\}30}$	6(3)
488	{8}	8mm	$R_{\{8\}40}$	8(2)
	$\{8\} \cup \{4\}$	4mm	$R_{\{8\} \cup \{4\}40}$	8(2), 4(1)
46.12	$\{6\} \cup \{4\}$	m	$R_{\{6\} \cup \{4\}30}$	6(1), 4(1)
	$\{12\} \cup 3\{6\}$	3m	$R_{\{12\} \cup 3\{6\}30}$	12(1), 6(1)
	$\{12\} \cup 3\{4\}$	3m	$R_{\{12\} \cup 3\{4\}30}$	12(1), 4(1)
3.12.12	{12}	12mm	$R_{\{12\}60}$	12(2)
	$\{12\} \cup 3\{3\}$	3m	$R_{\{12\} \cup 3\{3\}30}$	12(2), 3(1)

4. Эволюционная модель формирования фрактальных решеток

Представителями фракталов с конечным ветвлением и определенной симметрией являются, в частности, детерминистические фрактальные решетки, построенные из затравки в виде определенного фрагмента двумерной решетки. Конструкция таких фрактальных решеток полностью описывается заданием геометрического генератора и итерационной процедуры. Бесконечное повторение итерации дает полную фрактальную решетку [8-10].

Геометрическим генератором фрактальных решеток может быть фрагмент двумерных дважды периодических полигонных $R_{\{Pg\}im}$ -структур, в частности, тетрагонных $R_{\{4\}im}$ -структур, соответствующих двумерной сетке 4444 или ее производным. Предполагается, что в вершинах тетрагона могут располагаться атомы, комплексные частицы, или определенные локальные совокупности атомов одного или нескольких сортов — молекулы, кластеры.

ТАБЛИЦА 2. Двумерные двухслойные базовые структуры (полиэдрические слои) и соответствующие им варианты $R_{\{Ph\}im}$ -структур

Комбинации полиэдров-изогонов	Характеристика полиэдра-«ядра»		Характеристика $R_{\{Ph\}im}$ -структуры	
	Символ	Симметрия	Обозначение структуры	Топология полиэдров
$4\{333\} + 3\{3333\}$	$\{333\}$	43m	$R_{\{333\}30}$	4(4)
	$\{3333\}$	m3m	$R_{\{3333\}60}, R_{\{3333\}30}$	6(3)
$6\{344\}$	$\{344\}$	3m	$R_{\{344\}30}$	6(6)
			$R_{\{344\}31}$	6(5)
$4\{344\} + \{644\}$	$\{344\}$	3m	$R_{\{344\}32}$	6(4)
	$\{644\} \cup 6\{344\}$	6/mmm	$R_{(\{644\} \cup 6\{344\})60}$	6(3), 12(1)
$3\{344\} + 2\{444\}$	$\{444\} \cup 2\{344\}$	mmm	$R_{(\{444\} \cup 2\{344\})40}$	8(2), 6(3)
$3\{344\} + 2\{444\}$	$\{344\} \cup \{344\}$	mmm	$R_{(\{344\} \cup \{344\})40}$	6(3)
$4\{444\}$	$\{444\}$	m3m	$R_{\{444\}40}$	8(4)
			$R_{\{444\}41}$	8(3)
			$R_{\{444\}40}$	8(2)
$2\{344\} + 2\{644\}$	$\{344\}$	3m	$R_{\{344\}30}, R_{\{344\}31}$	6(2)
	$\{644\}$	6/mmm	$R_{\{644\}60}$	12(2)
	$\{644\} \cup 3\{344\}$	3m	$R_{(\{644\} \cup 3\{344\})30}$	12(2), 6(2)
$\{344\} + 2\{444\} +$ $+ \{644\}$	$\{444\} \cup \{344\}$	mm2	$R_{(\{444\} \cup \{344\})20}$	8(2), 6(1)
	$\{644\} \cup 3\{444\}$	3m	$R_{(\{644\} \cup 3\{444\})30}$	12(1), 8(2)
$3\{644\}$	$\{644\}$	6/mmm	$R_{\{644\}30}$	12(3)
$\{444\} + 2\{844\}$	$\{844\}$	8/mmm	$R_{\{844\}40}$	16(2)
	$\{844\} \cup \{444\}$	mm2	$R_{(\{844\} \cup \{444\})40}$	16(2), 8(1)
$\{444\} + \{644\} +$ $+ \{12.44\}$	$\{644\} \cup \{444\}$	mm2	$R_{(\{644\} \cup \{444\})30}$	12(1), 8(1)
	$\{12.44\} \cup 3\{644\}$	3m	$R_{(\{12.44\} \cup 3\{644\})30}$	24(1), 12(1)
	$\{12.44\} \cup 3\{444\}$	3m	$R_{(\{12.44\} \cup 3\{444\})30}$	24(1), 8(1)
$\{344\} + 2\{12.44\}$	$\{12.44\}$	12/mmm	$R_{\{12.44\}60}$	24(2)
	$\{12.44\} \cup 3\{344\}$	3m	$R_{(\{12.44\} \cup 3\{344\})30}$	24(2), 6(1)

Процедура формирования генератора G из квадратного фрагмента тетрагонной $R_{\{4\}im}$ -структуры определяется законом T_{ik} :

$$G = L_{N\{4\},i,k}(N\{4\}_I, T_{ik}), \quad (4)$$

а процедура получения самоподобных фрактальных решеточных n -структур — итерационным законом T_n :

$$F_{N\{4\}ik} = G(T_n) = L_{N\{4\},i,k}(N\{4\}_I, T_{ik}, T_n). \quad (5)$$

где N — количество тетрагонов $\{4\}$ в квадратном фрагменте со стороной b ; I — характеристика «ядра» двумерной тетрагонной структуры, которая определяла способ его ветвления (посредством вершин i_v или сторон i_r тетрагона); $k = b^{-1}$ — коэффициент самоподобия генерируемой фрактальной $F_{N\{4\}ik}$ -структуры; n — целочисленный индекс, характеризующий количество применяемых итераций, где $n = 1$ соответствует генератору.

Фрактальная (хаусдорфова) размерность D решетки в соответствии с [8] может быть определена из соотношения $D = \ln N (\ln b)^{-1}$, где N — число тетрагонов в генераторе, b — сторона генератора (в относительных единицах). Тогда, если $(b^2 - N)$ — число лакун

в квадратном генераторе, то $D = \ln(b^2 - N)(\ln b)^{-1}$ — лакунарная размерность фрактальной решетки, характеризующая возможное дополнение данной фрактальной решетки до двумерной тетрагонной $R_{\{4\}im}$ -структуры. Это дополнение может образоваться в процессе формирования основной фрактальной $F_{N\{4\}ik}$ -структуры за счет «захвата» структурных элементов с определенным набором размерных характеристик и в этом случае также, по-видимому, будет обладать фрактальными свойствами. В таблицах 3 и 4 приведены основные характеристики представителей двух групп фрактальных $F_{N\{4\},i,k}$ -структур.

ТАБЛИЦА 3. Характеристики некоторых фрактальных $F_{N\{4\},i,k}$ -структур, основанных на фрагментах тетрагонных $R_{\{4\}im}$ -структур

Характеристики генератора $G_{N\{4\},i,k}$					Размерность фрактальной структуры	
Информационный код генератора	Форма	Симметрия, G_0^2	N	$b^2 - N$	Локальная, $D_{BL} = D$	Лакунарная, D_G
$G_{3\{4\},2(r),1/2}$		m	3	1	1,585	0
$G_{2\{4\},1(r),1/2}$		2mm	2	2	1,000	1,000
$G_{12\{4\},2(r),1/4}$		m	12	4	1,792	1,000
$G_{8\{4\},1(v),1/4}$		2mm	8	8	1,500	1,500

5. Обсуждение результатов

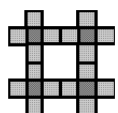
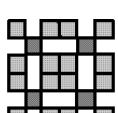
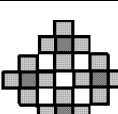
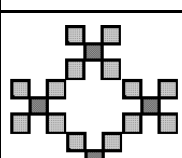
5.1. Двумерные полигонные и полиэдрические наноструктуры

Динамика образования простых $R_{\{Pg\}im}$ -структур (т.е. из полигонов $\{3\}$, $\{4\}$ и $\{6\}$) и особенности их эволюции в процессе роста характеризуют их топологические характеристики. Фрагменты некоторых $R_{\{4\}im}$ -структур представлены на рис. 1. Очевидно, что только структуры с минимальными значениями параметра m состоят из полигонов с топологически идентичными вершинами.

Двумерные полигонные структуры получены данным методом из набора возможных $R_{\{Pg\}im}$ -структур при значениях индексов $i = n$ и $m = 0$ или 1 (см. табл. 1). Однако только часть структурных представителей этого набора соответствуют одиннадцати полигонным структурам с топологически идентичными вершинами полигонов (двумерным сеткам в обозначениях Шлефли). В частности, двумерным сеткам 33336, 488 и 666 соответствуют только структуры $R_{\{3\}32}$, $R_{\{8\}40}$ и $R_{\{6\}30}$ (рис.2). Кроме того, большинство гетерополигонных структур могут быть получены только в том случае, если в качестве «ядра» $R_{\{Pg\}im}$ -структуры выбраны объединения двух разных типов полигонов (см. табл. 1, структуры 2 — 4, 6, 7, 9–11) (рис. 3).

Отметим, что для большинства полигонных структур возможны два или более вариантов их образования. Данная многовариантность может быть обусловлена особенностями роста и эволюции структуры из заданного полигона или гетерополигонного модуля. Эти особенности являются результатом наличия как минимум двух типов ветвления «ядер»: ветвление с помощью вершин i_v или ветвление с помощью сторон i_r полигона (см. табл. 1),

ТАБЛИЦА 4. Характеристики некоторых фрактальных $F_{N\{4\},i,k}$ -структур, основанных на фрагментах тетрагонных $R_{\{4\}im}$ -структур

Характеристики генератора $G_{N\{4\},i,k}$					Размерность фрактальной структуры	
Информационный код	Форма	Симметрия, G_0^2	N	$b^2 - N$	Локальная, $D_{BL} = D$	Лакунарная, D_G
$G_{5\{4\},4(r),1/3}$		4mm	5	4	1,465	1,262
$G_{5\{4\},3(r),1/3}$		m	5	4	1,465	1,262
$G_{5\{4\},2(r),1/3}$						
$G_{5\{4\},4(v),1/3}$		4mm	5	4	1,465	1,262
$G_{5\{4\},2(v),1/3}$		m	5	4	1,465	1,262
$G_{5\{4\},1(v),1/3}$						
$G_{20\{4\},4(r),1/6}$		4mm	20	16	1,465	1,262
$G_{20\{4\},4(v),1/6}$						
$G_{20\{4\},4(r),1/6}$		4mm	20	12	1,548	1,431
$G_{20\{4\},4(v),1/6}$				52	1,114	1,770

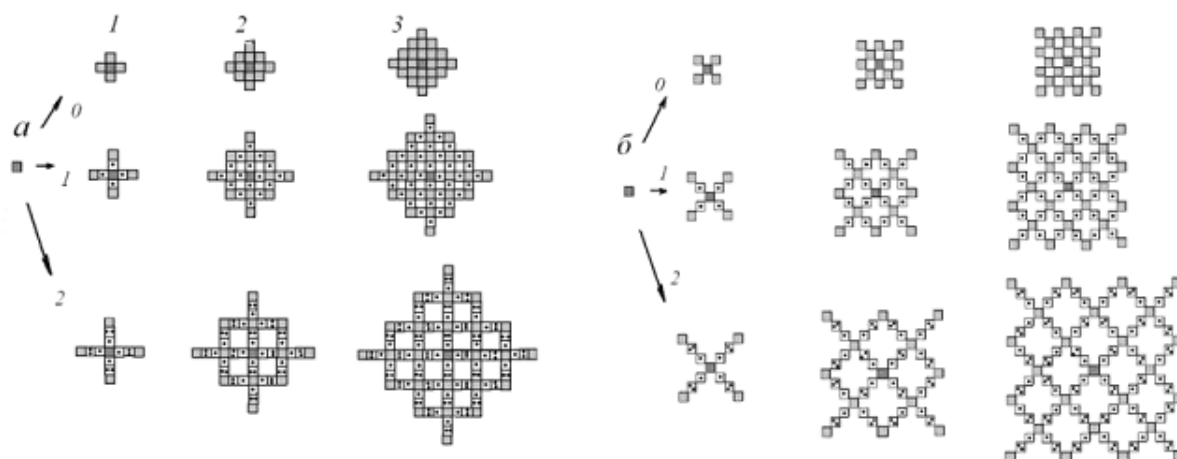


РИС. 1. Динамика роста тетрагонных R_{4im} -структур, отличающихся количеством тетрагонов-«звеньев» ($m = 0, 1$ и 2) и способом ветвления тетрагонов-«ядер» (с помощью сторон $i_r = 4$ (а) или с помощью вершин $i_v = 4$ (б))

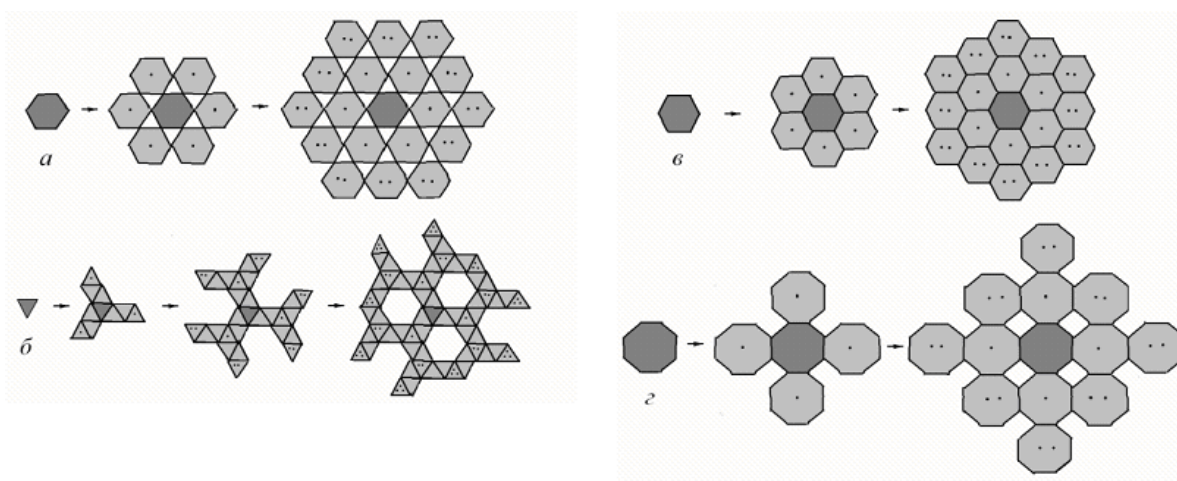


РИС. 2. Динамика роста R_{Pgim} -структур, соответствующих сеткам 3636 (а), 33336 (б), 666 (в) и 488 (г)

а также многовариантностью ветвления вторичных «ядер» R_{Pgim} -структур при пересечении в них соседних ветвей.

Полиэдрические слои, соответствующие двумерным двухслойным базовым структурам, получены из 11 двумерных полигонных структур. Все они могут быть представлены как результат размножения локальных R_{Phim} -структур, образованных из полиэдров призматического вида {n44} или их возможных объединений (табл. 2), по аналогии с полигонными структурами (см. табл. 1). Исключение представляет октаэдрический слой, представленный из тетраэдров {333}, из октаэдров {3333} или их возможного объединения ($4\{333\} \cup 3\{3333\}$) (см. табл. 2).

Таким образом, дизайн в соответствии с геометрико-топологическим способом вывода вероятных двумерных структур отражает рост и эволюцию структуры из заданного изогона-модуля (полигона или полиэдра). В зависимости от условий образования и размножения исходной локальной структуры, а также пересечения ближайших ветвей роста R_{Pim} -структуры, имеем более широкое многообразие соответствующих им вероятных

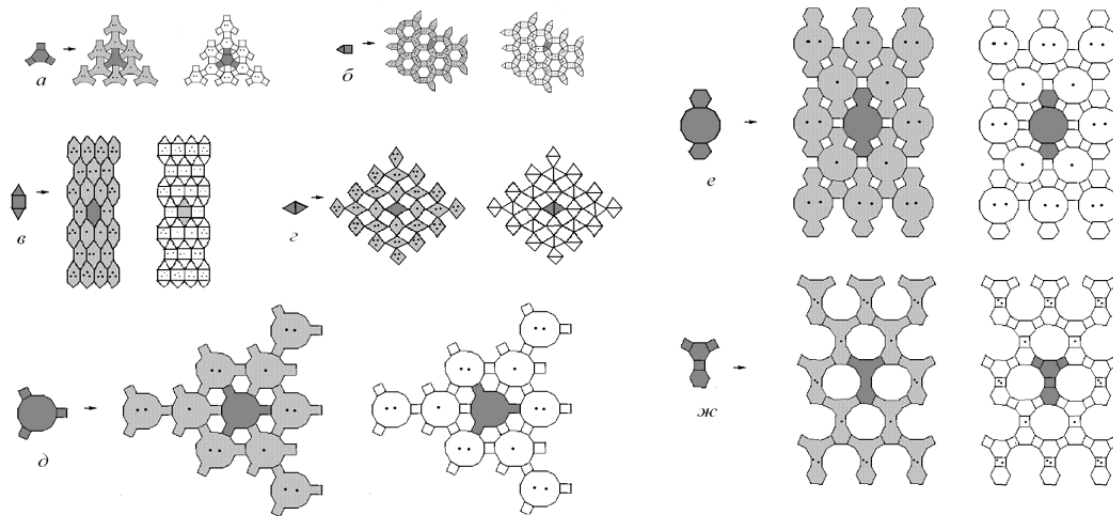


РИС. 3. Формирование из гетерополигонных «ядер» $R_{\{Pg\}im}$ -структур, соответствующих сеткам 3464 (а, б), 33344 (в), 33434 (г) и 468 (д, е, ж)

двумерных структур. При этом не все они являются структурами с топологически идентичными вершинами изогонов, а, следовательно, не все соответствуют двумерным базовым структурам, которые характеризуются кристаллографически эквивалентными позициями для элементарных структурно-химических единиц.

5.2. Детерминистические фрактальные решетки на квадратной сетке

Очевидно, в частности, что $F_{5\{4\},i,k}$ -структуры основаны на разных фрагментах тетрагонных $R_{\{4\}im}$ -структур, отличаются информационными кодами генераторов и их симметрией, однако по остальным характеристикам, в том числе и фрактальным размерностям, не идентифицируются. При этом также очевидно, что это существенно разные $F_{5\{4\},i,k}$ -структуры (рис. 4, 5). В определенной степени такой же вывод можно сделать и относительно $F_{20\{4\},i,k}$ -структур (рис. 6).

Различными являются и дополнения этих структур. Это становится очевидным после сравнительного анализа их лакунарных спектров на диаграммах вида $\lg N_{ln} - \lg D_{ln}^{\text{отн}}$, где N_{ln} — число лакун l -й группы с определенным относительным диаметром $D_{ln}^{\text{отн}}$ для предфрактала n -го поколения, $D_{ln}^{\text{отн}} = (S_{ln}^{\text{отн}})^{1/2}$ и в общем случае определяется из относительной площади лакун [8]. Все $F_{5\{4\},i,k}$ -структуры отличаются по своим лакунарным спектральным характеристикам, которые в определенном смысле можно считать диагностическими (рис. 7, б-г).

На диаграммах вида $(N/b^2) - D$ значения фрактальных размерностей анализируемых F -структур и известной структуры $F_{8\{4\},3(r),1/3}$, представляющей собой классический квадратный ковер Серпинского с $k = 1/3$ [9], находятся на одной прямой (рис. 8). Необходимо отметить, что эта прямая занимает промежуточное положение между двумя другими прямыми, которые аппроксимируют два множества значений для соответствующих n -х членов гомологических рядов ковров Серпинского: $F_{(6+2n)\{4\},I,(3(2+n))^{-1/2}}$ -структур и $F_{(4+4n)\{4\},I,1/(2+n)}$ -структур ($n = 1, 2, 3, \dots$) [8, 9].

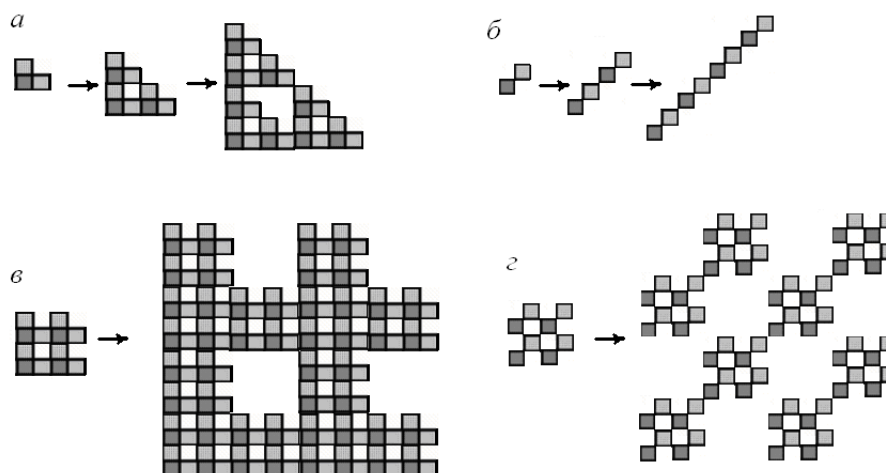


РИС. 4. Предфракталы второго и третьего поколения, полученные из генератора $L_{5\{4\},4(r),1/3}$ (а) и производного от него $L_{5\{4\},I,1/3}$ (б), а также детерминистические фрактальные решетки, полученные за один шаг итерационного построения из генераторов $L_{20\{4\},4(v),1/6}$ (в) и $L_{20\{4\},4(v),1/6}$ (г)

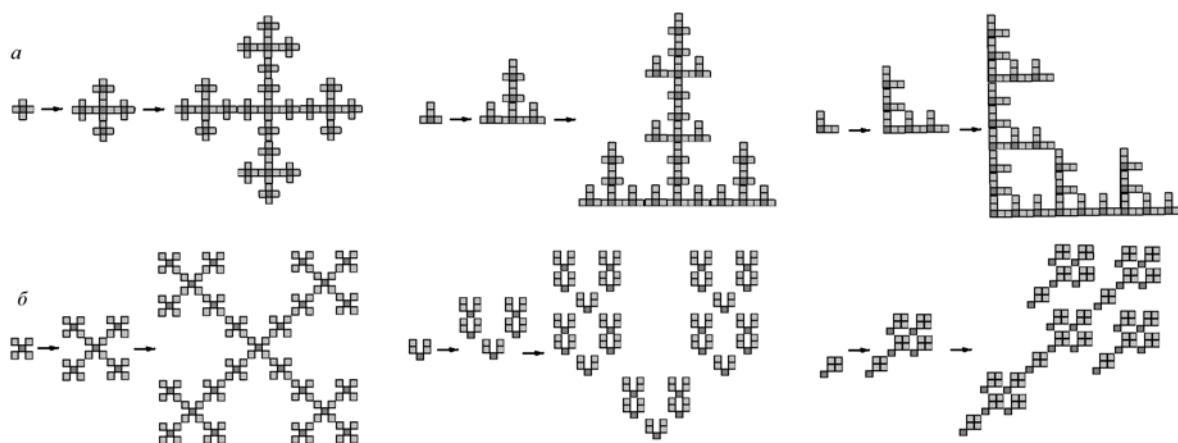


РИС. 5. Предфракталы второго и третьего поколения, полученные из генераторов $L_{5\{4\},4(r),1/3}$ (а), $L_{5\{4\},4(v),1/3}$ (известный как фрактал Вичека [1]) (б) и производных от них типа $L_{5\{4\},I,1/3}$

5.3. Гомологические соотношения и топологические преобразования двумерных наноструктур

Если в качестве вершин полигонов в некоторых полигонных сетках рассматривать не атомы, а более сложные структурно-химические единицы, в частности, совокупности атомов в виде полигонов с определенной пространственной ориентацией [2], то между этими сетками (исходной и преобразованной) имеем гомологическое соотношение. Из числа однослойных базовых наноструктур гомологическими преобразованиями связаны следующие пары:

$$4444 (\{4\}) \rightarrow 488; 333333 (\{6\}) \rightarrow 666; 666 (\{3\}) \rightarrow 312.12; 3636 (\{4\}) \rightarrow 612.$$

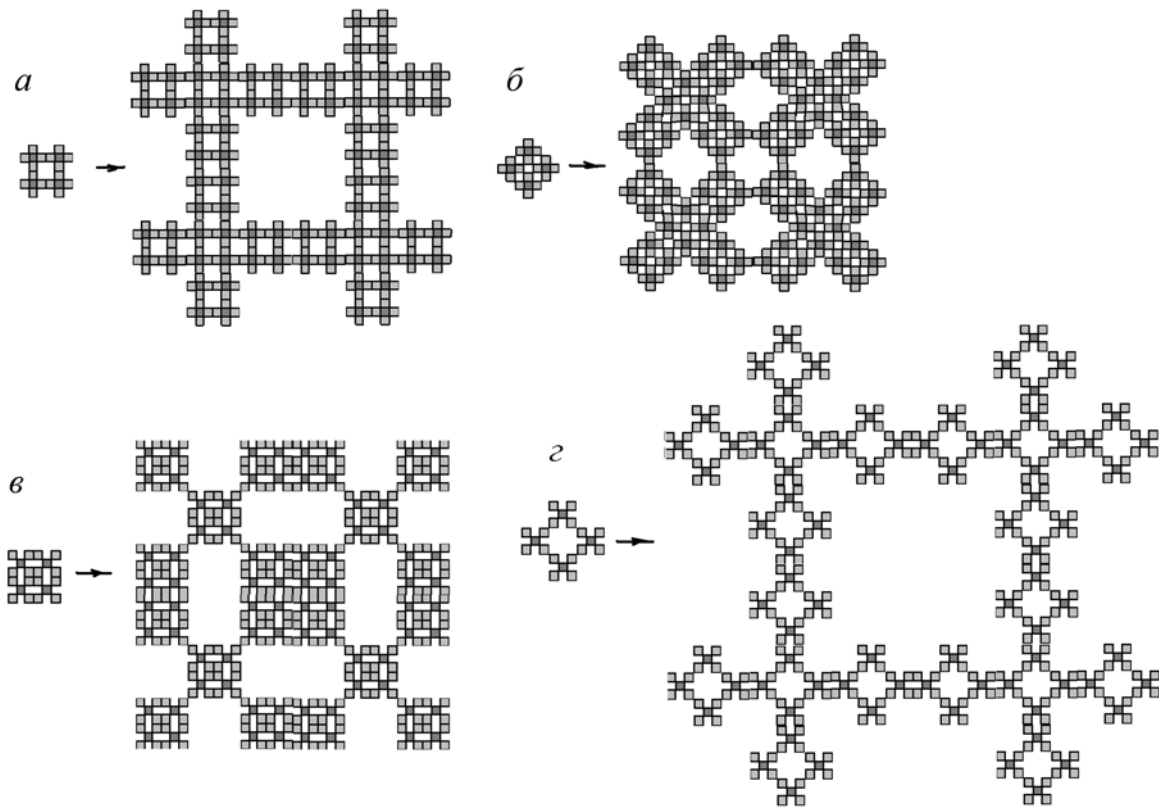


РИС. 6. Детерминистические фрактальные решетки с симметрией 4mm, полученные за один шаг итерационного построения из соответствующего генератора: $L_{20\{4\},4(r),1/6}$ (а), $L_{20\{4\},4(r),1/6}$ (б), $L_{20\{4\},4(v),1/6}$ (в) и $L_{20\{4\},4(v),1/6}$ (г)

Полигоны, которые использованы для получения соответствующего гомолога, выделены в скобках. Гомологическими преобразованиями связаны и соответствующие этим базовым наноструктурам $R_{\{Pg\}im}$ -структуры:

$$R_{\{4\}40} \rightarrow R_{\{8\}40}; R_{\{3\}30} \rightarrow R_{\{6\}30}; R_{\{6\}30} \rightarrow R_{\{12\}30}; R_{(\{6\} \cup \{3\})30} \rightarrow R_{(\{12\} \cup \{6\})30}.$$

Указанные выше переходы от одного гомолога к другому можно рассматривать как непрерывное (топологическое) преобразование, связанное с расщеплением узлов двумерных сеток на n узлов в виде вершин определенным образом пространственно ориентированных полигонов $\{n\}$. Непрерывное расширение площадей этих полигонов без изменения их ориентации при некоторых фиксированных размерах его сторон приводит к получению определенных последовательностей полигонных сеток:

$$\begin{aligned} 4444 (\{4\}) &\rightarrow 488 \rightarrow 4444 \rightarrow 488 \rightarrow 4444, \\ 333333 (\{6\}) &\rightarrow 666 \rightarrow 3636 \rightarrow 3.12.12 \rightarrow 666, \\ 666 (\{3\}) &\rightarrow 312.12 \rightarrow 3636 \rightarrow 666 \rightarrow 333333, \\ 3636 (\{4\}) &\rightarrow 4612 \rightarrow 3464 \rightarrow 666. \end{aligned}$$

Аналогичные гомологические соотношения имеются и между некоторыми полиэдрическими наноструктурами и соответствующими им $R_{\{Ph\}im}$ -структурами:

$$\begin{aligned} 4\{444\} (\{444\}) &\rightarrow (\{444\} + 2\{844\}), R_{\{444\}40} \rightarrow R_{\{844\}40}; \\ 6\{344\} (\{644\}) &\rightarrow 3\{644\}, R_{\{344\}30} \rightarrow R_{\{644\}30}; \\ 3\{644\} (\{344\}) &\rightarrow (\{344\} + 2\{12.44\}), R_{\{644\}30} \rightarrow R_{\{12.44\}30}; \\ (2\{344\} + 2\{644\}) (\{444\}) &\rightarrow (\{444\} + \{644\} + \{12.44\}), R_{(\{644\} \cup \{344\})30} \rightarrow R_{(\{12.44\} \cup \{644\})30}. \end{aligned}$$

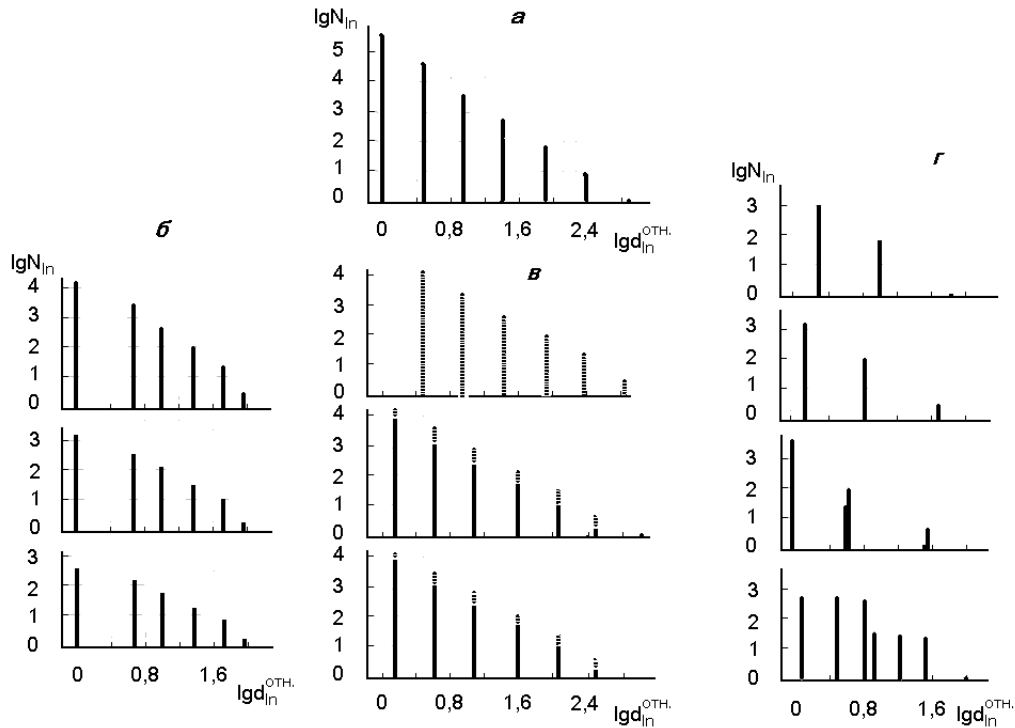


Рис. 7. Диаграммы вида $\lg N_{ln} - \lg D_{ln}^{OTH}$ и $(N/b^2) - D$ для $F_{5\{4\},i,1/3}$ -структур (б, в) и $F_{20\{4\},i,1/6}$ -структур (г) в сравнении с соответствующими характеристиками ковра Серпинского $F_{8\{4\},3(r),1/3}$ (а)

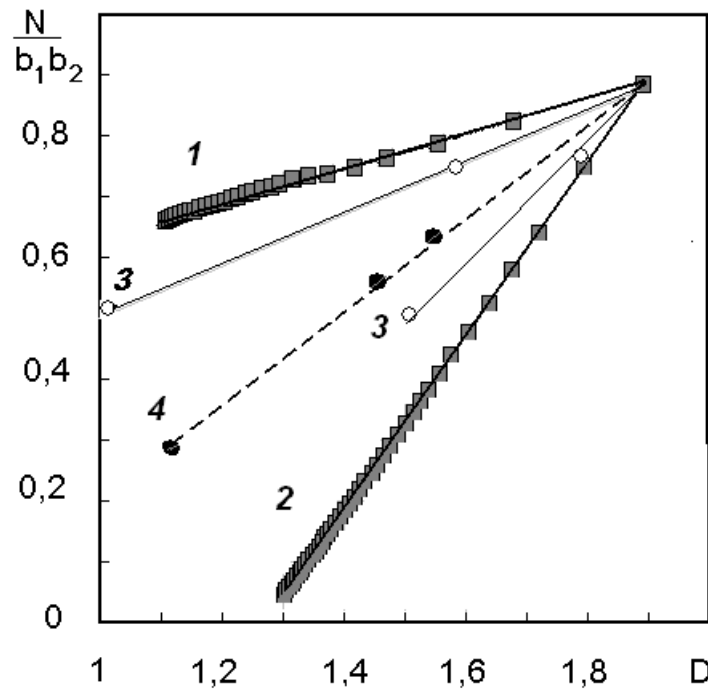


Рис. 8. Диаграмма вида $(N/b^2) - D$ для двух гомологических серий фрактальных структур $F_{(6+2n)\{4\},I,(3(2+n))}^{-1/2}$ (1), $F_{(4+4n)\{4\},I,1/(2+n)}$ (2) и для анализируемых детерминистических фрактальных решеток (3) и (4)

В данном случае для получения соответствующего гомолога полиэдры, указанные в скобках после каждой исходной комбинации, рассматриваются в базовой наноструктуре вместо ребер, перпендикулярных полиэдрическому слою.

Для полиэдрических наноструктур возможные топологические преобразования могут быть записаны следующим образом:

$$\begin{aligned} 4\{444\} (\{444\}) &\rightarrow (\{444\} + 2\{844\}) \rightarrow 4\{444\} \rightarrow (\{444\} + 2\{844\}) \rightarrow \{444\}, \\ 6\{344\} (\{644\}) &\rightarrow 3\{644\} \rightarrow (2\{344\} + 2\{644\}) \rightarrow (\{344\} + 2\{12.44\}) \rightarrow 644, \\ 3\{644\} (\{344\}) &\rightarrow (\{344\} + 2\{12.44\}) \rightarrow (2\{344\} + 2\{644\}) \rightarrow 3\{644\} \rightarrow \{344\}, \\ (2\{344\} + 2\{644\}) (\{444\}) &\rightarrow (\{444\} + \{644\} + \{12.44\}) \rightarrow (\{344\} + \{644\} + 2\{444\}) \rightarrow 3\{644\}. \end{aligned}$$

Топологические преобразования определяются известными соотношениями между полиэдрами-изогонами: куб $\{444\} \rightarrow$ усеченный куб $\{388\} \rightarrow$ кубооктаэдр $\{3434\} \rightarrow$ усеченный октаэдр $\{466\} \rightarrow$ октаэдр $\{3333\}$, а также тетраэдр $\{333\} \rightarrow$ усеченный тетраэдр $\{366\} \rightarrow$ октаэдр $\{3333\} \rightarrow$ усеченный дуальный тетраэдр $\{366\} \rightarrow$ дуальный тетраэдр $\{333\}$ [11].

6. Заключение

Основные результаты комбинаторного дизайна двумерных структур можно свести к следующим положениям.

1. С помощью метода модулярного дизайна получено многообразие двумерных полигонных структур.

2. Проведен анализ возможностей геометрико-топологического подхода к получению базовых структур. Установлено целенаправленное и алгоритмизированное формирование структур в априори структурированном (ячеистом) пространстве путем заполнения его в соответствии с определенными эволюционными правилами.

3. Предложена информационно-итеративная модель формирования детерминистических фрактальных решеток в двумерном пространстве с помощью генераторов $L_{N\{4\},i,k}$ в виде симметричного фрагмента тетрагонной $R_{\{4\}im}$ -структуры. Получены два множества $F_{N\{4\},i,k}$ -структур с коэффициентами самоподобия $k = 1/3$ и $1/6$.

4. Показано, что информационный код генератора в виде $L_{N\{4\},i,k}$ необходимо дополнить информацией о локальной симметрии (G_0^2) генератора и вероятном лакунарном спектре как индивидуальной характеристики фрактальной структуры $F_{N\{4\},i,k}$.

5. Детерминистические фрактальные решетки могут служить матрицами для формирования дискретных фрактальных структур, обладающих свойствами, подобными свойствам канторовых множеств. Показана возможность образования простейших фракталов $F_{5\{4\},i,1/3}$ 7-го поколения и $F_{20\{4\},i,1/6}$ 3-го поколения.

6. Между некоторыми двумерными базовыми наноструктурами и соответствующими им $R_{\{P\}im}$ -структурами установлены гомологические соотношения. Определены ряды двумерных базовых наноструктур, которые связаны друг с другом непрерывными топологическими преобразованиями.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки (Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы», ГК № 16.516.11.6073).

Литература

- [1] Словарь русского языка / Под редакцией А.П. Евгеньевой. — М.: Русский язык, 1981. — 674 с.
- [2] Гусаров В.В. Статика и динамика поликристаллических систем на основе тугоплавких оксидов // Автореф. дис. . . . докт. хим. наук, СПб., 1996. — 44 с.
- [3] Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия: концепции и перспективы. — Новосибирск: Наука, 1998. — 334 с.
- [4] Алесковский В.Б. Информация как фактор самоорганизации и организации вещества // Журнал общей химии. — 2002. — Т. 72, № 4. — С. 611–616.
- [5] Таланов В.М., Ерейская Г.П., Юзюк Ю.И. Введение в химию и физику наноструктур и наноструктурированных материалов. — М.: Изд-во «Академия естествознания», 2008. — 389 с.
- [6] Иванов В.В., Таланов В.М. Принцип модулярного строения наноструктур: информационные коды и комбинаторный дизайн // Наносистемы: физика, химия, математика. — 2010. — № 1. — С. 72–107.
- [7] Иванов В.В. Комбинаторное моделирование вероятных структур неорганических веществ. — Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ, 2003. — 204 с.
- [8] Фракталы в физике / Под ред. Л. Пьетронеро и Э. Тозатти. — М.: Мир, 1988. — 420 с.
- [9] Федер Е. Фракталы. — М.: Мир, 1991. — 260 с.
- [10] Третьяков Ю.Д. Дендриты, фракталы и материалы // Соросовский образовательный журнал. — 1998. — № 11. — С. 96–102.
- [11] Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. — М.: МГУ, 1987. — 276 с.

ИНФОРМАЦИЯ И ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Требования к оформлению статей для журнала «Наносистемы: физика, химия, математика»

Журнал принимает к публикации исследовательские и обзорные статьи, а также краткие научные сообщения, нигде ранее не опубликованные и не принятые к изданию в других журналах. Статьи могут быть предоставлены на русском или английском языке. Все статьи рецензируются, после чего при необходимости возвращаются автору на доработку. Плата за публикацию рукописей не взимается.

Предоставляемые материалы

1. Файл статьи на русском или английском языке, содержащий индекс УДК, название статьи, инициалы и фамилии авторов, полные названия мест работы, электронный адрес, аннотацию, ключевые слова, индекс PACS (рекомендовано), текст статьи, список литературы.
2. Файл Summary на английском языке, содержащий название статьи, фамилии и инициалы авторов, названия мест работы, адреса электронной почты, аннотацию статьи, ключевые слова, а также подробную информацию об авторах: Ф.И.О. полностью, место работы, должность, ученая степень, ученое звание.
3. Сопроводительное письмо (для русскоязычных авторов), содержащее на русском языке информацию о статье (название статьи, индекс УДК, ключевые слова, аннотацию, список литературы) и о всех авторах (фамилии, имена, отчества, полное название мест работы, почтовый адрес с индексом, номер контактного телефона с кодом города, электронный адрес).
4. Экспертное заключение о возможности опубликования статьи в открытой печати (для авторов из России).

Авторские материалы могут быть переданы в редакцию на любом электронном носителе, присланы на электронные адреса nanojournal.ifmo@gmail.com; porov@mail.ifmo.ru или представлены через электронный сайт журнала <http://nanojournal.ifmo.ru>

Требования к оформлению текста

Статьи принимаются в формате LaTeX (предпочтительно) или MS Word.

Рекомендованный объем кратких сообщений 4-6 страниц, исследовательских статей 6-15 страниц, обзоров до 30 страниц.

Формат страницы – А4, поля страницы: правое – 2 см, остальные – 2,5 см. Шрифт – Times New Roman, размер шрифта – 12 pt, межстрочный интервал – 1. Абзацный отступ – 1,5 см. Название статьи печатается заглавными буквами, размер шрифта 16 pt, полужирный, выравнивается по центру. Инициалы и фамилии авторов печатаются шрифтом 12 pt, обычный, выравнивается по центру. Название организации и электронный адрес печатается шрифтом 12 pt, обычный, выравнивается по центру. Аннотация печатается шрифтом 10 pt, обычный, выравнивается по ширине. Объем не

должен превышать 150 слов. Ключевые слова печатаются шрифтом 10 pt, обычный, выравнивается по ширине. Названия разделов печатаются шрифтом Times New Roman, 12 pt, полужирный, межстрочный интервал – 1, выравнивается по левому краю, отделяется от предыдущего раздела полуторной пустой строкой. Название подразделов печатаются шрифтом Times New Roman, 12 pt, полужирный, межстрочный интервал – 1, выравнивается по левому краю, отделяется от предыдущего подраздела пустой строкой. Подписи к рисункам печатаются шрифтом 10 pt, обычный, без абзацного отступа, выравнивается по ширине.

Оформление статьи в LaTeX

При подготовке статьи в LaTeX, пожалуйста, включайте в предоставляемые материалы как исходный текст LaTeX, так и откомпилированный PDF файл. Вы можете использовать любые пакеты LaTeX, которые входят в стандартные дистрибутивы. Если вы вынуждены использовать специфический пакет, вы должны приложить все необходимые для компиляции файлы. Определенные вами макросы не должны переопределять уже существующие.

Для включения рисунков в текст используйте стандартные команды, например, `\includegraphics`, или создавайте рисунки с помощью команд LaTeX. Обратите внимание, что использование команд PostScript для создания специальных эффектов непосредственно в тексте статьи запрещено.

Для набора выделенных формул используйте окружение `equation`, `gather`, `align`. Пожалуйста, не используйте окружения `array` и `eqnarray`.

Для ускорения процесса подготовки вашей статьи, подготовленной в LaTeX, вы можете использовать созданный нами класс `nsart.cls` (который можно запросить в редакции или скачать с сайта журнала <http://nanojournal.ifmo.ru/>).

Оформление статьи в MS Word

При оформлении статьи в MS Word формулы набираются в редакторе Math Type. Функции и символы химических элементов набираются шрифтом Times New Roman, прямой; переменные Times New Roman, наклонный; греческие буквы – Symbol, прямой; символы – Symbol, прямой; матрицы-вектора – Times New Roman, прямой, полужирный; числа – Times New Roman, прямой. Размеры: обычный – 14 pt, крупный индекс – 10 pt, мелкий индекс – 8 pt, крупный символ – 16 pt, мелкий символ – 12 pt. Нумерацию формул и ссылки на литературу желательно делать вручную.

Требования к иллюстрациям

Иллюстрации предоставляются отдельными файлами. Предпочтительнее использовать векторные форматы файлов (`eps`, `ps`). Если же используются растровые форматы файлов (`bmp`, `jreg`, `png`), то разрешение файлов должно быть не менее 300 dpi. Иллюстрации должны быть контрастны, так как в печатной версии все иллюстрации будут черно-белыми. В электронной версии журнала сохраняются цветные иллюстрации.

Требования к названиям файлов

В названиях файлов используйте английский алфавит. Старайтесь выбирать названия файлов иллюстраций согласно их номерам в статье, например: `fig1.eps` и т.п.

Требование к оформлению списка литературы

Ссылки на список литературы даются только в тексте статьи цифрами в квадратных скобках (в LaTeX необходимо использовать автоматическую нумерацию с помощью команды `\cite{...}`).

Список литературы оформляется по следующему образцу:

- [1] Фамилия И.О., Фамилия И.О. Название книги. — СПб.: Наука, 2000. — 281 с.
- [2] Фамилия И.О., Фамилия И.О. Название статьи // Название журнала. — 2000. — Т. 1, № 5. — С. 17-23.
- [3] Фамилия И.О., Фамилия И.О. Название доклада // Сборник трудов конференции «Название конференции», место и дата проведения. — С. 17-23.
- [4] Фамилия И.О., Фамилия И.О. Название статьи. — 2010. URL/arXiv: <http://books.ifmo.ru/ntv>
- [5] Фамилия И.О., Фамилия И.О. Название патента // Патент РФ № 11111. — 2010. Бюл. № 33. — 5 с.
- [6] Фамилия И.О., Фамилия И.О. Название диссертации // Дис. докт. физ.-мат. наук. — СПб., 2000. — 105 с.

SUMMARIES

WKB-BASED SCHEMES FOR TWO-BAND SCHRÖDINGER EQUATIONS IN THE HIGHLY OSCILLATORY REGIME

J. Geier, A. Arnold

An efficient and accurate numerical method is presented for the solution of highly oscillatory differential equations in one spatial dimension. While standard methods would require a very fine grid to resolve the oscillations, the presented approach uses first an analytic WKB-type transformation, which filters out the dominant oscillations. The resulting ODE-system is much smoother and can hence be discretized on a much coarser grid, with significantly reduced numerical costs.

Here we are concerned with stationary two-band Schrödinger equations employed in quantum transport applications. We focus on the Kane-model and the two band $k \cdot p$ - model. The accuracy of the presented method is illustrated on a numerical example.

Keywords: Schrödinger equation, Kane-model, two-band $k \cdot p$ -model, highly oscillating wave functions, higher order WKB-approximation, asymptotically correct finite difference scheme

J. Geier – Institute for Analysis and Scientific Computing, Vienna University of Technology, Wien, Austria, jens.geier@tuwien.ac.at

A. Arnold – Institute for Analysis and Scientific Computing, Vienna University of Technology, Wien, Austria, anton.arnold@tuwien.ac.at

COULOMB EFFECTS ON THE SPIN POLARIZATION OF QUANTUM RINGS

A. Manolescu, C. Daday, V. Gudmundsson

We consider electrons in a circular nanoring of zero width, in magnetic field, and with Rashba spin-orbit interaction. We include the Coulomb interaction in the "exact diagonalization" manner. The Coulomb interaction has strong effects on the spin polarization which may be totally different than for noninteracting electrons. Our current results include up to four electrons, but this number can easily be increased.

Keywords: quantum ring, spin-orbit interaction, Coulomb interaction

Andrei Manolescu – School of Science and Engineering, Reykjavik University, Reykjavik, Iceland, manoles@ru.is

Csaba Daday – School of Science and Engineering, Reykjavik University, Reykjavik, Iceland; Science Institute, University of Iceland, Reykjavik, Iceland

Vidar Gudmundsson – Science Institute, University of Iceland, Reykjavik, Iceland

MODELING MICROSTRUCTURAL STRESSES IN POLYMER-SILICATE NANOCOMPOSITE WITH THE INFLUENCE OF SPHERULITIC STRUCTURES

A.S. Korlyakov

Polymer nanocomposites based on polyolefins and layered clay minerals (smectites) are multi-layered structure. Even unfilled polyolefins (polyethylene, polypropylene, etc.) are structurally heterogeneous environment consisting of amorphous and crystalline phases. Adding filler further complicates the structure of the material.

The results of computer simulation of interaction of silicate inclusions, crystalline supermolecular formations in the matrix (spherulites) and its amorphous part.

Composite is modeled as a square periodicity cell with inclusion and spherulites. Inclusion was a pack of silica plates separated by thin layers of polymer. Spherulite modeled as "snowflakes" of crystallized lamellae (band areas with an ordered arrangement of polymer molecules). Problem was solved by finite element method in nonlinear-elastic formulation (plane strain).

Keywords: microstructural stresses, polymer-silicate nanocomposite, spherulitic structure.

A.S. Korlyakov – Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russia, korlyakov@icmm.ru

MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMER NANOCOMPOSITES BASED ON STYRENE BUTADIENE RUBBER WITH DIFFERENT TYPES OF FILLERS

A.G. Pelevin, A.L. Svistkov

This article examines the theoretical description of the mechanical behavior of elastomeric nanocomposites based on butadiene styrene polymer, and several species with different filler volume fraction in 30phr and 50phr. To construct the determining equations we use the scheme, whose points are connected by elastic, viscous, plastic and transmission elements. To describe the properties of each element used well-known equations of nonlinear elasticity theory, the theory of nonlinear viscous fluids, the theory of plastic flow of material in the finite deformation of the medium. To obtain the constants of the model used stepwise algorithm. Used in the experiments (cyclic loading, relaxation and creep) can get more information about the viscoelastic properties of rubber.

Keywords: polymer nanocomposites, styrene butadiene rubber, filler

A.G. Pelevin – Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russia, pelevin@icmm.ru

A.L. Svistkov – Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russia

PLANAR FLOWS IN NANOSCALE REGIONS

S.A. Chivilikhin, I.Yu. Popov, V.V. Gusarov

Last years, fluid flows in nano-sized domains are intensively studied due to nontriviality of observed effects and practical importance of this part of hydrodynamics. At present, there are no general equations of nano-hydrodynamics. Usually, the molecular dynamics is used for

computations. As for analytical approaches, the simplest one involves introducing the slip condition at the boundary together with classical hydrodynamics equations. The small scale of nanochannels gives us the possibility to use, in some cases, the Stokes approximation for motion equations.

In this work we apply the planar Stokes model with slip boundary conditions for describing nano-flows. We have developed a method of flow calculation, which is based on the expansion of pressure in a complete system of harmonic functions. Using the pressure distribution, we calculate the velocity field and stress on the boundary. This method can be used for description of various problems of nanofluidics: hydrodynamics of nanochannels, flows along superhydrophobic surfaces, etc.

Keywords: nanofluidics, Stokes flow, nanostructure.

S.A. Chivilikhin – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, associate professor, sergey.chivilikhin@gmail.com

I.Yu. Popov – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, Professor, Doctor of Science, Head of Department of Higher Mathematics, popov@mail.ifmo.ru

V.V. Gusarov – Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia, Head of Department of Physical Chemistry, Corresponding member of RAS, victor.v.gusarov@gmail.com

THE FEATURES OF STRUCTURE TRANSFORMATION CAUSED BY NANO-BURNISHING PROCESS

A.I. Dmitriev, A.Yu. Nikonov, V.P. Kuznetsov

In the paper the method of molecular dynamics is used to investigate the features of structure transformation, which are taking place during the process of surface treatment. The force field of a cylindrical shape was used to imitate the motion with constant velocity of hard indenter. The following parameters of tasks were varied: the radius of indenter, initial immersion depths, surface roughness, number of passes and the initial position of the indenter. Calculations were performed for the pure crystallites of copper and iron. According to the modeling the treatment of the surface layer can leads to formation of numerous structural defects, which can provide effect of nano-fragmentation of material near the surface. A comparison of surface topography before and after treatment was analyzed also. Results of our study are in good agreement with experimental data.

Keywords: molecular dynamics, structure transformation, nano-burnishing

A.I. Dmitriev – Institute of Strength Physics and Materials Science (ISPMS SB RAS), Tomsk, Russia, leading researcher, Doctor of Science, dmitr@ispms.tsc.ru

A.Yu. Nikonov – Institute of Strength Physics and Materials Science (ISPMS SB RAS), Tomsk, Russia, Assistant, Post-graduate student, nikonov@usgroups.com

V.P. Kuznetsov – Kurgan State University, Head of the Department of Computer-Aided Manufacturing, Kurgan, Russia, PhD, wpkuzn@mail.ru

INFLUENCE OF SHEAR STRAIN ON STABILITY OF 2D TRIANGULAR LATTICE

E.A. Podolskaya, A.Yu. Panchenko, K.S. Bukovskaya

Stability of 2D triangular lattice under finite arbitrary strain is investigated. The lattice is considered infinite and consisting of particles which interact by pair force central potential. Dynamic stability criterion is used: frequency of elastic waves is required to be real for any real wave vector. Two stability regions corresponding to horizontal and vertical orientations of the lattice are obtained. It means that a structural transition, which is equal to the change of lattice orientation, is possible.

Keywords: Stability, triangular lattice, finite strain, pair potential, elastic wave, shear, structural transition

E.A. Podolskaya – Institute for Problems in Mechanical Engineering (IPME RAS), Saint Petersburg, Russia, Junior research fellow, M. Sc. In Mechanics, katepodolskaya@gmail.com

A.Yu. Panchenko – Saint Petersburg State Polytechnical University, Saint Petersburg, Russia, Assistant, Ph. D. student, ArtemQT@yandex.ru

K.S. Bukovskaya – Saint Petersburg State Polytechnical University, Saint Petersburg, Russia, student, carrybuk@gmail.com

NONLINEAR DYNAMIC VARIATIONS IN INTERNAL STRUCTURE OF A COMPLEX LATTICE

A.V. Porubov, B.R. Andrievsky

Essentially nonlinear model of a crystalline bi-atomic lattice described by coupled nonlinear equations, is considered. Its nonlinear wave solutions account for dynamic variations in an internal structure of the lattice due to an influence of a dynamic loading. Numerical simulations are performed to study evolution of a kink-shaped dynamic variations in an internal structure of the lattice. Special attention is paid on the transition from kink-shaped to bell-shaped variations. It is shown how predictions of the known exact traveling wave solutions may help in understanding and explanation of evolution of localized waves of permanent shape and velocity in numerical solutions.

Keywords: bi-atomic lattice, numerical simulations

A.V. Porubov – Institute for Problems in Mechanical Engineering (IPME RAS), Saint Petersburg, Russia, alexey.porubov@gmail.com

B.R. Andrievsky – Institute for Problems in Mechanical Engineering (IPME RAS), Saint Petersburg, Russia

THERMAL EXPANSION COEFFICIENT FOR COPPER NANOCCLUSERS BY MOLECULAR-DYNAMIC METHOD

E.I. Golovneva, I.F. Golovnev, V.M. Fomin

In the work it is carried out the molecular-dynamic research of thermal expansion linear coefficient (TLC) for copper nanoclusters of spherical and cubic shapes in the wide range of size. To this purposes the heating of nanocluster was carried out by stochastic forces method.

The calculation of number of characteristics was made in certain time steps number. In particularly it were computed the linear sizes of nanostructure under investigation, its volume, the system temperature. Further the magnitudes of TLC were obtained by known expressions with the help of interpolation; the TLC dependences on nanostructure size were plotted. It was shown that the TLC depends on both nanostructure size and nanostructure shape.

Keywords: Molecular dynamic modeling, copper nanocluster, thermal expansion coefficient
E.I. Golovneva – Siberian Branch of Russian Academy of Sciences Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics, Novosibirsk, Russia, Senior staff scientist, Doctor, elena@itam.nsc.ru

I.F. Golovnev – Siberian Branch of Russian Academy of Sciences Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics, Novosibirsk, Russia, Senior staff scientist, Doctor, golovnev@itam.nsc.ru

V.M. Fomin – Siberian Branch of Russian Academy of Sciences Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics, Novosibirsk, Russia, Director, Academician of RAS, fomin@itam.nsc.ru

THE MODELING OF SiC PHASES ON BASIS OF NANOSTRUCTURES

E.A. Belenkov, E.N. Agalyamova, V.A. Greshnyakov

The classification scheme and modeling method of formation of silicon carbide phases on basis of nanostructures was offered. The geometrically optimized structure of silicon carbide clusters was calculated by molecular mechanics methods and semiempirical quantum-mechanical methods; the structural parameters and some properties, such as density and energy of sublimation were defined. It was established that twenty silicon carbide phases can exist. The structure of seventeen of them was featured for the first time for silicon carbide.

Keywords: silicon carbide, phases, polytypism, polymorphism, molecular modeling, phase formation.

E.A. Belenkov – Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia, Professor, Doctor of Science, belenkov@csu.ru

E.N. Agalyamova – Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia, Post-graduate student, ehlvira.agaljamva@rambler.ru

V.A. Greshnyakov – Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia, Post-graduate student

ON THE LIMITING THICKNESS OF THE PEROVSKITE-LIKE BLOCK IN THE AURIVILLIUS PHASES IN THE $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ SYSTEM

N.A. Lomanova, V.V. Gusarov

The stability of the Aurivillius phases in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ was investigated. Structural and physicochemical parameters, allowing to calculate the limits of the length of the homologous series of the compounds $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ were identified. It was found that the maximum thickness of a perovskite-like block of these compounds is ~ 3.7 nm.

Keywords: oxides; layered compounds; the Aurivillius phases

N.A. Lomanova – Ioffe Physical Technical Institute, Researcher, Saint Petersburg, Russia, natus@hotmail.ru

V.V. Gusarov – Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint Petersburg, Russia, Head of the Department of Physical Chemistry, Doctor of Sciences, Professor, victor.v.gusarov@gmail.com

SYNTHESIS AND PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF LITHIATED NANOWHISKERS BASED ON VANADIUM OXIDES

S.V. Balakhonov, D.S. Luchinkin, M.V. Efremova, B.R. Churagulov, Yu.D. Tretyakov

Lithiated whiskers were obtained hydrothermally in the present work. Composition, morphology and electrochemical properties of the product were investigated by different methods. Influence of cations with large radius in crystal structure of material to stability of its electrochemical performance was suggested.

Keywords: nanowires, whiskers, vanadium oxide, hydrothermal synthesis, cathode material, Li-ion batteries, diffusion coefficient.

S.V. Balakhonov – Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, Department of Materials Science, PhD student, MSc, balakhonov@inorg.chem.msu.ru

D.S. Luchinkin – Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, Chemistry Department, student, lychinkin@mail.ru

M.V. Efremova – Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, Department of Materials Science, student, efremova33@mail.ru

B.R. Churagulov – Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, Chemistry Department, Doctor of chemistry, Professor, churagulov@inorg.chem.msu.ru

Yu.D. Tretyakov – Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, Department of Materials Science, Dean, Doctor of chemistry, Professor, Academician of RAS, yudt@inorg.chem.msu.ru

SYNTHESIS OF AQUEOUS SOLS OF NANOCRYSTALLINE CERIA DOPED WITH GADOLINIA

G.A. Gasymova, O.S. Ivanova, A.Ye. Baranchikov,
A.B. Shcherbakov, V.K. Ivanov, Yu.D. Tretyakov

Novel method of synthesis of $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0-0.2$) aqueous sols for magnetic resonance tomography applications was proposed. Detailed physico-chemical study of sols was performed using electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction, UV-Vis spectroscopy and dynamic light scattering. It was shown that the lattice constant of as-prepared solid solutions obeys Vegard's law. The particle size in sols prepared by combination of anionite and hydrothermal-microwave treatments is substantially smaller than the size of the particles prepared by conventional hydrothermal treatment.

Keywords: ceria, gadolinia, solid solution, hydrothermal microwave treatment.

G.A. Gasymova – Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences, PhD student, gasymovaga@gmail.com

O.S. Ivanova – Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Researcher, PhD, runetta05@mail.ru

A.Ye. Baranchikov – Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Senior Researcher, PhD, a.baranchikov@yandex.ru

A.B. Shcherbakov – Institute of Microbiology and Virology of Ukrainian National Academy of Sciences, Key Engineer, PhD, carotene@mail.ru

V.K. Ivanov – Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Key Researcher, PhD, van@igic.ras.ru

Yu.D. Tretyakov – Lomonosov Moscow State University, Dean of Department of Materials Sciences, Academician of RAS, D.Sc., tret@igic.ras.ru

INFORMATION AND STRUCTURE: MODULAR DESIGN OF 2D-NANOSTRUCTURES AND THE FRACTAL LATTICES

V.V. Ivanov, V.M. Talanov, V.V. Gusarov

Modular design principle is discussed and the system of informational structural and genetic codes of 2D structures is presented, too. The thesis about bond between of informational codes and structures was formulated. The evolutionary models of both 2D structures and fractal structures forming are suggested. The probable topological connections between some 2D structures were analyzed. The possibility of fullerene-like nano-particles forming from some designing pre-fractals by its rolling onto spherical surface was showed.

Keywords: information, structural code, genetic structural code, fractal structures, evolutionary iteration model, 2D-nanostructures.

V.V. Ivanov – South Russian State Technical University (Novocherkassk Polytechnic Institute), Novocherkassk, Russia, PhD, Docent

V.M. Talanov – South Russian State Technical University (Novocherkassk Polytechnic Institute), Novocherkassk, Russia, Head of the Department of All and Inorganic Chemistry, Doctor of Sciences, Professor, valtalanov@mail.ru

V.V. Gusarov – Ioffe Physical Technical Institute, Saint Petersburg, Russia and Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint Petersburg, Russia, Head of the Department of Physical Chemistry, Doctor of Sciences, Professor, victor.v.gusarov@gmail.com



НАНОСИСТЕМЫ:

ФИЗИКА, ХИМИЯ, МАТЕМАТИКА

Журнал зарегистрирован

Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций

(свидетельство ПИ № ФС 77-42762 от 25.11.2010 г.)

ISSN 2220-8054

Учредитель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики»

Издатель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики»

Отпечатано в учреждении «Университетские телекоммуникации»

Адрес: 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

Подписка на журнал НФХМ

На 2012 год подписка осуществляется через ОАО Агентство «Роспечать»

Подписной индекс 57385 в каталоге «Издания органов научно-технической информации»