

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

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

2012, том 3, № 3

Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics

2012, volume 3(3)



НАНОСИСТЕМЫ: ФИЗИКА, ХИМИЯ, МАТЕМАТИКА

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Председатель – чл.-корр. РАН 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 (*ИФПМ 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*).

Иностранцы 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, Орсе, Франция*).

Редакторы:

к.т.н., доц. И.В. Блинова; к.ф.-м.н., доц. М.А. Скрыбин; к.ф.-м.н., доц. Е.С. Трифанова (*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: ropov@mail.ifmo.ru



NANOSYSTEMS:

PHYSICS, CHEMISTRY, MATHEMATICS

EDITORIAL COUNCIL

Corresponding member of RAS 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; M.A. Skryabin; E.S. Trifanova (*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 / Content

МАТЕМАТИКА / MATHEMATICS

D.G. Matveev, I.Yu. Popov

**Variational estimations of the eigenvalues for 3D quantum waveguides
in a transverse electric field** 6

ФИЗИКА / PHYSICS

А.С. Аникевич

Спектральная задача для цепочек слабо связанных шарообразных резонаторов
A.S. Anikevich
Spectrum problem for chains of weakly coupled conglobate resonators 23

А.В. Атращенко, А.А. Красилин, И.С. Кучук,
Е.М. Арысланова, С.А. Чивилихин, П.А. Белов

Электрохимические методы синтеза гиперболических метаматериалов
A.V. Atrashchenko, A.A. Krasilin, I.S. Kuchuk, E.M. Aryslanova, S.A. Chivilikhin, P.A. Belov
Electrochemical methods of synthesis of hyperbolic metamaterials 31

В.В. Зубков, И.В. Гринев, В.М. Самсонов

**Одночастичные потенциалы для адсорбентов со сферической
и цилиндрической геометрией**
V.V. Zubkov, I.V. Grinev, V.M. Samsonov
Single-particle potentials for adsorbents with spherical and cylindrical geometry 52

Е.П. Конькова, М.Б. Белоненко

Перенос энергии в молекуле НАДН
E.P. Kon'kova, M.B. Belonenko
Energy transfer in a molecule of NADH 69

А.В. Кучко, А.В. Смирнов

**Расчёт функции распределения объёмов наночастиц и удельной
поверхности методом статистической регуляризации
из индикатрисы рентгеновского малоуглового рассеяния**
A.V. Kuchko, A.V. Smirnov
**The computation of the nanoparticles volume distribution function and the specific
surface area based on the small-angle x-ray scattering indicatrix by the method
of the statistical regularization** 76

С.М. Кынев, А.Е. Иванова, В.И. Егоров, А.В. Глейм, А.В. Рупасов, С.А. Чивилихин
**Математическое описание поляризационных искажений сигнала
в системах квантовой криптографии**

S.M. Kynev, A.E. Ivanova, V.I. Egorov, A.V. Gleim, A.V. Rupasov, S.A. Chivilikhin
**Mathematical description of polarization distortion of signal
in quantum cryptography systems** 92

В.П. Смирнов

**Симметризованные комбинации s-, p-, d-, f-спиноров для исследования
электронной структуры физических систем**
V.P. Smirnov
**Symmetrized combinations of s-, p-, d-, f-spinors for study of electronic structure
of physical systems** 99

С.В. Ульянов, В.П. Романов, В.М. Уздин

Рассеяние рентгеновского излучения на слоистых наносистемах с шероховатыми интерфейсами

S.V. Ulyanov, V.P. Romanov, V.M. Uzdin

X-ray scattering from layered nanosystems with rough interfaces

110

ХИМИЯ / CHEMISTRY

И.С. Кучук, О.В. Альмяшева

Структурные превращения в нанокompозите $ZrO_2-Al_2O_3$ в процессе термической обработки

I.S. Kuchuk, O.V. Almjashaeva

Structural transformations in the $ZrO_2-Al_2O_3$ nanocomposite by heating

123

Информация и правила для авторов

130

Summaries

133

UDC 517.938

VARIATIONAL ESTIMATIONS OF THE EIGENVALUES FOR 3D QUANTUM WAVEGUIDES IN A TRANSVERSE ELECTRIC FIELD

D. G. Matveev¹, I. Yu. Popov²

¹Microsoft, Redmond, WA, USA

²Saint Petersburg National Research University of Information Technologies,
Mechanics and Optics, Russia

d.g.matveev@gmail.com, popov1955@gmail.com

PACS 05.45.Df, 61.43.Hv, 83.10.Rs

It is shown that an eigenvalue of the Laplacian exists below the continuous spectrum for a system of three-dimensional quantum waveguides laterally coupled via a small window and placed in a transverse electric field, and the estimation for the eigenvalue is obtained. A field induced shift of the eigenvalue is estimated by using a variation.

Keywords: variational method, spectrum estimations, quantum waveguides, external field.

1. Introduction

The properties of electron transport in small conductors are related to the relevant length scales. In the diffusive transport regime, in which the elastic mean free path l_e is much smaller than the dimension of the conductor, quantum interference effects can produce deviations from the prediction of classical transport theory. These interference effects result from phase differences acquired by an electron wave in travelling between two points in the sample along different possible trajectories. Many different trajectories can arise from scattering at impurities, resulting in phenomena like one-dimensional weak localization and universal conductance fluctuations.

Modern technologies permit the fabrication of structures in which l_e is smaller than the length but larger than the width of the sample. In this quasi-ballistic regime, scattering at the boundary of the conductor is important. If the irregularities in the boundary are much smaller than the Fermi wavelength λ_F , the scattering at the boundary is believed to be specular. For larger irregularities the scattering at the boundary becomes diffusive.

At present the fabrication of the structures in which l_e is much greater than the length and the width of the sample is possible. It is the fully ballistic regime. Elastic scattering of electrons, which can give rise to resistance, occurs only at the boundary of the conductor. To study quantum confinement effects, λ_F must be of order of the width of the conductor. Currently it is not possible to satisfy this conditions for metals, where $\lambda_F = 0.1$ nm. Due to the much lower electron density in semiconductors, λ_F is typically equal to 50 nm, which is feasible dimension for fabricating small conductors. In the present paper we deal with quantum transport in such ballistic conductors.

A lot of the papers contain the methods to obtain the nanostructures of this kind, for example, metalorganic vapor phase epitaxy and molecular beam epitaxy [1]. The same is about doping - the organic monolayers with thermal annealing can be used [2]. By this way it is possible to produce the nanostructures with the desired characteristics and, as a result, to create the new

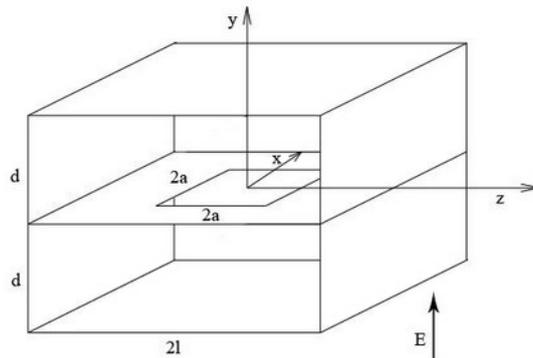


Fig. 1. Schematic diagram of the laterally coupled waveguides: d is the waveguide thickness; $2a$ — the length and the width of the coupling window; $2l$ — the waveguides width; E — the electric field

nano-devices. In the present paper we deal with nanostructures called as quantum waveguide (quantum wire). Particularly, we study a system of two quantum waveguides coupled through small window (see Fig. 1). An important question is how to control the electronic transport in the device. The conventional way is to use the external fields [3]. From the mathematical standpoint, an analysis of the properties for this kind of the systems leads to the solving waveguide problem with the external fields. This question is investigated in the present paper.

The problem is to prove the existence of the bound electron state (eigenvalue of the corresponding Laplacian) and to estimate the shift of this state from the continuous spectrum. The boundary conditions play crucial role in the spectral problem. The choice of the condition is related with the physical motivation. Namely, for semiconductor nanostructures the Dirichlet conditions are the most natural. As for metallic structures, both the Dirichlet and Neumann conditions take places in the different situations [4,5]. Particularly, for the layered sandwich structure of magnetic and non-magnetic layers it depends on the electron spin and the magnetic moment of the layers [6]. It will be shown below that different conditions can be used for side and vertical surfaces, including the coupling surface for the waveguides. For example, Neumann is for upper and bottom boundaries and Dirichlet is for coupling surface and side boundaries, or just Neumann is for all boundaries except coupling one. Surely, during the proof both conditions will never be used for the one boundary together.

Sequence of papers describes the spectral problems for two-dimensional waveguide systems with the identical or different sizes for the coupled wires. It was shown that the window coupling leads to the appearance of the eigenvalues below the continuous spectrum. Variational estimations for the eigenvalues are obtained [7, 8, 9]. As for three-dimensional case, there were no analogous results for the system in the electric field. In the present paper we consider three-dimensional structure (See Figure 1) of two identical waveguides (width $2l$, thickness d) coupled through the square window (width $2a$) in the transverse electric field (E). It is proved that there exists an eigenvalue below the continuous spectrum and the estimation for the eigenvalue is obtained. We use the variational way of proving analogous to that in [10]. As for other approaches, e.g. the asymptotic one, a reader can see, for example, [11, 12]. The described system is interesting for many physical applications (see, e.g., [13] and references therein).

2. Preliminary notes

To start the variational proof we investigate the behavior of the system without the coupling window in transverse electric field. Let's consider transverse homogenous electric field

and solve Schrodinger equation for the function of the transverse coordinate (after separation of variables):

$$\varphi'' + \frac{2m}{\hbar^2} (\lambda + Ey) \varphi = 0.$$

After the replacement $z = (y + \frac{\lambda}{E}) p^{\frac{1}{3}}$, $p = \frac{2mE}{\hbar^2}$, one obtains the Airy equation:

$$\varphi'' + z\varphi = 0.$$

Here y is the transverse coordinate, m is the effective electron mass, \hbar is the Planck constant, λ is the spectral parameter. The solutions are the Airy functions $Ai(z)$, $Bi(z)$. In our case the electric field is small (i.e. $|z|$ is large) one can use the asymptotic expressions for the functions:

$$Ai(-z) = z^{-\frac{1}{4}} \left(\sin \left(\frac{2}{3} z^{\frac{3}{2}} + \frac{\pi}{4} \right) + o \left(z^{-\frac{3}{2}} \right) \right),$$

$$Bi(-z) = z^{-\frac{1}{4}} \left(\cos \left(\frac{2}{3} z^{\frac{3}{2}} + \frac{\pi}{4} \right) + o \left(z^{-\frac{3}{2}} \right) \right).$$

Hence, the asymptotic expression for the general solution is as follows

$$\varphi(z) = Cz^{-\frac{1}{4}} \left(\sin \left(\frac{2}{3} z^{\frac{3}{2}} + \frac{\pi}{4} \right) + o \left(z^{-\frac{3}{2}} \right) \right) +$$

$$Dz^{-\frac{1}{4}} \left(\cos \left(\frac{2}{3} z^{\frac{3}{2}} + \frac{\pi}{4} \right) + o \left(z^{-\frac{3}{2}} \right) \right).$$

For the Neumann conditions $\varphi'(0) = \varphi'(d) = 0$ we have the following bottom λ_0 of the continuous spectrum: $\sqrt{\lambda_0} = \sqrt{\Lambda} - \frac{1}{4} \frac{dE}{\sqrt{\Lambda}}$, where $\Lambda = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2md^2}$ is the spectrum boundary in the case of the electric field absence. One can note that the expression for λ_0 doesn't change in the case of the Dirichlet conditions $\varphi(0) = \varphi(d) = 0$ (it is shown in [8]).

Let's note that in the case of the weak electric field and the small limited y one has:

$$\left(\frac{yE + \lambda}{E} \right) p^{\frac{1}{3}} \xrightarrow{E \rightarrow 0} \frac{\lambda}{E} p^{\frac{1}{3}}$$

and, consequently,

$$-\varphi'' = \frac{\lambda}{E} p^{\frac{1}{3}} \varphi.$$

According to the variational principle, in order to prove the existence of the eigenvalue below the threshold of the continuous spectrum, it is sufficient to find a trial function ψ such that the ratio $\frac{M(\psi)}{\|\psi\|^2}$ acquires a negative value, where:

$$M(\psi) = (H\psi, \psi) - \frac{\lambda}{E} p^{\frac{1}{3}} \|\psi\|^2, \quad H = -\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

3. Trial function constructing

Trial function should satisfy the boundary conditions. Also the function can contain some free parameters. It allows one to choose the function in a proper way to ensure the inequality. Let's try to find a trial function in the following form [10]:

$$\psi(x, y, z) = F(x, y, z) + G(x, y, z).$$

Here the first term $F(x, y, z)$ is used to describe the electron behavior in the waveguide outside the window neighbourhood. The second term $G(x, y, z)$ is used to describe the electron

behavior in the domain containing coupling window. Functions $F(x, y, z)$ and $G(x, y, z)$ are presented in the form:

$$F(x, y, z) = \alpha U(x)V(y)Z(z), G(x, y, z) = \eta P(x)R(y)T(z).$$

α and η are parameters we can change in accordance with our goals. The functions $U(x)$ and $P(x)$ are the same as in [8]:

$$U(x) = \min \{1, e^{-k(|x|-a)}\},$$

$$P(x) = \cos \frac{\pi x}{2a} \chi_{[-a, a]}(x).$$

$U(x)$ provides the attenuation on the infinity while $P(x)$ describes the garmonic behavior. Here k is one more free parameter to use in the variations, $\chi_{[-a, a]}(x)$ is the characteristic function of the window. In the preliminary notes we described the electron behavior along the transverse coordinate, so the results (the asymptotic expressions for the Airy functions) can be used for the corresponding trial function component $V(y)$:

$$V(y) = C \left(y + \frac{\lambda}{E} \right)^{-\frac{1}{4}} p^{-\frac{1}{12}} \sin \left(\frac{2}{3} \left(y + \frac{\lambda}{E} \right)^{\frac{3}{2}} p^{\frac{1}{2}} + \frac{\pi}{4} \right) + \\ + D \left(y + \frac{\lambda}{E} \right)^{-\frac{1}{4}} p^{-\frac{1}{12}} \cos \left(\frac{2}{3} \left(y + \frac{\lambda}{E} \right)^{\frac{3}{2}} p^{\frac{1}{2}} + \frac{\pi}{4} \right).$$

One can consider $V(y)$ as the even function due to the choice of C, D . We choose $R(y)$ in the following form:

$$R(y) = \begin{cases} e^{-\frac{\pi y}{2a}}, & y \in \left[0, \frac{d}{2}\right]; \\ 4 \left(1 - \frac{y}{d}\right)^2 e^{-\frac{\pi d}{4a}}, & y \in \left[\frac{d}{2}, d\right]. \end{cases}$$

The evenness is reachable by the even continuing of this function to the bottom waveguide. $V(y)$ obeys as well Neumann as Dirichlet conditions at the ends of the segments outside the window $(-d, 0)$ and $(0, d)$, and $R(y)$ obeys as Neumann as Dirichlet conditions at the ends of segments for the window domain $(-d, d)$. To follow the chosen behavior for the longitudinal axis ($U(x)$) - let's choose $Z(z)$ in the form:

$$Z(z) = \min \left(1, \frac{(l - |z|)^2}{(l - a)^2} e^{-k(|z|-a)} \right).$$

Parameter k is the same as for $U(x)$ to keep the identical exponential behavior on the OXZ plane. Note that this function also obeys any desired boundary conditions at the ends on segment $(-l, l)$. With the same argumentation we introduce the last function as follows:

$$T(z) = \cos \frac{\pi z}{2a} \chi_z[-a, a](z).$$

It is similar to $P(x)$ because of the identical parameters of the coupling window in OXZ plane and of central symmetry regarding O . The trial function terms are now looking like:

$$F(x, y, z) = \alpha \min \left\{ 1, e^{-k(|x|-a)} \right\} \left(C \left(y + \frac{\lambda}{E} \right)^{-\frac{1}{4}} p^{-\frac{1}{12}} \sin \left(\frac{2}{3} \left(y + \frac{\lambda}{E} \right)^{\frac{3}{2}} p^{\frac{1}{2}} + \frac{\pi}{4} \right) + \right. \\ \left. + D \left(y + \frac{\lambda}{E} \right)^{-\frac{1}{4}} p^{-\frac{1}{12}} \cos \left(\frac{2}{3} \left(y + \frac{\lambda}{E} \right)^{\frac{3}{2}} p^{\frac{1}{2}} + \frac{\pi}{4} \right) \right) \min \left(1, \frac{(l-|z|)^2}{(l-a)^2} e^{-k(|z|-a)} \right),$$

$$G(x, y, z) = \eta \cos \frac{\pi x}{2a} \chi_{[-a, a]}(x) \times \\ \times \begin{cases} e^{-\frac{\pi y}{2a}}, & y \in [0, \frac{d}{2}]; \\ 4 \left(1 - \frac{y}{d} \right)^2 e^{-\frac{\pi d}{4a}}, & y \in [\frac{d}{2}, d]; \end{cases} \times \cos \frac{\pi z}{2a} \chi_{[-a, a]}(z).$$

4. Lemmas

Lemma 1. $M(\psi)$ for the function $\psi(x, y, z)$ results in the following expression:

$$M(\psi) = \|F'_x\|^2 + \|G'_x\|^2 + \|F'_z\|^2 + \|G'_z\|^2 + \|G'_y\|^2 - \\ - \frac{\lambda}{E} p^{\frac{1}{3}} \|G\|^2 - 2 \int_{-a}^a \int_{-l}^l (\overline{G} F'_y + \overline{F}'_y G) |_{y=0} dz dx.$$

Proof. Let's consider $H(\psi, \psi)$ expression:

$$(H\psi, \psi) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-d}^d \int_{-l}^l (-\psi''_{xx} \overline{\psi} - \psi''_{yy} \overline{\psi} - \psi''_{zz} \overline{\psi}) dz dy dx = \\ - \int_{-d}^d \int_{-l}^l \left(\psi'_x \overline{\psi} \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \psi'_x \overline{\psi}'_x dx \right) dz dy - \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-l}^l \left(\psi'_y \overline{\psi} \Big|_{-d}^d - \int_{-d}^d \psi'_y \overline{\psi}'_y dy \right) dz dx - \\ - \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-d}^d \left(\psi'_z \overline{\psi} \Big|_{-l}^l - \int_{-l}^l \psi'_z \overline{\psi}'_z dz \right) dy dx = \|\psi'_x\|^2 + \|\psi'_y\|^2 + \|\psi'_z\|^2.$$

To annihilate the terms outside of integral it is sufficient to use the one of the suggested boundary conditions but not the both - either the function or the derivative will have null values at $-d, d, -l, l$. We get: $(H\psi, \psi) = \|\psi'_x\|^2 + \|\psi'_y\|^2 + \|\psi'_z\|^2 - \frac{\lambda}{E} p^{\frac{1}{3}} \|\psi\|^2$ Let's compute the received norms of the functions.

$$\|\psi'_x\|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-d}^d \int_{-l}^l \psi'_x \overline{\psi}'_x dz dy dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-d}^d \int_{-l}^l (F'_x + G'_x) (\overline{F}'_x + \overline{G}'_x) dz dy dx = \\ = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-d}^d \int_{-l}^l F'_x \overline{F}'_x dy dx + \int_{-a}^a \int_{-d}^d \int_{-a}^a G'_x \overline{G}'_x dz dy dx + \int_{-a}^a \int_{-d}^d \int_{-a}^a (F'_x \overline{G}'_x + G'_x \overline{F}'_x) dz dy dx = \\ = \|F'_x\|^2 + \|G'_x\|^2,$$

that's possible because $F'_x = \alpha U'_x(x) V(y) = 0$ on the interval $[-a, a]$ given the fact that $U(x)|_{|x| \leq a} = \text{const}$ (as constructed).

$$\begin{aligned}
\|\psi'_y\|^2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-d}^d \int_{-l}^l \psi'_y \overline{\psi'_y} dz dy dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-d}^d \int_{-l}^l (F'_y + G'_y) (\overline{F'_y} + \overline{G'_y}) dz dy dx = \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-d}^d \int_{-l}^l F'_y \overline{F'_y} dz dy dx + \int_{-a}^a \int_{-d}^d \int_{-a}^a G'_y \overline{G'_y} dz dy dx + \int_{-a}^a \int_{-d}^d \int_{-a}^a (F'_y \overline{G'_y} + G'_y \overline{F'_y}) dz dy dx = \\
&= \|F'_y\|^2 + \|G'_y\|^2 + \int_{-a}^a \int_{-d}^d \int_{-a}^a (F'_y \overline{G'_y} + G'_y \overline{F'_y}) dz dy dx.
\end{aligned}$$

It makes sense to simplify the expression above to look for the another suitable representation of the triple integral:

$$\begin{aligned}
&\int_{-a}^a \int_{-d}^d \int_{-a}^a (F'_y \overline{G'_y} + G'_y \overline{F'_y}) dz dy dx = \\
&= 2 \int_{-a}^a \int_0^d \int_{-a}^a F'_y \overline{G'_y} dz dy dx + \int_{-a}^a \int_0^d \int_{-a}^a G'_y \overline{F'_y} dz dy dx = \\
&= 2 \int_{-a}^a \int_{-a}^a \left(F'_y \overline{G}_0^d - \int_0^d F''_y y \overline{G} dy \right) dz dx + \int_{-a}^a \int_{-a}^a \left(\overline{F'_y} G_0^d - \int_0^d \overline{F''_y} y G dy \right) dz dx = \\
&= \int_{-a}^a \int_{-d}^d \int_{-a}^a (F''_{yy} \overline{G} + \overline{F''_{yy}} G) dz dy dx - 2 \int_{-a}^a \int_{-a}^a (\overline{G} F'_y + G \overline{F'_y}) \Big|_{y=0} dz dx.
\end{aligned}$$

It is the correct transition because of the absence of the separating surface on the interval $[-a, a]$ - the window between the waveguides is placed here. Taking into account that $F''_{yy}(x, y) = \frac{\lambda}{E} p^{\frac{1}{3}} F(x, y)$, one receives:

$$\begin{aligned}
&\int_{-a}^a \int_{-d}^d \int_{-a}^a (F''_{yy} \overline{G} + \overline{F''_{yy}} G) dz dy dx = \\
&= - \int_{-a}^a \int_{-d}^d \int_{-a}^a \left(y + \frac{\lambda}{E} \right) p^{\frac{1}{3}} (\overline{G} F + G \overline{F}) dz dy dx = \\
&= - \int_{-a}^a \int_{-d}^d \int_{-a}^a y p^{\frac{1}{3}} (\overline{G} F + G \overline{F}) dz dy dx - \frac{\lambda}{E} p^{\frac{1}{3}} \int_{-a}^a \int_{-d}^d \int_{-a}^a (\overline{G} F + G \overline{F}) dz dy dx = \\
&= - \frac{\lambda}{E} p^{\frac{1}{3}} \int_{-a}^a \int_{-d}^d \int_{-a}^a (\overline{G} F + G \overline{F}) dz dy dx.
\end{aligned}$$

One can consider the first integral to be zero because of the symmetric interval for the integral while the odd function is used in calculation (F, G are the even functions, but y is the

odd one). So, consequently

$$\|\psi'_y\|^2 = \|F'_y\|^2 + \|G'_y\|^2 + \frac{\lambda}{E} p^{\frac{1}{3}} \int_{-a}^a \int_{-d}^d \int_{-a}^a (\overline{G}F + G\overline{F}) dz dy dx - 2 \int_{-a}^a \int_{-a}^a (\overline{G}F'_y + G\overline{F}'_y) |_{y=0} dz dx,$$

where one can calculate the norm $\|F'_y\|^2$ using the integration by parts

$$\begin{aligned} \|F'_y\|^2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-d}^d \int_{-l}^l F'_y \overline{F}'_y dz dy dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-l}^l \left(F \overline{F}'_y \Big|_{-d}^d - \int_{-d}^d F \overline{F}''_{yy} dy \right) dz dx = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-d}^d \int_{-l}^l F'_y \overline{F}''_{yy} dz dy dx = \frac{\lambda}{E} p^{\frac{1}{3}} \int_{-a}^a \int_{-d}^d \int_{-a}^a F \overline{F} dz dy dx = \frac{\lambda}{E} p^{\frac{1}{3}} \|F\|^2. \end{aligned}$$

The norm of the last term in $(H\psi, \psi)$ expression could be simplified like:

$$\begin{aligned} \|\psi'_z\|^2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-d}^d \int_{-l}^l \psi'_z \overline{\psi}'_z dy dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-d}^d \int_{-l}^l (F'_z + G'_z) (\overline{F}'_z + \overline{G}'_z) dy dx = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-d}^d \int_{-l}^l F'_z \overline{F}'_z dy dx + \int_{-a}^a \int_{-d}^d \int_{-a}^a G'_z \overline{G}'_z dz dy dx + \int_{-a}^a \int_{-d}^d \int_{-a}^a (F'_z \overline{G}'_z + G'_z \overline{F}'_z) dz dy dx = \\ &= \|F'_z\|^2 + \|G'_z\|^2. \end{aligned}$$

Let's note that the third integral in the previous expression is zero due to constant behavior of Z on the coupling window: $Z(z)|_{|z| \leq a} = \text{const}$. In a similar manner we compute norm of the main function:

$$\begin{aligned} \|\psi\|^2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-d}^d \int_{-l}^l (F + G) (\overline{F} + \overline{G}) dz dy dx = \\ &= \|F\|^2 + \|G\|^2 + \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-d}^d \int_{-l}^l (\overline{G}F + G\overline{F}) dz dy dx. \end{aligned}$$

If one collects all the norms being considered in the lemma together - it will give us the required proof:

$$\begin{aligned}
M(\psi) &= \|\psi'_x\|^2 + \|\psi'_y\|^2 + \|\psi'_z\|^2 - \frac{\lambda}{E} p^{\frac{1}{3}} \|\psi\|^2 = \\
&= \|F'_x\|^2 + \|G'_x\|^2 + \|F'_z\|^2 + \|G'_z\|^2 + \frac{\lambda}{E} p^{\frac{1}{3}} \|F\|^2 + \|G'_y\|^2 + \\
&+ \frac{\lambda}{E} p^{\frac{1}{3}} \int_{-a}^a \int_{-d}^d \int_{-a}^a (\overline{GF} + G\overline{F}) dzdydx - 2 \int_{-a}^a \int_{-a}^a (\overline{GF}'_y + G\overline{F}'_y) \Big|_{y=0} dzdx - \frac{\lambda}{E} p^{\frac{1}{3}} \|F\|^2 - \\
&- \frac{\lambda}{E} p^{\frac{1}{3}} \|G\|^2 - \frac{\lambda}{E} p^{\frac{1}{3}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-d}^d \int_{-l}^l (\overline{GF} + G\overline{F}) dzdydx = \\
&\|F'_x\|^2 + \|G'_x\|^2 + \|F'_z\|^2 + \|G'_z\|^2 + \|G'_y\|^2 - \frac{\lambda}{E} p^{\frac{1}{3}} \|G\|^2 - 2 \int_{-a}^a \int_{-a}^a (\overline{GF}'_y + G\overline{F}'_y) \Big|_{y=0} dzdx.
\end{aligned}$$

□

Lemma 2. $M(\psi)$ has the following upper estimation for the trial function ψ :

$$\begin{aligned}
M(\psi) &< \eta^2 \frac{\pi}{2} a (3 + 2\varepsilon_1) + \alpha^2 k \|V\|^2 \|Z\|^2 + \left(\frac{\alpha^2}{k} + 2\alpha^2 a \right) \|V\|^2 \|Z'\|^2 - \\
&- 64\eta \frac{a^2}{\pi^2} \alpha p^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{\lambda}{E} \right)^{-\frac{5}{4}} \sqrt{C^2 + D^2} \sqrt{p \left(\frac{\lambda}{E} \right)^3 + \frac{1}{16} \cos \gamma},
\end{aligned}$$

where γ could be represented as follows:

$$\gamma = \frac{2}{3} \left(\frac{\lambda}{E} \right)^{\frac{3}{2}} p^{\frac{1}{2}} + \frac{\pi}{4} + \operatorname{arctg} \frac{\frac{1}{4} C \left(\frac{E}{\lambda} \right)^{\frac{3}{2}} + D p^{\frac{1}{2}}}{C p^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{4} D \left(\frac{E}{\lambda} \right)^{\frac{3}{2}}}.$$

Proof. Let's estimate all the expressions from the previous lemma. We can skip the negative terms because of the upper estimation. We'll apply it for $-\frac{\lambda}{E} p^{\frac{1}{3}} \|G\|^2$.

$$\begin{aligned}
\|F'_x\|^2 &= \int_{-\infty}^a \int_0^d \int_{-l}^l \alpha^2 k^2 e^{2k(x+a)} V^2(y) Z^2(z) dz dy dx + \\
&+ \int_a^{+\infty} \int_0^d \int_{-l}^l \alpha^2 k^2 e^{-2k(x+a)} V^2(y) Z^2(z) dz dy dx = \\
&= \alpha^2 k^2 \frac{1}{2k} e^{2k(x+a)} \Big|_{-\infty}^{-a} \int_0^d \int_{-l}^l V^2(y) Z^2(z) dz dy + \\
&+ \alpha^2 k^2 \left(-\frac{1}{2k}\right) e^{-2k(x-a)} \Big|_a^{+\infty} \int_0^d \int_{-l}^l V^2(y) Z^2(z) dz dy = \\
&= \alpha^2 k \int_0^d V^2(y) dy \int_{-l}^l Z^2(z) dz = \alpha^2 k \|V\|^2 \|Z\|^2.
\end{aligned}$$

We'll not compute the expressions with V and Z at this stage, it is sufficient to know about their positive values as squares.

$$\begin{aligned}
\|F'_z\|^2 &= \int_{-\infty}^a \int_0^d \int_{-l}^l \alpha^2 e^{2k(x+a)} V^2(y) Z'^2(z) dz dy dx + \\
&+ \int_a^{+\infty} \int_0^d \int_{-l}^l \alpha^2 e^{-2k(x+a)} V^2(y) Z'^2(z) dz dy dx + 2\alpha^2 a \int_0^d \int_{-l}^l V^2(y) Z'^2(z) dz dy = \\
&= \alpha^2 \frac{1}{2k} e^{2k(x+a)} \Big|_{-\infty}^{-a} \int_0^d \int_{-l}^l V^2(y) Z'^2(z) dz dy + \\
&+ \alpha^2 \left(-\frac{1}{2k}\right) e^{-2k(x-a)} \Big|_a^{+\infty} \int_0^d \int_{-l}^l V^2(y) Z'^2(z) dz dy + \\
&\quad + 2\alpha^2 a \int_0^d \int_{-l}^l V^2(y) Z'^2(z) dz dy = \\
&= \frac{\alpha^2}{k} \int_0^d V^2(y) dy \int_{-l}^l Z'^2(z) dz + 2\alpha^2 a \int_0^d V^2(y) dy \int_{-l}^l Z'^2(z) dz = \\
&= \left(\frac{\alpha^2}{k} + 2\alpha^2 a\right) \int_0^d V^2(y) dy \int_{-l}^l Z'^2(z) dz = \left(\frac{\alpha^2}{k} + 2\alpha^2 a\right) \|V\|^2 \|Z'\|^2.
\end{aligned}$$

Calculation for $\int_{-l}^l Z'^2(z)dz$ could be skipped using the same argumentation as one has for the case with positive value of $\|F'_x\|^2$. Simplification for the norm of G'_x can be achieved in the next way:

$$\begin{aligned}\|G'_x\|^2 &= \int_{-a}^a \int_{-d}^d \int_{-a}^a \eta^2 R^2(y) \cdot \cos^2 \frac{\pi z}{2a} \sin^2 \frac{\pi x}{2a} \cdot \left(\frac{\pi}{2a}\right)^2 dz dy dx = \\ &= \int_{-a}^a \sin^2 \frac{\pi x}{2a} dx \int_{-d}^d \eta^2 R^2(y) \left(\frac{\pi}{2a}\right)^2 dy \int_{-a}^a \cos^2 \frac{\pi z}{2a} dz = \\ &= \eta^2 \frac{\pi^2}{4} \int_{-d}^d R^2(y) dy = \eta^2 \frac{\pi^2}{4} \|R\|^2.\end{aligned}$$

For G'_y one will have:

$$\begin{aligned}\|G'_y\|^2 &= \int_{-a}^a \int_{-d}^d \int_{-a}^a \eta^2 R_y'^2(y) \cdot \cos^2 \frac{\pi x}{2a} \cos^2 \frac{\pi z}{2a} dz dy dx = \\ &= \eta^2 \|R'\|^2 \cdot \int_{-a}^a \cos^2 \frac{\pi x}{2a} dx \cdot \int_{-a}^a \cos^2 \frac{\pi z}{2a} dz = \eta^2 a^2 \|R'\|^2.\end{aligned}$$

And, finally G'_z :

$$\begin{aligned}\|G'_z\|^2 &= \int_{-a}^a \int_{-d}^d \int_{-a}^a \eta^2 R^2(y) \cdot \cos^2 \frac{\pi x}{2a} \sin^2 \frac{\pi z}{2a} \cdot \left(\frac{\pi}{2a}\right)^2 dz dy dx = \\ &= \int_{-a}^a \cos^2 \frac{\pi x}{2a} dx \int_{-d}^d \eta^2 R^2(y) \left(\frac{\pi}{2a}\right)^2 dy \int_{-a}^a \sin^2 \frac{\pi z}{2a} dz = \\ &= \eta^2 \frac{\pi^2}{4} \int_{-d}^d R^2(y) dy = \eta^2 \frac{\pi^2}{4} \|R\|^2.\end{aligned}$$

Estimates for $\|R\|^2$, $\|R'\|^2$ are not known at the moment, one can find them using the expressions we have chosen for R :

$$\begin{aligned}\|R\|^2 &= 2 \cdot \int_0^{\frac{d}{2}} \left(e^{-\frac{\pi y}{2a}}\right)^2 dy + \int_{\frac{d}{2}}^d \left(4 \left(1 - \frac{y}{d}\right)^2 e^{-\frac{\pi d}{4a}}\right)^2 dy = \\ &= 2 \frac{a}{\pi} \left(1 + \frac{\pi}{a} e^{-\frac{\pi d}{2a}} \left(\frac{\pi d}{10a} - 1\right)\right) < 2 \frac{a}{\pi} (1 + \varepsilon_1).\end{aligned}$$

We got:

$$\|R\|^2 < 2 \frac{a}{\pi} (1 + \varepsilon_1),$$

where ε_1 is the positive constant which depends on the parameters of the structure. For the derivative of R the estimation is:

$$\begin{aligned}\|R'\|^2 &= 2 \cdot \int_0^{\frac{d}{2}} \frac{\pi^2}{4a^2} e^{-\frac{\pi y}{a}} dy + 2 \int_{\frac{d}{2}}^d \frac{64}{d^2} \left(1 - \frac{y}{d}\right)^2 e^{-\frac{\pi d}{2a}} dy = \\ &= \frac{\pi}{2a} + \left(\frac{16}{3d} - \frac{\pi}{2a}\right) e^{-\frac{\pi d}{2a}} < \frac{\pi}{2a},\end{aligned}$$

if $\frac{\pi}{2a} > \frac{16}{3d}$, $a < \frac{3\pi d}{32}$, i.e. $a < \frac{3\pi d}{32}$. The result is the estimation $\|R'\|^2 < \frac{\pi}{2a}$. Let's note that we have received a limitation for the coupling window measurements - the window width should not be greater than approximately 0.3 of the waveguide thickness (simplification for $\frac{3}{32}$). In sum we have:

$$\begin{aligned}\|G'_x\|^2 + \|G'_y\|^2 + \|G'_z\|^2 &< 2\frac{a}{\pi} (1 + \varepsilon_1) \cdot \eta^2 \frac{\pi^2}{4} + \\ &+ \frac{\pi}{2a} \cdot \eta^2 a^2 + 2\frac{a}{\pi} (1 + \varepsilon_1) \cdot \eta^2 \frac{\pi^2}{4} = \eta^2 \frac{\pi}{2} a (3 + \varepsilon_1).\end{aligned}$$

Constructed functions have no complex terms.

So, $\int_{-a}^a \int_{-a}^a (\overline{GF'_y} + GF'_y) \Big|_{y=0} dz dx$ could be written as $\int_{-a}^a \int_{-a}^a 2 \cdot GF'_y \Big|_{y=0} dz dx$. Using the expressions for $GF'_y \Big|_{y=0}$ one obtains

$$\begin{aligned}&\int_{-a}^a \int_{-a}^a 2 \cdot GF'_y \Big|_{y=0} dz dx = \\ &= 2\eta\alpha p^{-\frac{1}{12}} \left(\frac{\lambda}{E}\right)^{-\frac{5}{4}} \sqrt{C^2 + D^2} \sqrt{p \left(\frac{\lambda}{E}\right)^3 + \frac{1}{16} \cos \gamma} \int_{-a}^a \int_{-a}^a \cos \frac{\pi n x}{2a} \cos \frac{\pi n z}{2a} dz dx = \\ &= 32\eta \frac{a^2}{\pi^2} \alpha p^{-\frac{1}{12}} \left(\frac{\lambda}{E}\right)^{-\frac{5}{4}} \sqrt{C^2 + D^2} \sqrt{p \left(\frac{\lambda}{E}\right)^3 + \frac{1}{16} \cos \gamma}.\end{aligned}$$

Overall, the result could be stated like:

$$\begin{aligned}M(\psi) &< \alpha^2 k \|V\|^2 \|Z\|^2 + \\ &+ \left(\frac{\alpha^2}{k} + 2\alpha^2 a\right) \|V\|^2 \|Z'\|^2 + \eta^2 \frac{\pi}{2} a (3 + \varepsilon_1) - \\ &- 64\eta \frac{a^2}{\pi^2} \alpha p^{-\frac{1}{12}} \left(\frac{\lambda}{E}\right)^{-\frac{5}{4}} \sqrt{C^2 + D^2} \sqrt{p \left(\frac{\lambda}{E}\right)^3 + \frac{1}{16} \cos \gamma}.\end{aligned}$$

□

Lemma 3. Trial function $\psi(x, y, z)$ has the next upper estimate:

$$\|\psi\|^2 \leq \left(\frac{\alpha^2}{k} + 2\alpha^2 a\right) \|V\|^2 \|Z\|^2 (2 + \varepsilon_2).$$

Proof. It is known that the function norm can be estimated as $\|\Phi(M, N)\| \leq 2\|M\| + 2\|N\|$. Let's apply this inequality for the norm of ψ :

$$\|\psi\|^2 \leq 2\|F\|^2 \Big|_{|x|>a} + 2\|F\|^2 \Big|_{|x|\leq a} + 2\|G\|^2.$$

Now, it is required to estimate the corresponding terms. Let's start with the norm of F :

$$\begin{aligned} \|F\|^2 \Big|_{|x|>a} &= \int_{-\infty}^{-a} \int_0^d \int_{-l}^l F \bar{F} dz dy dx + \int_a^{+\infty} \int_0^d \int_{-l}^l F \bar{F} dz dy dx = \\ &= \alpha^2 \int_{-\infty}^{-a} e^{2k(x+a)} dx \int_0^d V^2(y) dy \int_{-l}^l Z^2(z) dz + \\ &+ \alpha^2 \int_a^{+\infty} e^{-2k(x-a)} dx \int_0^d V^2(y) dy \int_{-l}^l Z^2(z) dz = \\ &= \frac{\alpha^2}{k} \int_0^d V^2(y) dy \int_{-l}^l Z^2(z) dz = \frac{\alpha^2}{k} \|V\|^2 \|Z\|^2, \end{aligned}$$

If one uses the same approach for the norm of G , the estimation will be the next:

$$\begin{aligned} \|G\|^2 &= \int_{-a}^a \int_{-d}^d \int_{-a}^a \eta^2 R^2(y) \cdot \cos^2 \frac{\pi x}{2a} \cos^2 \frac{\pi z}{2a} dz dy dx = \\ &= \eta^2 a^2 \|R\|^2 = \eta^2 a^2 \cdot 2 \frac{a}{\pi} (1 + \varepsilon_1) = 2\eta^2 \frac{a^3}{\pi} (1 + \varepsilon_1). \end{aligned}$$

Calculation of the norm F on the window interval could be performed like:

$$\begin{aligned} 2\|F\|^2 \Big|_{|x|\leq a} &= 2 \int_{-a}^a \int_{-d}^d \int_{-l}^l \alpha^2 V^2(y) Z^2(z) dz dy dx = \\ &= 2\alpha^2 \cdot 2a \cdot \|V\|^2 \|Z\|^2 = 4a\alpha^2 \|V\|^2 \|Z\|^2. \end{aligned}$$

Overall, norm of ψ results in:

$$\begin{aligned} \|\psi\|^2 \Big|_{|x|\leq a} &\leq 2 \frac{\alpha^2}{k} \|V\|^2 \|Z\|^2 + 2\eta^2 \frac{a^3}{\pi} (1 + \varepsilon_1) + 4a\alpha^2 \|V\|^2 \|Z\|^2 = \\ &= 2 \left(\frac{\alpha^2}{k} + 2\alpha^2 a \right) \|V\|^2 \|Z\|^2 + 2\eta^2 \frac{a^3}{\pi} (1 + \varepsilon_1) = \\ &= \left(\frac{\alpha^2}{k} + 2\alpha^2 a \right) \|V\|^2 \|Z\|^2 \times \left(2 + \frac{\eta^2 \frac{a^3}{\pi} (1 + \varepsilon_1)}{\left(\frac{\alpha^2}{k} + 2\alpha^2 a \right) \|V\|^2 \|Z\|^2} \right) = \\ &= \left(\frac{\alpha^2}{k} + 2\alpha^2 a \right) \|V\|^2 \|Z\|^2 (2 + \varepsilon_2), \end{aligned}$$

where ε_2 is the positive "constant" which depends on the varied parameters of the trial function. Also, the trial function can be estimated as follows:

$$\begin{aligned} \|\psi\|_{|x|\leq a}^2 &\leq 2\frac{\alpha^2}{k} \|V\|^2 \|Z\|^2 + 2\eta^2 a 2\frac{a}{\pi} (1 + \varepsilon_1) + 8\alpha^2 a \|V\|^2 \|Z\|^2 = \\ &= \frac{\alpha^2}{k} \|V\|^2 \|Z\|^2 \left(2 + 8ka + \frac{k}{\alpha^2} 4\eta^2 \frac{a^2}{\pi^2} (1 + \varepsilon_1) / \|V\|^2 \|Z\|^2 \right) = \\ &= \frac{\alpha^2}{k} \|V\|^2 \|Z\|^2 (2 + \varepsilon_2). \end{aligned}$$

This gives us the important alternative to the main lemma result that we can use in the subsequent proofs. \square

5. Main result

Theorem 4. *The Hamiltonian for the system of the three-dimensional waveguides coupled through small square window in transverse electric field has an eigenvalue below the lower bound of the continuous spectrum. The distance δ between the eigenvalue and the threshold is estimated as follows:*

$$\delta \geq \frac{3 \cdot 2^{17} a^6 \left(\frac{2m\lambda}{h^2} + \frac{E^2}{16\lambda^2} \right)^2}{\pi^{10} d^2 (3 + 2\varepsilon_1)^2 \|Z\|^4 (2 + \varepsilon_2)},$$

where d and $2l$ are correspondingly the thickness and the width of the waveguides, $2a$ is the window width, E is the electric field.

Proof. Let's consider the ratio $\frac{M(\psi)}{\|\psi\|^2}$ using the expressions from lemma 2:

$$\begin{aligned} \frac{M(\psi)}{\|\psi\|^2} &< \frac{\eta^2 \frac{\pi}{2} a (3 + 2\varepsilon_1) + \alpha^2 k \|V\|^2 \|Z\|^2}{\|\psi\|^2} + \frac{(\frac{\alpha^2}{k} + 2\alpha^2 a) \|V\|^2 \|Z'\|^2}{\|\psi\|^2} - \\ &\quad - \frac{64\eta \frac{a^2}{\pi^2} \alpha p^{-\frac{1}{12}} \left(\frac{\lambda}{E}\right)^{-\frac{5}{4}} \sqrt{C^2 + D^2} \sqrt{p \left(\frac{\lambda}{E}\right)^3 + \frac{1}{16}} \cos \gamma}{\|\psi\|^2}. \end{aligned}$$

It is easy to see that the first and the last terms of the numerator produce polynomial $T(\eta)$.

$$\begin{aligned} T(\eta) &= \\ &= \eta^2 \frac{\pi}{2} a (3 + 2\varepsilon_1) - 64\eta \frac{a^2}{\pi^2} \alpha p^{-\frac{1}{12}} \left(\frac{\lambda}{E}\right)^{-\frac{5}{4}} \sqrt{C^2 + D^2} \sqrt{p \left(\frac{\lambda}{E}\right)^3 + \frac{1}{16}} \cos \gamma. \end{aligned}$$

Let's find the value for the parameter η which minimizes the polynomial $T(\eta)$:

$$\begin{aligned} T'(\eta) &= \\ &= \eta \pi a (3 + 2\varepsilon_1) - 64 \frac{a^2}{\pi^2} \alpha p^{-\frac{1}{12}} \left(\frac{\lambda}{E}\right)^{-\frac{5}{4}} \sqrt{C^2 + D^2} \sqrt{p \left(\frac{\lambda}{E}\right)^3 + \frac{1}{16}} \cos \gamma = 0. \end{aligned}$$

Let us take the following value of the parameter η :

$$\eta_0 = \frac{64a\alpha p^{-\frac{1}{12}} \left(\frac{\lambda}{E}\right)^{-\frac{5}{4}} \sqrt{C^2 + D^2} \sqrt{p \left(\frac{\lambda}{E}\right)^3 + \frac{1}{16}} \cos \gamma}{\pi^3 (3 + 2\varepsilon_1)}.$$

In this case one has:

$$T(\eta) = -\frac{2^{11}a^3\alpha^2p^{-\frac{1}{6}}\left(\frac{\lambda}{E}\right)^{-\frac{5}{2}}(C^2+D^2)\left(p\left(\frac{\lambda}{E}\right)^3+\frac{1}{16}\right)\cos^2\gamma}{\pi^5(3+2\varepsilon_1)}.$$

Hence, the considered ratio is estimated by the following expression:

$$\begin{aligned} \frac{M(\psi)}{\|\psi\|^2} &< \frac{\alpha^2k\|V\|^2\|Z\|^2 + \left(\frac{\alpha^2}{k} + 2\alpha^2a\right)\|V\|^2\|Z'\|^2}{\|\psi\|^2} - \\ &-\frac{2^{11}a^3\alpha^2p^{-\frac{1}{6}}\left(\frac{\lambda}{E}\right)^{-\frac{5}{2}}(C^2+D^2)\left(p\left(\frac{\lambda}{E}\right)^3+\frac{1}{16}\right)\cos^2\gamma}{\pi^5(3+2\varepsilon_1)\|\psi\|^2}. \end{aligned}$$

Lemma 3 allows one to simplify the first ratiion in the expression:

$$\begin{aligned} \frac{\alpha^2k\|V\|^2\|Z\|^2 + \left(\frac{\alpha^2}{k} + 2\alpha^2a\right)\|V\|^2\|Z'\|^2}{\left(\frac{\alpha^2}{k} + 2\alpha^2a\right)\|V\|^2\|Z\|^2(2+\varepsilon_2)} &= \\ = \frac{\alpha^2k}{\left(\frac{\alpha^2}{k} + 2\alpha^2a\right)(2+\varepsilon_2)} + \frac{\|Z'\|^2}{\|Z\|^2(2+\varepsilon_2)}. \end{aligned}$$

Throw off the positive $2\alpha^2a$ member from the first denominator because it will only increase the overall value and don't affect our upper estimate. So, we have:

$$\frac{\alpha^2k}{\left(\frac{\alpha^2}{k} + 2\alpha^2a\right)(2+\varepsilon_2)} + \frac{\|Z'\|^2}{\|Z\|^2(2+\varepsilon_2)} = \frac{k^2}{(2+\varepsilon_2)} + \frac{\|Z'\|^2}{\|Z\|^2(2+\varepsilon_2)}.$$

Let's make the conversion on the second ratio using the values for the norms:

$$\begin{aligned} \frac{\|Z'\|^2}{\|Z\|^2} &= \frac{2\int_{-l}^{-a}\left\{\frac{2(l+z)}{(l-a)^2}e^{k(z+a)} + k\frac{(l+z)^2}{(l-a)^2}e^{k(z+a)}\right\}^2 dz}{\int_{-l}^l\left\{\min\left(1, \frac{(l-|z|)^2}{(l-a)^2}e^{-k(|z|-a)}\right)\right\}^2 dz} = \\ &= \frac{k^2I + 4k\int_{-l}^{-a}\frac{(l+z)^3}{(l-a)^4}e^{2k(z+a)}dz + 4\int_{-l}^{-a}\frac{(l+z)^2}{(l-a)^4}e^{2k(z+a)}dz}{I+a}. \end{aligned}$$

We can throw off also the negative members outside of integral after the integration by parts and also to skip the positive members from the denominator, the ratio will only increase.

$$\frac{\|Z'\|^2}{\|Z\|^2} \leq \frac{k^2I + \frac{2}{3}k^2I}{I+a} = \frac{5}{3}k^2.$$

The second part of the main expression can be simplified by using of the alternative result of lemma 2 in the denominator:

$$\begin{aligned} \frac{2^{11}a^3\alpha^2p^{-\frac{1}{6}}\left(\frac{\lambda}{E}\right)^{-\frac{5}{2}}(C^2+D^2)\left(p\left(\frac{\lambda}{E}\right)^3+\frac{1}{16}\right)\cos^2\gamma}{\pi^5(3+2\varepsilon_1)\|\psi\|^2} &= \\ = \frac{2^{11}a^3kp^{-\frac{1}{6}}\left(\frac{\lambda}{E}\right)^{-\frac{5}{2}}(C^2+D^2)\left(p\left(\frac{\lambda}{E}\right)^3+\frac{1}{16}\right)\cos^2\gamma}{\pi^5(3+2\varepsilon_1)\|V\|^2\|Z\|^2(2+\varepsilon_2)}. \end{aligned}$$

And we have for the ratio:

$$\frac{M(\psi)}{\|\psi\|^2} < \frac{8k^2}{3(2 + \varepsilon_2)} - \frac{2^{11}a^3kp^{-\frac{1}{6}}\left(\frac{\lambda}{E}\right)^{-\frac{5}{2}}(C^2 + D^2)\left(p\left(\frac{\lambda}{E}\right)^3 + \frac{1}{16}\right)\cos^2\gamma}{\pi^5(3 + 2\varepsilon_1)\|V\|^2\|Z\|^2(2 + \varepsilon_2)}.$$

Again, we received the polynomial but this time it depends on the parameter k , let's mark it as $H(k)$ and search for the minimum value. It is for $k = k_0$:

$$k_0 = \frac{3 \cdot 2^{11}a^3p^{-\frac{1}{6}}\left(\frac{\lambda}{E}\right)^{-\frac{5}{2}}(C^2 + D^2)\left(p\left(\frac{\lambda}{E}\right)^3 + \frac{1}{16}\right)\cos^2\gamma}{16\pi^5(3 + 2\varepsilon_1)\|V\|^2\|Z\|^2}.$$

One has

$$H(k_0) = -\frac{3 \cdot 2^{17}a^6p^{-\frac{1}{3}}\left(\frac{\lambda}{E}\right)^{-5}(C^2 + D^2)^2\left(p\left(\frac{\lambda}{E}\right)^3 + \frac{1}{16}\right)^2\cos^4\gamma}{\pi^{10}(3 + 2\varepsilon_1)^2\|V\|^4\|Z\|^4(2 + \varepsilon_2)}.$$

Consequently, the ratio is estimated as follows:

$$\frac{M(\psi)}{\|\psi\|^2} < -\frac{3 \cdot 2^{17}a^6p^{-\frac{1}{3}}\left(\frac{\lambda}{E}\right)^{-5}(C^2 + D^2)^2\left(p\left(\frac{\lambda}{E}\right)^3 + \frac{1}{16}\right)^2\cos^4\gamma}{\pi^{10}(3 + 2\varepsilon_1)^2\|V\|^4\|Z\|^4(2 + \varepsilon_2)}.$$

The received result already gives us the required proof of the gap existence, because the expression in the right hand side of the inequality is negative. Really, all the terms, except $p^{-\frac{1}{3}}\left(\frac{\lambda}{E}\right)^{-5}$, contain even powers. The marked term can be considered as:

$$p^{-\frac{1}{3}}\left(\frac{\lambda}{E}\right)^{-5} = \left(\frac{\hbar^2}{2mE}\right)^{\frac{1}{3}}\left(\frac{E}{\lambda}\right)^5 = E^{\frac{14}{3}}\beta,$$

hence, it is also positive.

We, really, have a lack of dependencies of the gap size on the system parameters in the estimate. Let's simplify the received result taking into account that it is the upper estimation on the eigenvalue. We have for the weak field:

$$\begin{aligned} \int_0^d V^2(y)dy &= \int_0^d (C^2 + D^2)p^{-\frac{1}{6}}\left(y + \frac{\lambda}{E}\right)^{-\frac{1}{2}} \times \\ &\times \cos^2\left(\frac{2}{3}\left(y + \frac{\lambda}{E}\right)^{\frac{3}{2}}p^{\frac{1}{2}} + \frac{\pi}{4} - \operatorname{arctg}\frac{D}{C}\right)dy \Big|_{E \rightarrow 0} = \\ &= \int_0^d (C^2 + D^2)p^{-\frac{1}{6}}\left(\frac{\lambda}{E}\right)^{-\frac{1}{2}} \cos^2\left(\frac{2}{3}\left(\frac{\lambda}{E}p^{\frac{1}{3}}\right)^{\frac{3}{2}} + \frac{\pi}{4} - \operatorname{arctg}\frac{D}{C}\right)dy. \end{aligned}$$

Let's choose $D = 0$ (V becomes even). Don't forget that γ also depends on D :

$$\gamma = \frac{2}{3}\left(\frac{\lambda}{E}\right)^{\frac{3}{2}}p^{\frac{1}{2}} + \frac{\pi}{4} + \operatorname{arctg}\frac{\frac{1}{4}C\left(\frac{E}{\lambda}\right)^{\frac{3}{2}} + Dp^{\frac{1}{2}}}{Cp^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{4}D\left(\frac{E}{\lambda}\right)^{\frac{3}{2}}} = \frac{2}{3}\left(\frac{\lambda}{E}\right)^{\frac{3}{2}}p^{\frac{1}{2}} + \frac{\pi}{4}.$$

So, for the ratio we have:

$$\begin{aligned} & \frac{M(\psi)}{\|\psi\|^2} < \\ & < - \frac{3 \cdot 2^{17} a^6 \left(\frac{\lambda}{E}\right)^{-4} (C^2 + D^2)^2 \left(p \left(\frac{\lambda}{E}\right)^3 + \frac{1}{16}\right)^2 \cos^4 \left(\frac{2}{3} \left(\frac{\lambda}{E} p^{\frac{1}{3}}\right)^{\frac{3}{2}} + \frac{\pi}{4}\right)}{\pi^{10} (3 + 2\varepsilon_1)^2 d^2 (C^2 + D^2)^2 \cos^4 \left(\frac{2}{3} \left(\frac{\lambda}{E} p^{\frac{1}{3}}\right)^{\frac{3}{2}} + \frac{\pi}{4} - \operatorname{arctg} \frac{D}{C}\right) \|Z\|^4 (2 + \varepsilon_2)} = \\ & = - \frac{3 \cdot 2^{17} a^6 \left(\frac{2m\lambda}{h^2} + \frac{E^2}{16\lambda^2}\right)^2}{\pi^{10} d^2 (3 + 2\varepsilon_1)^2 \|Z\|^4 (2 + \varepsilon_2)}. \end{aligned}$$

Theorem is proved - the gap in the spectrum can be estimated as the norm of the expression in the right hand side. \square

6. Conclusion

The main result of the paper is received and is formulated in the theorem. Namely, the existence of the eigenvalue below the lower bound of the continuous spectrum of the Laplacian for the system of the coupled 3D waveguides in the transverse electric field is proved. The gap width between the eigenvalue and the threshold is estimated. More precisely, the gap's width depends on the window's width in the sixth degree (or a less because we have only the upper estimate for the eigenvalue position and the corresponding lower estimate for the gap's width). Also it inversely depends on the waveguides thickness in the second degree (and even sixth after simplifying the numerator's brackets). Dependency on the waveguides width was broken by the exponential character of the trial function term, and we have not obtained here the power estimate. Also we have not the evident power dependence in respect to the electric field. Nevertheless, one can see that the electric field allows one to manage the gap size for the fixed structure parameters that is very important for the nanoelectronic applications.

The work was supported by Federal Targeted Program "Scientific and Educational Human Resources for Innovation-Driven Russia" (contracts P689 NK-526P, 14.740.11.0879, and 16.740.11.0030), grant 11-08-00267 of Russian Foundation for Basic Researches and by Federal Targeted Program "Researches and Development in the Priority Directions Developments of a Scientific and Technological Complex of Russia 2007-2013" (state contract 07.514.11.4146).

References

- [1] Alferov Zh. I., Aseev A. L., Gaponov S. V., Kop'ev P. S., Suris R. A. // In: Nanomaterials and Nanotechnologies, Part 1, Analytics. — Moscow, 2008 [in Russian].
- [2] Ho J., Yerushalmi R., Jacobson Z. A., Fan Z., Alley R. L., Javey A. // Nature Mater. — 2008. — V. 7. — P. 62.
- [3] Ferry D.K., Goodnick S.M. Transport in Nanostructures. — Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- [4] Zutic I., Fabian J., Das S. SARMA Spintronics: Fundamental and Applications // Rev. Mod. Phys. — 2004. — V. 76. — P. 323–386.
- [5] Bader S.D. Colloquium: Opportunities in nanomagnetism // Rev. Mod. Phys. — 2006. — V. 78. — P. 1–15.
- [6] Grunberg P. Layered magnetic structures: facts, figures, future // J. Phys.: Condens. Matter. — 2001. — V. 13. — P. 7691–7706.
- [7] Exner P. Laterally coupled quantum waveguides // Cont. Math. — 1998. — V. 217. — P. 69–82.
- [8] Matveev D. G., Popov I. Yu. Bound electron states in a system of coupled quantum waveguides in a transverse electric field // Tech. Phys. Lett. — 2009. — V. 35 (11). — P. 1007–1009.
- [9] Exner P., Vugalter S. Bound state asymptotic estimates for window-coupled Dirichlet strips and layers // J. Phys. A: Math. Gen. — 1997. — V. 30. — P. 7863–7878.

- [10] Melnichuk O.P., Popov I.Yu. Coupled dielectric waveguides: variational estimations // *J. Math. Phys.* — 2005. — V. 46, No. 7. — P. 073501/1-073591/17.
- [11] Popov I.Yu. Asymptotics of bound states and bands for laterally coupled waveguides and layers // *J. Math. Phys.* — 2002. — V. 43, No. 1. — P. 215–234.
- [12] Popov I.Yu. Asymptotics of bound states and bands for laterally coupled three-dimensional waveguides // *Rep. on Math. Phys.* — 2001. — V. 48, No. 3.
- [13] Bagraev N., Martin G., Pavlov B. S., Yafyasov A. Landau–Zener effect for a quasi-2D periodic sandwich // *Nanosystems: Phys., Chem., Math.* — 2011. — V. 2 (4). — P. 32-50.

СПЕКТРАЛЬНАЯ ЗАДАЧА ДЛЯ ЦЕПОЧЕК СЛАБО СВЯЗАННЫХ ШАРООБРАЗНЫХ РЕЗОНАТОРОВ

А. С. Аникевич

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики

shadowpoos@gmail.com

В данной статье рассматривается спектральная задача для двух цепочек слабо связанных шарообразных резонаторов: прямой и с изломом. На основе теории самосопряженных расширений симметрических операторов и при использовании теории Блоха и подхода матриц монодромии выводятся уравнения на спектр для обеих цепочек. В статье показано, что система типа прямой цепочки слабо связанных шарообразных резонаторов обладает непрерывным спектром энергий с зонной структурой. А для цепочки с изломом доказывается теорема существования точечного спектра.

Ключевые слова: спектр, теория расширений, самосопряженность, матрица монодромии, теорема существования.

1. Введение

В начале прошлого столетия ученые обратились к исследованию некоторого класса решаемых моделей квантовой механики, задающихся оператором Шрёдингера с потенциалом, сосредоточенным на дискретном множестве точек (см. [1]). Несколько лет назад вышла статья [2], в которой рассматривалась одномерная спектральная задача для квантового графа, представляющего собой цепочку колец, связанных дельта-соединением, с изгибом. В данной статье мы рассмотрим спектральную задачу для бесконечной цепочки в трехмерном пространстве, элементарная ячейка которой представляет собой шар единичного радиуса. В точках соединения резонаторов будем предполагать наличие дельтаобразных потенциалов. Основной целью данной работы является нахождение спектра бесконечной прямой цепочки шарообразных резонаторов и цепочки указанного вида с изломом.

2. Спектральная задача для прямой цепочки

Рассмотрим прямую бесконечную цепочку, состоящую из соединенных между собой точечным проколом шаров единичного радиуса. Шар указанного радиуса будем считать элементарной ячейкой цепи, а в точке соединения резонаторов будем предполагать наличие дельтаобразного потенциала интенсивности α . Будем исследовать стационарное состояние бесспиновой нерелятивистской частицы, волновая функция $\psi(x)$ которого удовлетворяет стационарному уравнению Шрёдингера:

$$\hat{H}(x)\psi(x) = \lambda\psi(x).$$

Для более удобного рассмотрения задачи выберем систему единиц измерения такой, чтобы $\hbar = 2m = 1$. Будем считать, что внутри каждого шара внешние поля отсутствуют.

На границе шара предполагаем выполнение условия Неймана:

$$\left. \frac{\partial \psi}{\partial n} \right|_{\partial \Omega} = 0.$$

Тогда, оператор Гамильтона \hat{H} частицы представим в следующем виде:

$$\hat{H} = -\Delta = -\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right).$$

Решение указанной задачи будем проводить с помощью теории самосопряженных расширений симметрических операторов (см., [3]). Элементарные ячейки цепи соединены с помощью точечного прокола [4], [5], [6]. Для упрощения и определенности рассмотрения будем полагать, что все проколы находятся на одной из координатных осей — оси ОХ, — и имеют координаты $\mathbf{x}_j = (x_j, 0, 0)$. Чтобы описать самосопряженное расширение оператора можно проанализировать сужение оператора: сузим оператор $-\Delta$ на множество всех функций из $D(-\Delta)$, обращающихся в нуль вблизи точки \mathbf{x}_j . Получили симметрический оператор $-\Delta_0$, для которого дефектными элементами (см., [7]) являются функции Грина $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}_j, \lambda)$.

В данной задаче функцию Грина будем записывать в сферических координатах с помощью разложения в ряд по собственным функциям, тогда она будет иметь следующий вид:

$$G(r, \theta, \varphi, r_j, \theta_j, \varphi_j, \lambda) = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{\Psi_{klm}(r, \theta, \varphi) \overline{\Psi_{klm}(r_j, \theta_j, \varphi_j)}}{\lambda_{lk} - \lambda},$$

где $\lambda_{lk} = x_{lk}^2$ — собственные числа, $\Psi_{klm}(r, \theta, \varphi) = N_{lk} j_l(x_{lk} r) Y_l^m(\theta, \varphi)$ — собственные функции задачи Неймана для оператора Лапласа в шаре, $Y_l^m(\theta, \varphi)$ — сферические гармоники, $j_l(x)$ — сферическая функция Бесселя, x_{lk} — k -й корень уравнения $j_l'(x) = 0$, N_{lk} — нормировочный коэффициент.

Как было сказано выше, сужение исходного оператора — оператор $-\Delta_0$, — является симметрическим, но не самосопряженным оператором. Построим его расширение — оператор $-\Delta_0^*$.

Пусть $U \in D(-\Delta_0^*)$ и U представима в следующем виде:

$$U = U_0 + \frac{a_u}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_j|} + b_u,$$

где $U_0 \in D(-\Delta_0^*)$, $U_0(\mathbf{x}_j) = 0$; а a_u, b_u — некоторые коэффициенты. Здесь и далее будем использовать следующие обозначения: a_j^+, a_j^- — коэффициенты, относящиеся к точкам прокола в j -м шаре, как указано на рис. 1 (коэффициенты b_j^+, b_j^- обозначаются по аналогичным соображениям):

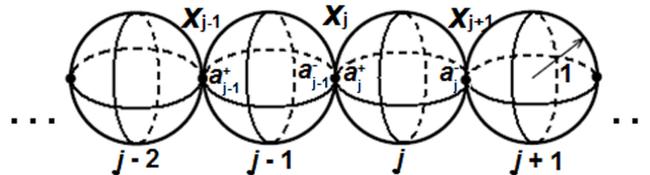


РИС. 1. Схема модели прямой цепочки

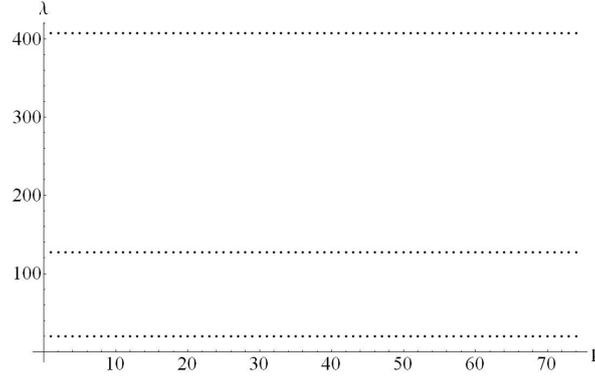


Рис. 2. График зависимости $\lambda(p)$. Зонная структура спектра при $\alpha = 3$

С учетом введенных обозначений требование самосопряженности оператора обеспечивается, например, при следующем выборе соотношений для коэффициентов:

$$\begin{cases} a_j^+ = -a_{j-1}^-, \\ b_j^+ = b_{j-1}^-. \end{cases}$$

Мы требуем в точках соединения резонаторов наличия дельтаобразного потенциала, что накладывает несколько другие условия:

$$\begin{cases} a_j^+ = -a_{j-1}^-, \\ b_j^+ - b_{j-1}^- = \alpha a_{j-1}^-. \end{cases} \quad (1)$$

Так как рассматриваемая нами модель 1D-периодична, для вычисления спектра оператора мы будем пользоваться теорией Блоха—Флоке. Волновая функция в j -м шаре имеет вид:

$$\psi_j(\mathbf{x}) = a_j^+ G(\mathbf{x}, \mathbf{x}_j, \lambda) + a_j^- G(\mathbf{x}, \mathbf{x}_{j+1}, \lambda).$$

По теореме Блоха $\psi(\mathbf{x} + \mathbf{T}) = e^{ipT} \psi(\mathbf{x})$, где p — так называемый квазиимпульс ($0 \leq p \leq \frac{2\pi}{T}$), а T — период системы. Отсюда можно получить следующие соотношения для коэффициентов a_j^\pm :

$$a_j^\pm = e^{ipT} a_{j-1}^\pm, \quad (2)$$

$$a_j^\pm = e^{-ipT} a_{j+1}^\pm, \quad (3)$$

$$a_j^\pm = e^{ijpT} a_0^\pm.$$

Коэффициенты b_j^+ , b_{j-1}^- представимы в следующем виде:

$$b_j^+ = a_j^+ \lim_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_j} (G(\mathbf{x}, \mathbf{x}_j, \lambda) - G(\mathbf{x}, \mathbf{x}_j, \lambda_0)) + a_j^- G(\mathbf{x}_{j+1}, \mathbf{x}_j, \lambda), \quad (4)$$

$$b_{j-1}^- = a_{j-1}^- \lim_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_j} (G(\mathbf{x}, \mathbf{x}_j, \lambda) - G(\mathbf{x}, \mathbf{x}_j, \lambda_0)) + a_{j-1}^+ G(\mathbf{x}_{j-1}, \mathbf{x}_j, \lambda). \quad (5)$$

Подставив выражения (2), (3), (4), (5), а также первое уравнение системы (1) во второе уравнение этой системы, получаем основное уравнение на спектр для прямой бесконечной цепи слабо связанных шарообразных резонаторов:

$$\alpha + 2 \lim_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_j} (G(\mathbf{x}, \mathbf{x}_j, \lambda) - G(\mathbf{x}, \mathbf{x}_j, \lambda_0)) - 2 \cos(pT) G(\mathbf{x}_{j+1}, \mathbf{x}_j, \lambda) = 0. \quad (6)$$

Численно решая уравнение (6) при различных значениях квазиимпульса p^1 , мы приходим к результатам, отраженным на графике (см. рис. 2).

Следует отметить, что линии, которые мы видим на рис. 2, не являются прямыми линиями. Подобное впечатление возникает из-за выбора масштаба. Такой масштаб графика был выбран для того, чтобы показать зонную структуру спектра: как видно из этого графика, мы имеем спектральные зоны, разделенные довольно большими лагунами. Что же касается «прямых» линий, то на самом деле они имеют более сложный профиль, как изображено на рис. 3, 4, 5.

Таким образом, для случая прямой бесконечной цепочки слабо связанных шарообразных резонаторов мы имеем непрерывный спектр с зонной структурой.

3. Спектральная задача для цепочки с изломом

В данном разделе будем рассматривать систему, описанную выше, предполагая наличие излома цепочки в нулевой элементарной ячейке под углом β , как показано на рис. 6.

¹При расчете всех графиков в данном разделе не рассматриваются значения квазиимпульса p , равные $0, \pi/2, \pi$

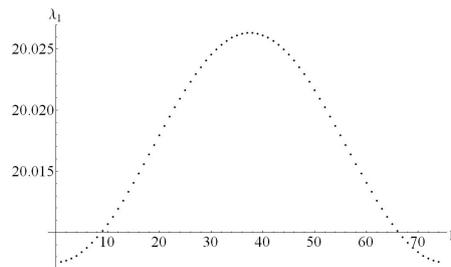


Рис. 3. График зависимости $\lambda_1(p)$. Первая зона при $\alpha = 3$

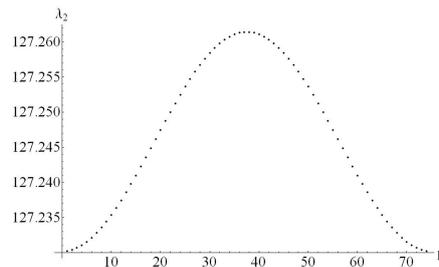


Рис. 4. График зависимости $\lambda_2(p)$. Вторая зона при $\alpha = 3$

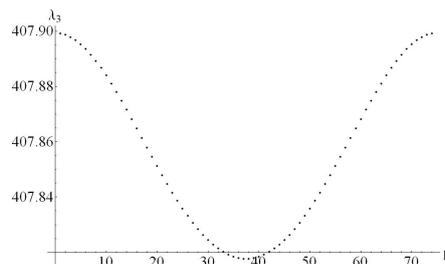


Рис. 5. График зависимости $\lambda_3(p)$. Третья зона при $\alpha = 3$

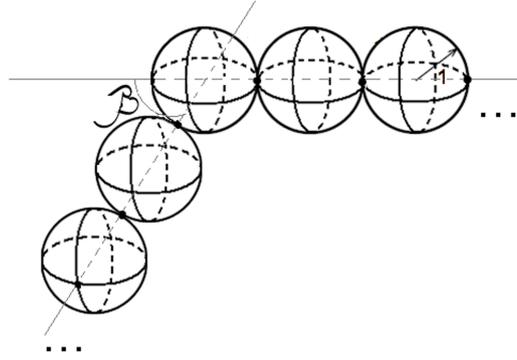


РИС. 6. Схема модели цепочки с изломом

Получим связь для коэффициентов a_j^\pm , a_{j-1}^\pm . Подставив выражения (4), (5) и первое уравнение системы (1) во второе уравнение этой системы, приходим к матричной связи между коэффициентами в соседних ячейках:

$$\begin{pmatrix} a_j^+ \\ a_j^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ \frac{G(\mathbf{x}_{j-1}, \mathbf{x}_j, \lambda)}{G(\mathbf{x}_{j+1}, \mathbf{x}_j, \lambda)} & \frac{\alpha + 2(G(\mathbf{x}, \mathbf{x}_j, \lambda) - G(\mathbf{x}, \mathbf{x}_j, \lambda_0))|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_j}}{G(\mathbf{x}_{j+1}, \mathbf{x}_j, \lambda)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{j-1}^+ \\ a_{j-1}^- \end{pmatrix} = \mathbf{M} \begin{pmatrix} a_{j-1}^+ \\ a_{j-1}^- \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Матрицу \mathbf{M} , указанную в выражении (7), обычно называют матрицей монодромии или трансферной матрицей (см., [8]). Таким образом, коэффициенты j -й элементарной ячейки могут быть высчитаны через значение коэффициентов первой ячейки (где $j \geq 2$) с помощью матрицы \mathbf{M} .

Так как известен явный вид матрицы \mathbf{M} , то можно найти ее собственные числа $\mu_{1,2}$ и собственные векторы $\nu_{1,2}$. Причем, собственные векторы с точностью до константы имеют следующий вид:

$$\nu_{1,2} = \begin{pmatrix} 1 \\ -\mu_{1,2} \end{pmatrix}.$$

Согласно [9], локальные возмущения сохраняют непрерывный спектр. В нашей задаче излом цепи под углом β представляет собой локальное возмущение, поэтому особый интерес привлекает нахождение дискретного спектра для данной системы. Следовательно, для решения этой задачи необходимо рассматривать волновые функции, убывающие на бесконечности. Выполнение данного требования возможно при рассмотрении собственных векторов, соответствующих собственным числам матрицы \mathbf{M} , по модулю меньших единицы. Далее будем считать, что вектор $(a_j^+ \ a_j^-)^T$ (для любого j) с точностью до множителя совпадает с собственным вектором ν матрицы \mathbf{M} , собственное число которого по модулю меньше единицы, что накладывает условие линейной зависимости на вектора $(a_{-1}^+ \ a_{-1}^-)^T$ и $(a_1^+ \ a_1^-)^T$.

Воспользовавшись условиями (1) для соединения элементарных ячеек под номерами $-1, 0, 1$, а также, предполагая один из векторов (пусть для определенности вектор $(a_{-1}^+ \ a_{-1}^-)^T$) совпадающим с собственным вектором, описанным выше, приходим

к следующему выражению:

$$\begin{pmatrix} a_1^+ \\ a_1^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{X^2 - XS - 2Y^3}{2XY^3 - (X^2 - Z^2)(X - S)} \\ \frac{2Y^2Z}{2Y^3Z} \end{pmatrix}.$$

Здесь были использованы следующие обозначения:

$$\begin{aligned} g = G(\mathbf{x}_1) &= \lim_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_1} (G(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \lambda) - G(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \lambda_0)), \\ X &= \alpha + 2g, \\ Y &= G(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \lambda), \\ Z &= G(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_1, \lambda), \\ S &= \sqrt{X^2 - 4Y^2}, \end{aligned}$$

Тогда, в введенных нами обозначениях, условие на модуль собственного числа матрицы \mathbf{M} примет вид:

$$\frac{X}{2Y} > 1. \quad (8)$$

Удовлетворяя условию линейной зависимости:

$$\begin{vmatrix} a_1^+ & 1 \\ a_1^- & -\mu|_{j=-1} \end{vmatrix} = 0,$$

приходим к основному уравнению для цепочки с изломом:

$$\begin{aligned} \alpha^3 + 6\alpha^2g + 12\alpha g^2 + 8g^3 - X^2(XY - S(1 - Y)) + \\ + S(Y^2 - Z^2) - 2XY^2(1 - Y^2) = 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Параметр β входит в данное уравнение как параметр функции Грина $G(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_1, \lambda)$, так как точка \mathbf{x}_0 в сферических координатах имеет следующее представление:

$$\mathbf{x}_0 = (r_0, \theta_0, \varphi_0) = \left(1, \frac{\pi}{2} + \beta, \pi\right).$$

Проанализировав вид функции, стоящей в левой части уравнения (9) можно сделать некоторые выводы по поводу решения данного уравнения и сформулировать следующую теорему:

Теорема. Множество значений дискретного спектра для системы, представляющей собой бесконечную цепочку шарообразных резонаторов с изломом, не пусто (т.е. существуют такие значения $\alpha > 0$, что уравнение (9) имеет решение при условии (8)).

Доказательство. Действительно, функция, описанная в левой части уравнения (9), имеет множество вертикальных асимптот и стремится к любым двум соседним из них либо как тангенс (к $-\infty$ справа от левой асимптоты и к $+\infty$ слева от правой асимптоты), либо к бесконечности одного знака у обеих асимптот (см. рис. 7):

В первом случае (когда функция ведет себя как тангенс) мы обязательно пересечем ось $0x$, то есть решение существует. Во втором случае (при стремлении к бесконечностям одного знака) это можно сделать за счет выбора α . Таким образом, решение уравнения (9) существует.

Теперь обратимся к условию (8). Его также можно представить в следующем виде:

$$X - 2Y > 0. \quad (10)$$

Функция, указанная в левой части выражения (10), также имеет вертикальные асимптоты (и они совпадают с асимптотами для левой части уравнения (9), но у последней их больше) и стремится к ним как тангенс (см. рис. 8).

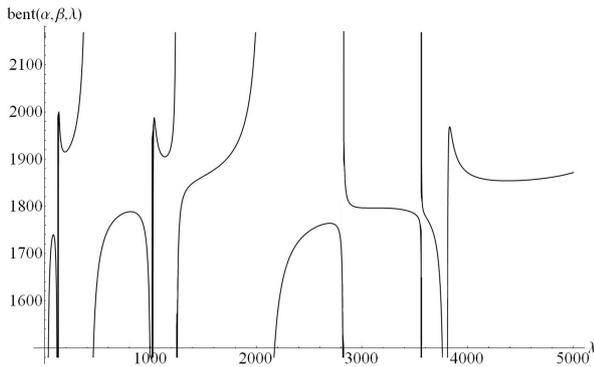


Рис. 7. График lhs уравнения (9) при $\alpha = 10, \beta = \pi/2$

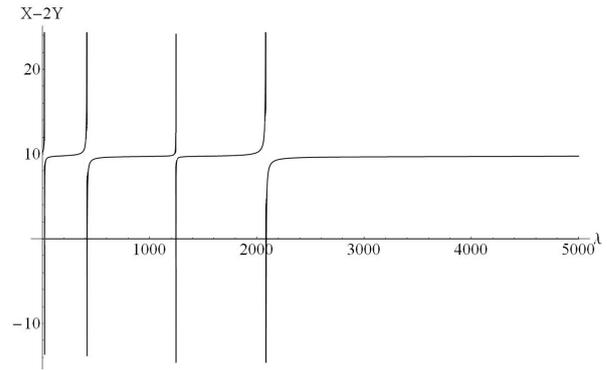


Рис. 8. График lhs неравенства (10) при $\alpha = 10, \beta = \pi/2$

Следует также отметить, что точки перегиба этих тангенсообразных кривых находятся на уровне, близком к значению α , а значит, за счет выбора величины α можно добиться выполнения условия (10) при большом диапазоне значений λ (за исключением точек, расположенных близко к линиям асимптот). Таким образом, при определенном значении α найдется решение уравнения (9), удовлетворяющее условию (8). ■

Промоделировав численно поведение системы при изменении угла излома β , можно прийти, например, к следующим результатам (см. рис. 9).

4. Заключение

Итак, в данной работе описывается решение спектральной задачи на основе теории самосопряженных расширений симметрических операторов для бесконечной периодической цепочки шарообразных резонаторов и для бесконечной цепочки с изломом.

Для невозмущенной цепочки резонаторов с помощью теории Блоха–Флоке было выведено основное уравнение на спектр. А также показано, что такая система обладает непрерывным спектром энергий с зонной структурой.

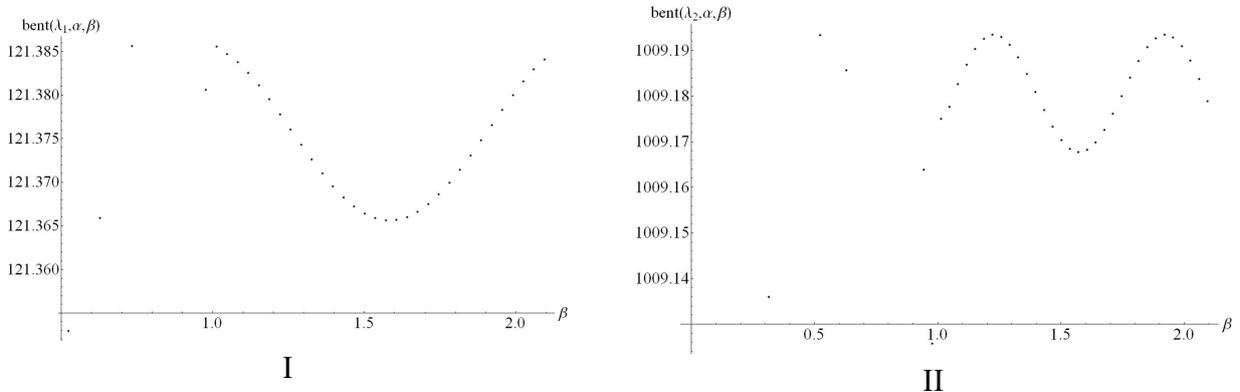


Рис. 9. График зависимости величины λ от угла излома цепи β при $\alpha = 3$ (в случае I величине λ соответствует значение корня, лежащего вблизи 121, а в случае II — вблизи 1009).

Для возмущенной цепочки благодаря квазиодномерности задачи (мы предполагали соединение резонаторов через точку) был впервые (для трехмерной системы) применен подход метода матриц монодромии и на его основании получено основное уравнение на спектр. Также была сформулирована и доказана теорема существования дискретного спектра у системы описанного вида.

Работа поддержана в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (ГК No. P689 НК-526P, 14.740.11.0879, и 16.740.11.0030), грантом РФФИ 11-08-00267 и ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» (ГК No. 07.514.11.4146).

Литература

- [1] Альбеверио С., Гестези Ф., Хёгг-Крон Р., Хольден Х. Решаемые модели в квантовой механике, М.: Мир, 1991. — 568 с.
- [2] Duclos P., Exner P., Turek O. On the spectrum of a bent chain graph. — BS.: IOP Publishing, 2008. — 18 p.
- [3] Павлов Б. С. Теория расширений и явнорешаемые модели // Успехи математических наук. — 1987. — Т. 6 — № 258. — С. 99-131.
- [4] Попов И. Ю. Теория расширений и локализация резонансов для областей ловушечного типа // Матем. сб. — 1990. — Т. 181. — № 10. — С. 1366–1390.
- [5] Попов И. Ю. Резонатор Гельмгольца и теория расширений операторов в пространстве с индефинитной метрикой // Матем. сб. — 1992. — Т. 183. — № 3. — С. 3–37.
- [6] Popov I.Yu. The resonator with narrow slit and the model based on the operator extensions theory // J. Math. Phys. — 1992. — V. 33. — No. 11. — P. 3794-3801.
- [7] Ахиезер Н. И., Глазман И. М. Теория линейных операторов в гильбертовом пространстве. — М.: Наука, 1966. — 543 с.
- [8] Vagraev N., Martin G., Pavlov B.S., Yafyasov A. Landau-Zener effect for a quasi-2D periodic sandwich // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics — 2011. — V. 2. — No. 4. — P. 32-50.
- [9] Бирман М. Ш., Соломяк М. З. Спектральная теория самосопряженных операторов в гильбертовом пространстве / Учеб. пособие — Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1980. — 264 с.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ГИПЕРБОЛИЧЕСКИХ МЕТАМАТЕРИАЛОВ

А. В. Агращенко^{1,2,*}, А. А. Красилин^{1,2}, И. С. Кучук^{1,3}, Е. М. Арысланова¹,
С. А. Чивилихин¹, П. А. Белов^{1,4}

¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (НИУ ИТМО), Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

⁴ Queen Mary University of London, London E1 4NS, UK

*astron86@mail.ru

PACS 81.05.Xj, 81.15.Pq, 82.45.Aa, 81.07.Gf, 61.46.Km

Метаматериалы — это искусственно создаваемые структуры, имеющие не присущие традиционным материалам электромагнитные характеристики. Наиболее перспективными метаматериалами являются гиперболические среды. Такие среды являются одноосными материалами с разными знаками диэлектрической проницаемости основных компонент. Успешной реализацией таких материалов в оптическом диапазоне частот является среда из металлических нанопроводов сформированных путем заполнения металлом диэлектрических пористых матриц. В данном обзоре рассматриваются процессы создания диэлектрических матриц с упорядоченной структурой на основе Al_2O_3 с помощью анодирования и заполнения этих матриц различными металлами электрохимическими методами.

Ключевые слова: гиперболические метаматериалы, пористый оксид алюминия, анодирование, электрохимическое осаждение, металлы, нанопровода.

1. Введение

В настоящее время большое внимание исследователей уделяется созданию и изучению свойств новых материалов, которые состоят из высокоупорядоченных массивов различных нанообъектов. В роли последних могут выступать самоорганизованные системы на основе квантовых точек $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$ [1–5], металлические и оксидные нанонити из Fe , Ni , Au , Ag [6], наностержни и нанотрубки [7–10], сферические частицы из SiO_2 , TiO_2 [11, 12], и др. Кроме того, получение регулярной самоорганизованной структуры возможно с помощью создания упорядоченной системы пор или каналов в объёме твёрдого тела, например в ZrO_2 , TiO_2 [13, 14]. Наноматериалы на основе перечисленных объектов обладают заданными оптическими, магнитными, электрическими, каталитическими и механическими свойствами. Это позволяет применять такие материалы для создания широкого спектра устройств, примерами которых могут являться селективные сенсорные мембраны [15–18], катализаторы [17, 19–21] и метаматериалы [22, 23].

Особое внимание уделяется метаматериалам, которые представляют собой искусственно созданные структуры, имеющие отличные от традиционных материалов электромагнитные характеристики. Если первая работа про возможность создания сред, где одновременно отрицательны и диэлектрическая (ϵ), и магнитная (μ) проницаемости, опубликованная в 1967 году советским физиком Виктором Веселаго [24], не нашла должных

откликов, то в 2000 году эта идея была подхвачена английским физиком Джоном Пэндри [25] и уже в 2001 году вышло первое подтверждение о создании метаматериалов [26]. С этого момента наблюдается взрывной интерес к этому направлению (к 2011 году было сделано более 14000 цитирований по статьям с тематикой метаматериалов). Это абсолютно закономерный процесс, поскольку в метаматериалах предсказаны и уже наблюдаются новые необычные для природных материалов электромагнитные характеристики, такие как преодоление дифракционного предела и отрицательный показатель преломления [27].

Наиболее перспективными метаматериалами являются гиперболические среды. Такие среды представляют собой одноосные материалы с разными знаками диэлектрической проницаемости основных компонент. Необычные электромагнитные свойства этих сред, такие как отрицательное преломление, частичная фокусировка, ультравысокий фактор Парселла, возможность передачи распределений электромагнитного поля со сверхразрешением и т.п., широко описаны в литературе [27–31].

Существует много способов создания гиперболических сред, предназначенных для работы в оптическом диапазоне частот, но наибольшие успехи были достигнуты в создании двух типов наноструктурированных материалов, которые демонстрируют гиперболические свойства — это слоистые металл-диэлектрических наноструктуры и среды на основе упорядоченных однонаправленных нанопроводов. В них продемонстрированы такие эффекты, как передача электромагнитного поля сквозь материал без искажений [32–34] с кратным увеличением латеральных размеров поля [35–37], преодоление дифракционного предела [38] и создание маскирующих покрытий [39]. Эти материалы могут быть изготовлены гораздо более простыми способами, чем обычные оптические метаматериалы [40–43]. Самой успешной реализацией гиперболической среды является среда из металлических нанопроводов, сформированных путем заполнения металлом диэлектрической матрицы. В работе [44] использовалась матрица из пористого Al_2O_3 , изготовленная с помощью анодирования и заполненная серебром методом электрохимического осаждения.

Метод анодного электрохимического травления позволяет получать полупроводниковые [45–51] и диэлектрические [52, 53] нанопористые матрицы. Эти матрицы могут быть использованы как основа для создания композитов диэлектрик-диэлектрик, металл-диэлектрик, полупроводник-диэлектрик, металл-полупроводник, а так же для создания свободно стоящих нанопроводов, изготавливаемых путем удаления стенок в заполненной матрице [54–56].

Широкое распространение получили нанопористые матрицы, изготовленные методом анодирования алюминия [52] (анодированный оксид алюминия, АОА). Нанопористый Al_2O_3 давно известен [57], он имеет высокое структурное совершенство [58, 59], которое поддается контролю [60, 61], относительно прост в изготовлении [62]. Выбирая параметры анодирования, можно в широких пределах управлять структурными свойствами (пористость, размер и форма пор) и, как следствие, их оптическими параметрами (показателем преломления, величинами двулучепреломления и дихроизма), а также толщиной формируемых пористых слоев, чтобы создать желаемые оптические среды и устройства.

Основным способом заполнения нанопористых матриц различными металлами является метод электрохимического осаждения металлов. Этим методом удаётся изготавливать массивы нанопроводов из золота и серебра в диэлектрических нанопористых матрицах, причем не только в АОА [63–66], но и в различных полимерных матрицах на основе трековых мембран [54, 67]. Этим же методом в матрицы АОА [68–70] и Si [71, 72] вводят ферромагнитные металлы. Работы по заполнению металлами нанопористых матриц на основе полупроводников $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$ с помощью метода электрохимического осаждения металлов в данный момент отсутствуют.

В настоящем обзоре рассматривается процесс и особенности изготовления нанопористой матрицы АОА методом анодирования, на основании результатов исследований различных авторов, а также дано описание процесса заполнения такой матрицы металлами с помощью метода электрохимического осаждения.

2. Анодированный оксид алюминия

Формирование нанопористых пленок АОА, а также барьерных слоев на поверхности *Al* при проведении электролиза активно изучается с начала 1950-ых годов [57]. Сегодня алюминий с искусственно созданным оксидным покрытием нашел применение в различных сферах жизни человека (например, в авиационной промышленности [73]), да и в повседневной жизни мы постоянно сталкиваемся с таким покрытием, когда используем алюминиевую посуду на которой барьерная пленка АОА делает её термически и механически устойчивой и наделяет антипригарными свойствами [74].

Процесс анодирования алюминия обычно происходит в различных кислотах при фиксированной плотности тока (гальваностатический режим) или при фиксированном напряжении смещения (потенциостатический режим, который используют гораздо чаще). Установившийся режим формирования пористого АОА — это поддерживаемое равновесие между скоростью окисления у основания поры и растворения оксида алюминия на границе с электролитом.

В этой главе будут рассмотрены типы пленок АОА, описано их строение, методы изготовления и влияющие на это параметры, также будет приведена сводная таблица, отражающая параметры при получении нанопористых матриц АОА, изготавливаемых различными научными группами.

2.1. Типы пленок анодированного оксида алюминия

Все плёнки АОА принято разделять на два класса: барьерные и пористые [75, 76]. В первом случае оксид алюминия покрывает плотным слоем поверхность анодируемого металла. Во втором случае в структуре АОА имеется большое количество каналов. Вследствие высокого удельного сопротивления плёнок ($10^{12} - 10^{13}$ Ом·см [77]) задача получения слоёв АОА большой толщины (порядка десятков микрометров) электрохимическим методом содержит в себе значительные трудности. Предельная толщина пористой плёнки при этом будет значительно больше (100 мкм и более) по сравнению с максимальной толщиной плёнок барьерного типа вследствие её большей проницаемости для раствора электролита, хотя при увеличении толщины такой пленки теряется упорядоченность наноканалов [78].

Образование того или иного класса плёнок оксида алюминия в процессе электрохимического анодирования зависит, главным образом, от способности электролита растворять образующийся на поверхности алюминия оксид, то есть способности анионов электролита встраиваться в анодную пленку. Так, синтез барьерных плёнок осуществляется в растворах слабых неорганических и органических кислот, практически не растворяющих АОА, например, в борной H_3BO_3 , винной $C_4H_6O_6$ или лимонной $C_6H_8O_7$ [79]. Получение пористых слоёв обычно проводится с использованием электролитов, частично растворяющих образующийся оксид алюминия. В качестве таких электролитов широкое распространение получили водные растворы таких кислот, как фосфорная H_3PO_4 [80–82], серная H_2SO_4 [83] и щавелевая $H_2C_2O_4$ [59, 84, 85].

2.2. Структура пористых плёнок анодированного оксида алюминия. Влияние режимов на параметры анодирования.

С физико-химической точки зрения АОА представляет собой рентгеноаморфную смесь гидроксида алюминия $Al(OH)_3$, оксигидроксида алюминия $AlOOH$, гидратированного оксида алюминия $Al_2O_3 \cdot (H_2O)_{0..3}$ и инкорпорированных из раствора электролита анионов [58, 86]. Содержание анионов в структуре АОА сильно зависит от типа электролита и может составлять от 2% для $(COOH)_2$ до 13% для H_2SO_4 [87]. Распределение анионов по толщине стенки поры и по высоте плёнки имеет сложный характер [82, 88]. Типичная структура пленки АОА и процесс её образования представлена на схематическом рисунке 1А.

Структуру АОА можно представить в виде гексагональной плотной упаковки цилиндрических пор, перпендикулярных поверхности плёнки. В плёнке АОА выделяют пористый и барьерный слои. Пористый слой составляет большую часть объёма анодного Al_2O_3 . Барьерный слой — достаточно тонкая и плотная плёнка, расположенная у основания пор. Обычно структуру АОА принято характеризовать такими параметрами, как степень пористости, диаметр пор, расстояние между порами, толщина стенки, толщины пористой плёнки и барьерного слоя. Схематически строение пористой пленки АОА приведено на рис. 1Б.

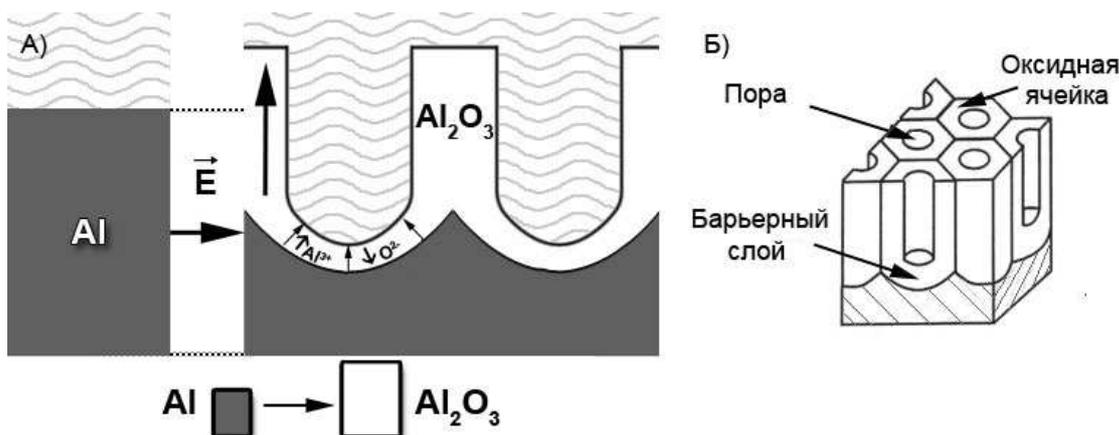


Рис. 1. Схематическое изображение процесса образования слоя пористого оксида алюминия: А — электрохимическое окисление алюминия/растворение оксида; Б — структура сформированного пористого Al_2O_3 [89]

Следует отметить, что пористая структура отличается низкой дисперсией распределения пор по диаметру, который можно контролировать с помощью изменений условий анодирования в пределах от нескольких единиц до сотен нанометров (рис. 2, табл. 1). Кроме того, для получения пор определенного размера следует применять соответствующий электролит. На рис. 2 отражена линейная зависимость между периодом структуры АОА и напряжением анодирования. Поры наименьшего диаметра получают при проведении анодирования в серной кислоте, а поры наибольшего диаметра — в фосфорной [90]. Экспериментально обнаружено, что с ростом концентрации электролита диаметр пор [91] и расстояние между ними [90] уменьшаются, при использовании в качестве электролита фосфорной и щавелевой кислот это свойство не наблюдается [92].

Влияние температуры раствора на параметры пленок АОА наблюдалось только в ряде случаев. В работе [95] показано увеличение диаметра пор при повышении температуры серной кислоты в процессе потенциостатического анодирования. С другой стороны, при

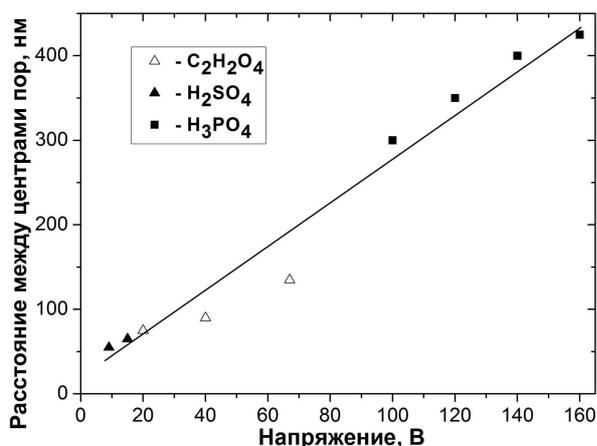


Рис. 2. Зависимость расстояния между центрами пор в пористой пленке анодного оксида алюминия для электролитов на основе щавелевой, серной и ортофосфорной кислот [93]

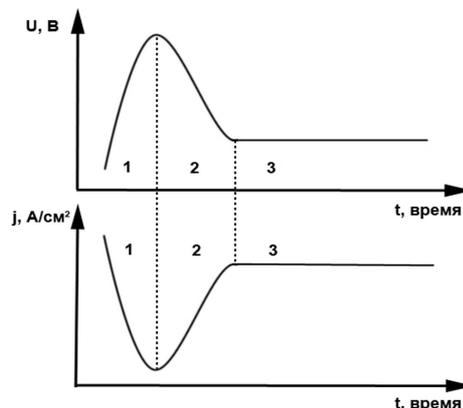


Рис. 3. Зависимости напряжения при гальваностатическом режиме и плотности тока при потенциостатическом режиме от времени анодирования [94]

повышении температуры анодирования в фосфорной кислоте диаметр пор уменьшается [90]. В то же время, авторами работ [92, 96] не выявлено зависимости между диаметром пор и температурой анодирования.

Толщина барьерного слоя плёнки АОА также зависит от напряжения анодирования, типа и концентрации электролита. В работе [87] авторами установлено линейное отношение между толщиной барьерного слоя и напряжением анодирования с константой $1,15 \text{ нм} \cdot \text{В}^{-1}$. Значение константы может несколько различаться для разных электролитов и условий анодирования (в особенности для различных концентраций электролита), как показано, например, в работах [57, 90, 92].

Важнейшим параметром пористых плёнок, влияющим на их оптические свойства, является степень пористости p . Степень пористости пленки есть отношение объема пор к полному объему всего материала. Пористость p часто измеряется гравиметрическим методом — путем взвешивания образца до и после формирования пор, а также после удаления пористого слоя [97]. Пористость АОА может изменяться в пределах от 8% до 30% и более. По данным [92], пористость уменьшается с ростом напряжения анодирования. Значение p может быть рассчитано по формуле:

$$p = 0,907 \left(\frac{D_p}{D_c} \right),$$

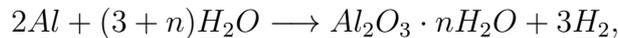
где D_c — расстояние между порами, а D_p — диаметр пор.

2.3. Синтез пористых плёнок анодированного оксида алюминия

Механизм образования пористого оксида обычно рассматривается на основе кинетики гальваностатического и потенциостатического окисления [94]. На ранней стадии роста АОА на зависимостях напряжения от времени при гальваностатическом анодировании (плотности тока от времени при потенциостатическом режиме) принято выделять три характерных участка, связанных с определёнными стадиями формирования пористого

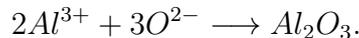
слоя (рис. 3). На первом участке происходит быстрый рост напряжения (падение плотности тока), обусловленный нарастанием на поверхности металла плотного барьерного слоя. Стадия завершается достижением максимально возможной при данных условиях толщины барьерного слоя, соответствующей максимуму напряжения (минимуму плотности тока) на временной диаграмме. Далее, на второй стадии, происходит спад напряжения (рост плотности тока), происходящий вследствие зарождения пор в барьерной плёнке. Третья стадия характеризуется практически постоянным во времени значением напряжения. На этой стадии происходит рост пористой части плёнки, тогда как толщина барьерного слоя остаётся практически постоянной. Следует отметить, что в установившемся гальваностатическом режиме при длительном анодировании происходит рост напряжения, обусловленный увеличением толщины пористой плёнки.

Чтобы иметь представление о химических процессах, идущих во время порообразования в оксиде алюминия, необходимо отметить реакции, протекающие на интерфейсах, разделяющих электролит, алюминий и барьерный слой при приложении напряжения. Полная реакция электрохимического превращения алюминия в оксид может быть записана следующим образом:

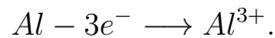


где n принимает значения от 0 до 3 и представляет собой степень гидратации оксида.

Приведенная реакция является суммарной для всех отдельных реакций на каждом электроде. Реакции на аноде происходят на границах раздела *металл/оксид* и *оксид/электролит*. На первой границе анионы кислорода, поступающие из электролита, реагируют с металлом:



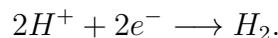
Катионы алюминия генерируются на аноде при электрохимическом окислении алюминия по реакции:



На границе раздела *Al₂O₃/электролит* катионы алюминия,двигающиеся от поверхности алюминия через барьерный оксидный слой, реагируют с водой:



На катоде происходит выделение водорода по реакции:



В большинстве случаев процесс изготовления пористого оксида алюминия состоит из следующих основных стадий: термический отжиг, полировка поверхности и собственно процесс электролиза [82–85]. Выдержка при температуре 450–600 °С в течение 1–20 часов необходима для рекристаллизации исходного алюминия, от которого существенно зависит дефектность оксидной плёнки, а также для снятия внутренних напряжений. Полировка поверхности (также для снижения дефектности получаемого *Al₂O₃*) осуществляется либо механически с помощью алмазных паст различной дисперсности, либо химическим и электрохимическим путём [81, 98].

В качестве дополнительной подготовки поверхности может служить индентирование алюминиевой пластины регулярной решёткой, например, из *SiC*, *SiN* [58, 59, 85]. Другие методы индентирования, такие как литография с использованием сфокусированного ионного пучка [99, 100] или с помощью нанесения фоторезиста [101], интерференционная/голографическая литография (использование эффекта лазерной интерференции) [102, 103] нанесения шаблона через покрытие поверхности самоупорядочивающимися наносферами (затем происходит либо литографическая засветка [104], либо механическое

вдавливание [105]) или осаждение алюминия через шаблон являются очень дорогими, сложными в технологическом плане и затрачивают больше времени на изготовление макрообъемов материала. С другой стороны, использование этих методов позволяет создавать пористые матрицы АОА практически с любыми параметрами пор, в том числе различной геометрии [106].

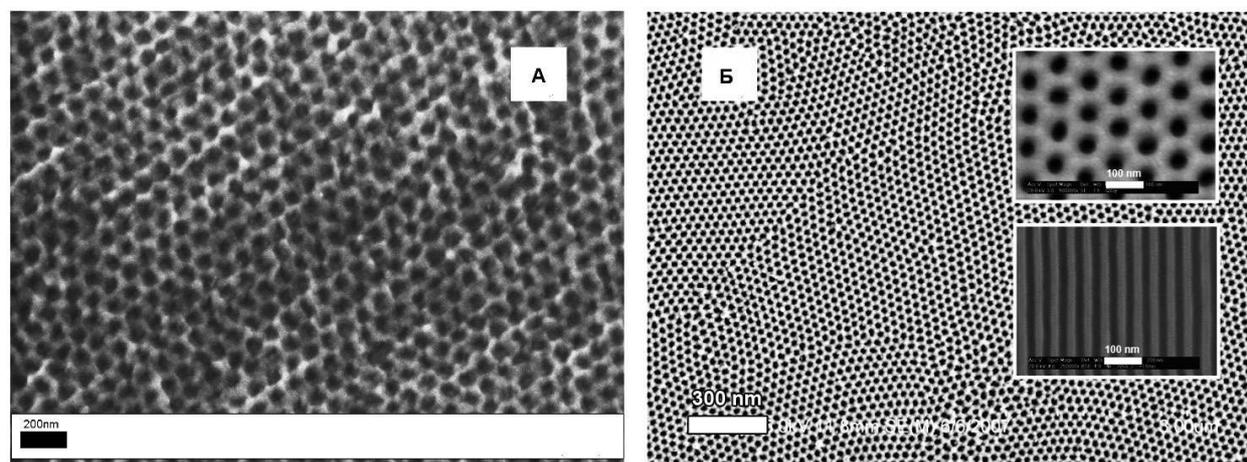


Рис. 4. СЭМ изображения (А) поверхности АОА выращенного на Al до удаления первой пленки АОА, и (Б) поверхности пленки АОА после двухстадийного анодирования (врезки: крупным планом поверхность пор и скол пористой пленки АОА). Анодирование проводилось в 0,3 М щавелевой кислоты, при 40 В и 15 °С (длительность процесса 24 часа) [74]

Без предварительного индентирования поверхности, процесс зарождения пор при порообразовании во время анодирования алюминия носит случайный характер. Типичный пример фотографии поверхности пористой пленки АОА выполненной методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) представлен на рис. 4А. Во время этого процесса наблюдается объединение или прекращение развития каналов пор, в результате чего развивается плохая структура пористой пленки АОА (наблюдается большой разброс в диаметре пор, расстоянии между порами и упорядоченности). Все эти параметры крайне важны при последующем создании гиперболических сред [44, 107, 108]. Для решения этой проблемы было предложено индентировать поверхность не только регулярными решетками [58, 59, 85] (процесс не только довольно сложен технологически, но и дорог и затратен по времени), но и использовать так называемое двухстадийное анодирование. Двухстадийное анодирование было предложено и продемонстрировано в 1995 году группой под руководством Масуда [106]. Суть такого приёма заключается в следующем. Сначала происходит рост пористой плёнки по технологии, описанной ранее. Затем с помощью простого химического травления удаляется пористая пленка с поверхности алюминия (используется 5% раствор H_3PO_4 при температуре 50 °С, к этому раствору может быть добавлено 2,5% CrO_3 [78]). В результате, на поверхности остаются сферические углубления, оставшиеся от формировавшихся пор (см. рис. 5). После этого процесс анодирования повторяется (может быть использован другой электролит и другие параметры тока). Схематически этот процесс представлен на рис. 5. В итоге, мы получаем практически идеальную структуру пористой пленки АОА, в которой наблюдается низкая дисперсия пор по размеру, высокая степень упорядоченности и практически идеальная плотная упаковка. На рис. 4Б приведена СЭМ-фотография поверхности пористой пленки АОА после двухстадийного процесса анодирования.



Рис. 5. Схематическое изображение двухстадийного процесса анодирования Al. Слева направо: плёнка АОА после первой стадии анодирования; удаление пористой плёнки; плёнка АОА после второй стадии анодирования [74].

В сводной таблице 1 приведены данные по методам подготовки поверхности, условиям электролиза и основным параметрам пористых плёнок АОА, полученных различными авторами.

ТАБЛИЦА 1. Сводная таблица параметров пленок АОА, полученных различными авторами¹

Ссылка	Тип подложки алюминия	Предварительная подготовка поверхности	Параметры электролиза					Характеристики пленок		
			Состав электролита	Напряжение, В	Ток (или плотность тока)	Время (1 стадия 2 стадия)	Температура, °С	Диаметр пор, нм	Расстояние между центрами пор, нм	Толщина пленки, мкм
[85]	П	о., мех. п., индент.	0,3 М (COOH) ₂	40	изм.	10 мин -	3	40	105	-
[98]	Н	элх. п.	0,4 М H ₃ PO ₄	изм.	13 мА	350 с -	20	80	-	0,8
[109]	П	элх. п.	0,5 М HNH ₂ SO ₃	изм.	0,2-1,2 мА/см ²	3-48 ч -	0-18	-	-	-
[82]	П	элх. п.	0,8 М H ₃ PO ₄	185	изм.	4 ч -	-1,5	180	500	76
[83]	П	-	0,1 М H ₂ SO ₄ + 0,3-0,5 М C ₇ H ₆ O ₆ S	20	изм.	- -	15	50	90	-
[80]	П	мех. п., элх. п.	0,4 М H ₃ PO ₄	изм.	9,6 мА	10-90 мин 60 мин	0	80	100	-
[110]	Н	-	0,4 М (COOH) ₂	изм.	1,6-4,8 мА/см ²	18-54 мин -	16-26	-	-	-
[78]	П	мех. п.	0,3 М (COOH) ₂	40	изм.	48 ч 30-100 ч	0-5	изм.	100	55-180
[78]	П	мех. лп.	0,3 М H ₂ SO ₄	25	изм.	24 ч 6-72 ч	2-4	20	65	-
[78]	П	мех. п.	0,1 М H ₃ PO ₄	195	изм.	24 ч 6-72 ч	2-4	160	500	-
[78]	П	мех. п.	0,3 М (COOH) ₂ + 3,5 М C ₂ H ₅ OH	120-160	изм.	1-6 ч -	-9 - -8	110-130	270-370	-

¹ Сокращения использованные в таблице: П — прокатный алюминий, Н — напыленный алюминий, мех. п. — механическая полировка поверхности, элх. п. — электрохимическая полировка поверхности, индент. — индентирование поверхности, изм. — изменяемый параметр, цикл. — циклический режим, прочерк (-) — нет данных.

[15]	П	-	0,3 М (COOH) ₂	30-60	-	- -	2	50-150	-	-
[15]	П	-	1,0 М H ₃ PO ₄	100-160	-	- -	3	-	320-400	-
[16]	П	-	0,5 М (COOH) ₂	40	-	5 ч изм.	15	30-90	-	0.1-0.5
[111]	П	-	0,05-0,1 М H ₃ PO ₄	195	-	3+15 ч 16 ч	0.6-1.4	300	500	>18
[112]	П	элх. п.	0,3 М (COOH) ₂	40	-	6-8 ч -	-1	150	-	>3
[112]	П	элх. п.	0,1 М H ₃ PO ₄	-	5-120 мА/см ² , цикл.	5-50 мин -	-1	150	-	>3
[59]	П	элх. п., индент.	0,5 М (COOH) ₂	40	-	4 ч -	17	100	120	>20
[58]	П	элх. п., индент.	0,04-0,3 М (COOH) ₂	40-80	-	- -	3-17	80-120	100-200	3
[113]	П	элх. п.	0,3 М (COOH) ₂	40	-	3 ч 1 мин	20	50	100	1.5
[114]	П	элх. п.	0,3 М (COOH) ₂	40	-	10-12 ч изм.	20	65	115	н.д.

3. Выращивание металлических нанопроводов в пористом анодированном оксиде алюминия электрохимическим методом

Электрохимическое осаждение металлов в каналы нанопористых матриц АОА может быть реализовано путём осаждения металлов из различных растворов электролитов на проводящее дно поры. Этот процесс оказывается особенно трудным для нанопористых матриц АОА, так как на дне поры имеется довольно толстый [115] (до нескольких десятков нанометров) барьерный слой из Al₂O₃, который является очень хорошим диэлектриком и отделяет электролит с ионами металлов от алюминия. Поэтому хорошие результаты по электроосаждению могут быть достигнуты только при использовании пористых оксидных плёнок алюминия либо вовсе без барьерного слоя, либо со слоем одинаковой и минимальной толщины [93]. Несмотря на это, использование пористых пленок АОА в качестве шаблона позволяет выращивать в его порах металлические нанопровода, которые обладают высокой степенью регулярности и однородности по диаметру, длине и чётко ориентированы в одном направлении.

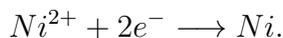
В настоящее время в литературе описано несколько способов электрохимического заполнения нанопористых матриц АОА — это заполнение отделённой нанопористой плёнки из оксида алюминия, нанопористой матрицы на поверхности подложки из алюминия и нанопористой матрицы с дополнительным слоем металла, напыленного на подложку.

3.1. Электрохимическое осаждение металлов

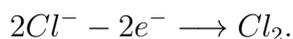
Электрохимическое осаждение является одним из наиболее гибких и экономически эффективных технологических процессов в цикле создания металлических слоев на проводящей электрический ток поверхности. Большое преимущество электрохимического осаждения перед напылением состоит в гораздо большей скорости процесса, которая легко регулируется изменением тока. Как любой электрохимический процесс, катодное осаждение подчиняется основным принципам электрохимической кинетики, основанным на законах Фарадея и Фика, а также теории последовательных и параллельных реакций. Суть

процесса осаждения состоит в восстановлении на поверхности катода катионов металлов, содержащихся в растворе электролита [116].

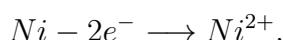
Рассмотрим процесс осаждения металлической пленки никеля (Ni) из электролита на основе хлорида никеля (II) $NiCl_2$. В процессе электролиза катионы Ni^{2+} восстанавливаются на катоде по реакции:



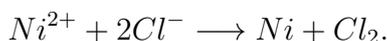
Аналогично, отдающие свои заряды отрицательно заряженные анионы Cl^- — окисляются на аноде:



Помимо того, на аноде в случае использования электрода из никеля возможен процесс ионизации материала электрода:



В этом случае материал электрода принимает участие в электрохимической реакции. Суммарное уравнение реакций для катодной и анодной области:



Как правило, катодные покрытия являются проводящими, поэтому процесс осаждения может продолжаться сколь угодно долго, пока в растворе есть ионы соответствующего металла, и через электрохимическую цепь протекает ток. Основными параметрами катодного процесса, определяющими структуру и свойства катодных покрытий, являются плотность тока, напряжение, температура, длительность электролиза, условия перемешивания и состав раствора. На качество осаждаемых покрытий оказывает существенное влияние подготовка поверхности катода и электрофизические свойства электролита. Кроме того, при катодном осаждении всегда имеется высокая вероятность параллельного с основной реакцией процесса восстановления водорода и встраивание его в состав плёнок. Последнее приводит к охрупчиванию покрытий, образованию в них пор и другим нежелательным последствиям [93].

Толщину осаждаемого покрытия определяют на основании закона Фарадея по формуле:

$$h = \frac{V_m BT}{zF} jt,$$

где V_m — объем одного моля металла, BT — выход металла по току, z — валентность атома (иона), F — постоянная Фарадея, j — плотность тока, t — время.

Из приведённой формулы следует, что скорость осаждения прямо пропорциональна плотности тока. Таким образом, для получения равномерных по толщине покрытий необходимо обеспечить равномерный токоподвод ко всей поверхности осаждения. В первую очередь равномерность связана с характером распределения электрического поля в электролизере. Это является следствием закона Ома:

$$j = \sigma E,$$

где E — напряженность электрического поля, σ — электропроводность электролита.

Если два участка поверхности катода находятся на разном расстоянии от анода, то плотность тока на них будет различной. Повышения равномерности скорости осаждения добиваются различными способами, которые подразумевают нахождение оптимальных проводимости и концентрации электролита, формы электродов и электролизеров. Например, часто в конструкции электрохимических ванн включают специальные экраны и перфорированные перегородки [93].

3.2. Осаждение в отделённую нанопористую плёнку АОА

Для обхода проблемы наличия барьерного слоя на дне пор в нанопористой пленке АОА можно использовать метод, предложенный в статье [117]. Сначала на алюминиевой подложке получают плёнку АОА, затем растворяют алюминий (для селективного удаления Al можно использовать водные растворы $HgCl_2$, $CuCl_2 : HCl$ или $SnCl_4$ при комнатной температуре), после этого растворяют барьерный слой, получая, таким образом, плёнку со сквозными каналами (используют обычно H_3PO_4). На поверхность плёнки с помощью напыления наносят тонкий слой металла, который впоследствии будет использоваться в качестве катода. Затем получившийся образец помещают в электрохимическую ячейку для дальнейшего заполнения пор металлом. Схематически такой эксперимент представлен на рис. 6.

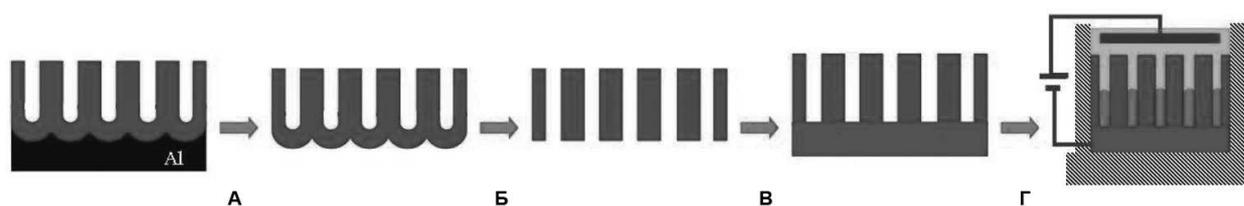


Рис. 6. Изготовление металлических нанопроводов с использованием отделенной нанопористой пленки АОА. **А** – удаление подложки Al (алюминий может быть селективно удален с помощью водных растворов $HgCl_2$, $CuCl_2 : HCl$ или $SnCl_4$ при комнатной температуре). **Б** – удаление барьерного слоя с помощью $\sim 5\%$ раствора H_3PO_4 при $35\text{ }^\circ C$. **В** – металлизация. **Г** – заполнение металлом [74]

Использование отделённой пористой пленки АОА позволяет существенно увеличить диаметр пор, так как имеется возможность их «растравливать». Это, в свою очередь, обеспечивает большую гибкость в управлении диаметром металлических нанопроводов, что важно для изучения свойств гиперболических сред [108]. Такие отделённые пленки АОА устойчивы к термической обработке (вплоть до $\sim 400\text{ }^\circ C$), что позволяет проводить рекристаллизацию металла внутри пор (выше этой температуры пленка разрушается из-за различных коэффициентов температурного расширения металлов и Al_2O_3). Кроме того, поскольку очень трудно изготовить толстые слои нанопористой плёнки АОА с малым диаметром пор (см. табл. 1), этот метод не подходит для создания нанопроводов диаметром менее 20 нм [117].

3.3. Осаждение в нанопористую плёнку АОА на подложке из Al

Барьерный слой является диэлектриком, но при использовании пленок АОА с тонким барьерным слоем и особых параметров электрохимического осаждения металлов можно добиться заполнения пор металлами. Уменьшить толщину барьерного слоя (но не удалить его совсем, так как полное удаление барьерного слоя нарушит структурное совершенство пористой пленки АОА) можно с помощью процесса постанодизации, заключающегося в химическом подтравливании пористой плёнки Al_2O_3 . Схематически процесс показан на рис. 7. Также барьерный слой можно уменьшить путём снижения плотности тока до 1 mA/cm^2 при формировании плёнки АОА [93].

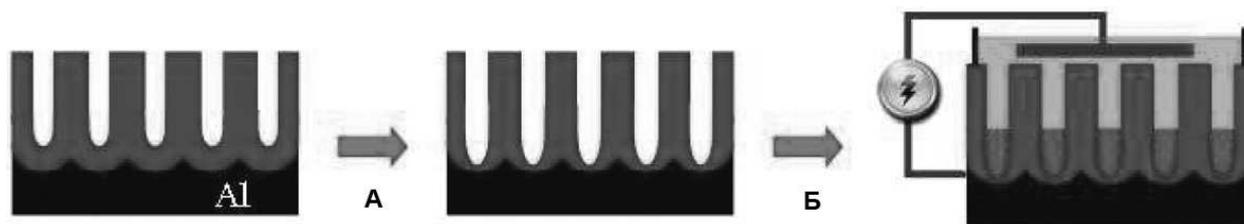


Рис. 7. Изготовление металлических нанопроводов с использованием нанопористой пленки АОА на поверхности Al . А — частичное уменьшение толщины барьерного слоя с помощью $\sim 5\%$ раствора H_3PO_4 при $50\text{ }^\circ\text{C}$. Б — заполнение металлом (переменный ток) [74].

Для электрохимического осаждения металла в этом случае применяется только переменный ток частотой в несколько сотен герц с высоким (для электроосаждения) напряжением от 10 до 25 В, так как существуют остатки барьерного слоя [118–122]. Основным преимуществом такого метода заполнения пор металлом является возможность заполнения тонких слоёв плёнок АОА с диаметром пор менее 20 нм; также, по сравнению с методом заполнения отделённой пористой плёнки АОА, этот метод менее трудоёмок с технологической точки зрения. Недостатки этого метода заключаются в невозможности изготовить на основе заполненной металлом матрицы АОА свободно стоящих нанопроводов (путем удаления стенок Al_2O_3) и в невозможности расширить поры (так как при расширении пор произойдет отслоение пористой пленки АОА) [123]. Отдельно стоит упомянуть о чувствительности этого процесса к толщине барьерного слоя. При подтравливании этого слоя невозможно добиться одинаковой толщины во всех каналах пор, что автоматически приводит к разной скорости заполнения каналов пор металлом. Из-за этого, часть каналов остается заполненной лишь частично, в то время как другие каналы уже заполнились до поверхности. Получившийся материал более устойчив, чем пленки АОА изготовленные предыдущим методом, к термической обработке (ограничение обусловлено температурой плавления Al ($650\text{ }^\circ\text{C}$)).

3.4. Осаждение в нанопористую плёнку АОА с дополнительным слоем металла напыленного на подложку

Основная особенность метода заключается в подготовке исходной подложки Al для последующего анодирования. Сначала на поверхность какого-либо материала (обычно используют стекло с напылённым на поверхность тонким слоем толщиной 10 нм Ta_2O_5) наносят слой (от 5 до 20 нм) металла (Ag , Au). Затем на этот металл напыляют слой Al (до 2 мкм). После этого анодируют алюминий. Когда пористая пленка АОА доходит до напылённого металла (Ag , Au), из-за того что Al_2O_3 не «смачивает» большинство материалов, барьерный слой выгибается над поверхностью металла [124, 125]. Поэтому, используя небольшое по времени химическое травление можно вскрыть этот барьерный слой. Дальнейшее электрохимическое осаждение металла проводится при постоянном токе. Схематически процесс представлен на рис. 8.

Преимущество данного метода заключается в возможности последующего отжига при температуре до $1000\text{ }^\circ\text{C}$, что позволяет рекристаллизовывать практически любые металлы, в том числе Ag и Au [126]. Также этот метод позволяет создавать отдельностоящие нанопровода (при удалении матрицы АОА) [127]. Недостатками данного метода являются необходимость вакуумного напыления различных материалов и небольшая толщина плёнки

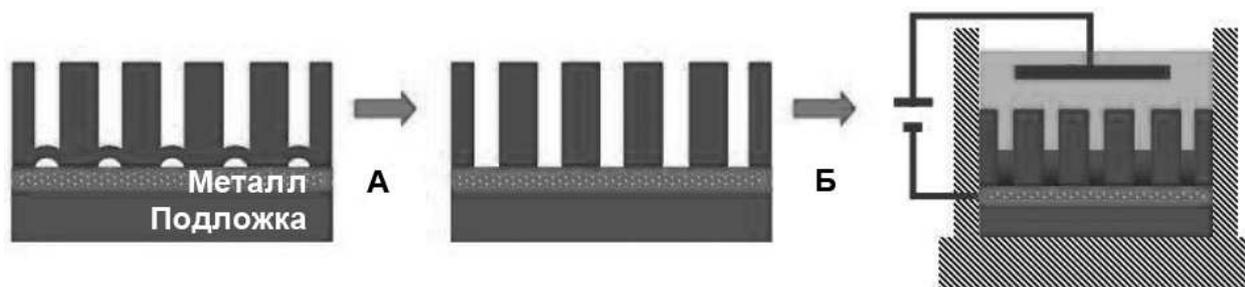


Рис. 8. Изготовление металлических нанопроводов с использованием нанопористой пленки АОА на поверхности *Al* с дополнительным слоем металла. А — удаление дефектного барьерного слоя. Б — заполнение металлом [74].

АОА (так как невозможно напылять толстые слои *Al*). Небольшая толщина *Al* препятствует созданию высокоупорядоченных нанопористых плёнок АОА даже при использовании двухстадийного процесса анодирования.

3.5. Особенности электрохимического осаждения в нанопористых пленках АОА.

Методом электрохимического осаждения были успешно получены массивы *Ag* [115], *Ni* [128], *Au* [23, 54, 108, 120, 129], *Co* [130], *Cu* [131], *Pd* [132] нанопроводов (рис. 9).

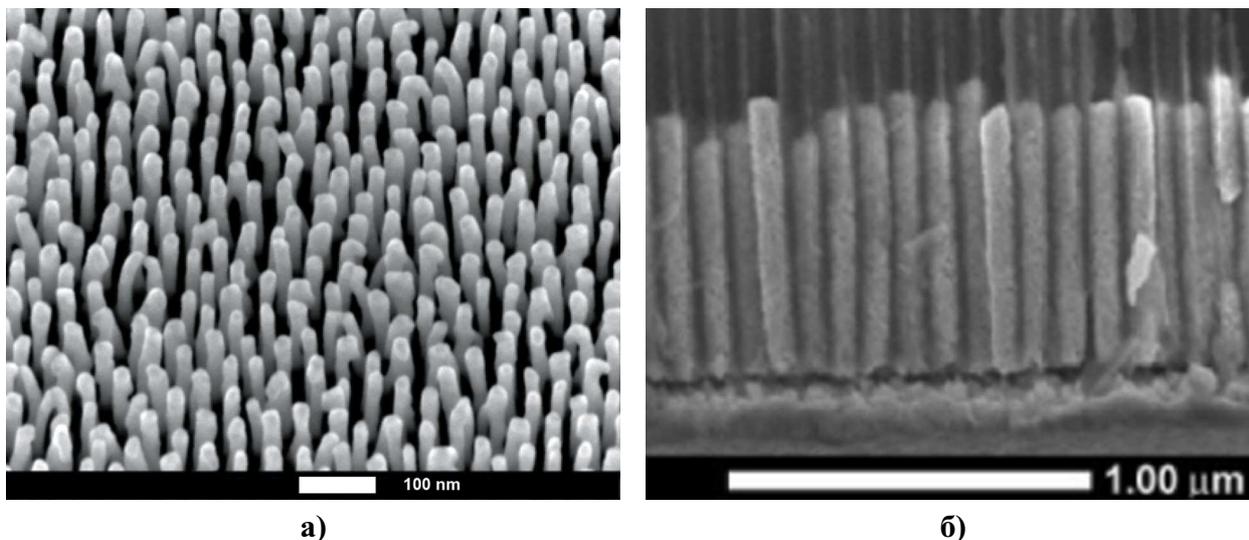


Рис. 9. а) СЭМ фотография поверхности свободностоящего массива нанопроводов из золота полученного путем удаления нанопористой матрицы АОА, где поры были заполнены золотом [108]. б) СЭМ фотография скола нанопористой матрицы АОА заполненной золотом [54].

Автором статьи [78] был осуществлён комплекс экспериментов по получению в каналах АОА нанопроводов *Ni*, *Co*, *Cu*, *Pt* электроосаждением. АОА синтезировался двухстадийным анодированием в 0,3 М $(COOH)_2$. Составы электролитов и потенциалы осаждения представлены в табл. 2. Время электроосаждения изменялось в интервале от 15 минут до нескольких часов.

При электроосаждении металлов в порах АОА в качестве электролитов используется комбинация H_3BO_3 с водными растворами нитратов [23], сульфатов [128, 130, 131],

ТАБЛИЦА 2. Условия электроосаждения в нанопористых плёнках АОА, приведённые в работе [78].

Осаждаемый металл	Состав электролита	Потенциал осаждения, В
<i>Ni</i>	0,6 М $NiSO_4$ + 0,1 М $NiCl_2$ + 0,3 М H_3BO_3	-0,8
<i>Co</i>	0,3 М $CoSO_4$ + 0,3 М H_3BO_3	-0,9
<i>Ni/Cu</i>	0,005 М $CuSO_4$ + 0,5 М $NiSO_4$ + 0,6 М H_3BO_3	-1,0 (<i>Ni</i>)
<i>Pt</i>	0,01 М $NaPtCl_6$ + 0,02 М HCl	0,1

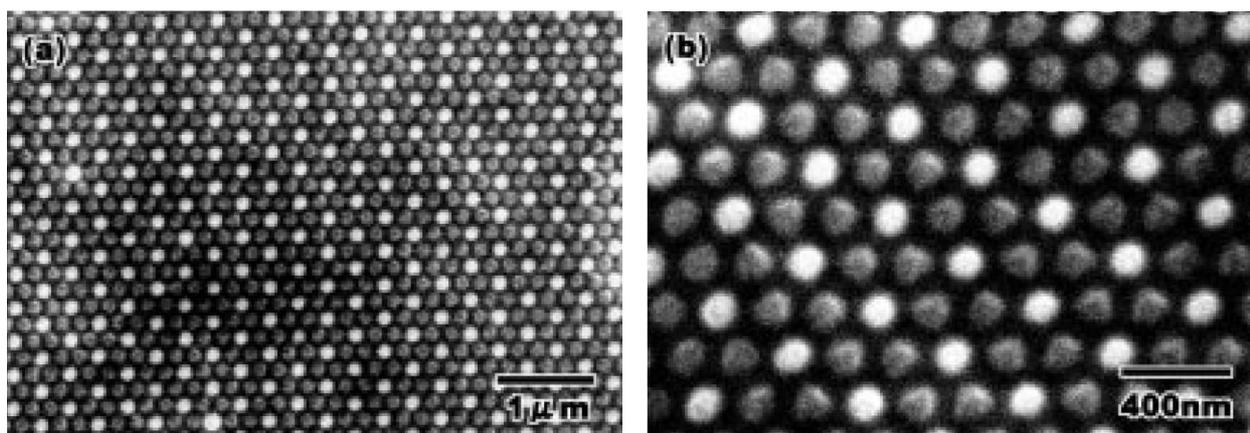


Рис. 10. СЭМ фотография мозаичного нанокompозита состоящего из нанопроводов никеля и золота заключенных в матрице АОА (а — малое увеличение, б — большое увеличение). Светлые области — золото, серые — никель, темные — матрица АОА [58].

цианидов [115] и комплексных соединений [120,129], содержащих ионы требуемых металлов.

Время осаждения в основном не превышает нескольких часов. Очевидно, что длина получаемых стержней растёт с увеличением времени осаждения, однако, предел длины структур ограничен используемой матрицей АОА. В итоге получают массивы металлических нанопроводов с диаметрами от 8 до 500 нм заключённых в матрицу АОА.

В работе [120] авторы столкнулись с проблемой получения однородных по диаметру нанопроводов *Au* из-за того что синтезированные нанопровода на концах имели дендритную структуру. Для решения этой проблемы было выполнено предварительное осаждение *Cu* для образования нанопроводов небольшой длины, которые впоследствии были удалены селективным травлением в азотной кислоте.

Помимо получения массивов нанопроводов из одного металла оказывается возможным создание регулярной мозаичной структуры из нанопроводов различных металлов (см. рис. 10) [58].

Для этого использовалась технология получения АОА с предварительным индентированием алюминиевой пластины матрицей из *SiC*. В этом случае по завершении процесса анодирования толщина барьерного слоя оксида алюминия отличалась в зависимости от того формировалась ли данная пора на индентированном участке или нет. С открытой (внешней) стороны плёнки напылялся проводящий контакт и производилось электрохимическое осаждение золота из раствора тетрахлороаурата (III) водорода ($H[AuCl_4]$). Затем другая

сторона (содержащая барьерный слой) подвергалась травлению в H_3PO_4 . Из-за упомянутой разницы в толщинах барьерный слой пор на неиндентированных участках растворялся быстрее, открывая внутренний канал. Затем аналогичным электрохимическим осаждением в открытых порах формировались нанопровода золота. После завершения данной стадии, поверхность покрывалась диэлектриком и подвергалась второму травлению в H_3PO_4 . Таким образом открывались поры, находившиеся на индентированных участках, а золото оставалось защищённым от осаждения на нём никеля. Новые разблокированные каналы заполнялись никелем по аналогичной методике с использованием соответствующего электролита.

В работе [16] применялся метод заполнения пор АОА конденсацией из газовой фазы с целью получения сенсора локального плазмонного резонанса. В качестве материала напыления использовалось золото. Было отмечено, что при конденсации металла в поры АОА наблюдалось как заполнение пор, так и образование сетки на поверхности АОА толщиной около 30 нм. К сожалению, существуют определённые сложности, связанные с тем, чтобы добиться полного заполнения каналов АОА металлом. Степень заполнения в некоторых случаях составляет 75% и менее. Однако, по данным работы [121], методом импульсного электроосаждения возможно добиться 100% заполнения пор.

Существуют также некоторые вариации методов получения металлических объектов в порах АОА. В работе [13] был успешно осуществлён синтез металлических нанопроводов. На первой стадии предлагается нанесение на поверхность АОА наночастиц серебра. Для этого плёнка АОА пропитывается раствором $SnCl_2$, высушивается и опускается в раствор $AgNO_3$. В результате окислительно-восстановительной реакции между ионами олова и серебра на всей поверхности АОА образуются частицы металлического серебра размером около 11 нм. Затем на одну сторону АОА напыляется слой золота, служащий проводящим контактом. Нанотрубки золота образуются при электрохимическом осаждении раствора на композитном электроде. Наночастицы серебра играют роль катализаторов роста слоя металла вдоль стенки поры оксида алюминия. Авторами показана возможность создания как чистых Au -трубок, так и трубок сложного состава ($Au - Ni$) с чередующимися слоями.

Использование метода электрохимического осаждения металлов в нанопористые плёнки АОА позволяет создавать массивы нанопроводов, как заключённых в матрицу АОА, так и свободно стоящих. Параметры этих нанопроводов (такие как диаметр, длина, материал) можно варьировать в широких пределах, что позволяет создавать гиперболические среды с соответствующим широким спектром электромагнитных свойств для различных применений.

4. Заключение

В данном обзоре рассмотрены принципы синтеза гиперболических метаматериалов электрохимическими методами, основанными на использовании анодированного оксида алюминия, проанализировано влияние параметров анодирования алюминия на свойства получаемой матрицы АОА и детально разобраны методы электрохимического заполнения матриц АОА различными металлами.

Гиперболические материалы являются наиболее перспективными оптическими метаматериалами. В скором времени они могут найти широкое практическое применение современной технике и медицине в качестве основных функциональных частей биосенсоров, оптических чипов, солнечных и термоэлектрических батарей, а также маскирующих покрытий. Теоретическое изучение гиперболических метаматериалов имеет долгую историю, но только сейчас признано, что у такого класса метаматериалов есть все шансы сыграть ведущую роль для практических приложений, ввиду того, что использование отработанной

электрохимической технологии синтеза таких материалов даёт возможность производить их в промышленных масштабах. Сейчас достигнут значительный прогресс в понимании свойств гиперболических сред. Более того, некоторые необычные эффекты в этих средах были подтверждены или обнаружены экспериментально в терагерцовом и оптическом диапазонах частот. Мы надеемся, что настоящий обзор поможет в преодолении разрыва между зарубежной и российской научной периодикой и будет стимулировать дальнейшие работы по созданию гиперболических метаматериалов и их применению.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (договор № 11.G34.31.0020 от 28 ноября 2010 г.). Авторы выражают благодарность коллективу кафедры микро- и наноэлектроники СПбГЭТУ за плодотворные обсуждения. Отдельная благодарность с.н.с. В. П. Евтихиеву (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН) за критические замечания.

Литература

- [1] Evtikhiev V. P., Tokranov V. E., Kryzhanovski A. K. et al. Growth of InAs quantum dots on vicinal relax GaAs(001) surfaces misoriented in the [010] direction // *Semiconductors*. — 1998. — V. 32, No. 7. — P. 765–769.
- [2] Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites // *American chemistry society*. — 1993. — V. 115. — P. 8706–8715.
- [3] Murray C.B., Kagan C.R., Bawendi M.G. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies // *Annual review of materials science*. — 2000. — V. 30. — P. 545–610.
- [4] Yu W.W., Peng X. Formation of high-quality CdS and other II-VI semiconductor nanocrystals in noncoordinating solvents: tunable reactivity of monomers // *Angewandte chemie*. — 2002. — V. 41. — P. 2368–2371.
- [5] Walling M.A., Novak J.A., Shepard J.R.E. Quantum dots for live cell and in vivo imaging // *International journal of molecular sciences*. — 2009. — V. 10. — P. 441–491.
- [6] Rao C.N.R., Vivekchanda S.R.C., Govindaraja A. Inorganic nanowires // *Comprehensive nanoscience and technology*. — 2010. — V. 1. — P. 289–314.
- [7] Ивановский А.Л. Неуглеродные нанотрубки: синтез и моделирование // *Успехи химии*. — 2002. — Т. 71, № 3. — С. 203–224.
- [8] Захарова Г.С. Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов d-металлов: синтез и моделирование // *Успехи химии*. — 2005. — Т. 74, № 7. — С. 651–685.
- [9] Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. — М.: Университетская книга, 2006.
- [10] Сухно И.В., Бузько В.Ю. Углеродные нанотрубки. — Красноярск, 2008.
- [11] Tang J., Redl F., Zhu Y. et al. An organometallic synthesis of TiO₂ nanoparticles // *Nano letters*. — 2005. — V. 5. — P. 543–548.
- [12] Масалов В.М., Сухинина Н.С., Емельченко Г.А. Коллоидные частицы диоксида кремния для формирования опалоподобных структур // *Физика твердого тела*. — 2011. — Т. 53, № 6. — С. 1072–1076.
- [13] Буюкова С.П. Получение и структура пористой керамики из нанокристаллического диоксида циркония // *Неорганические материалы*. — 2004. — Т. 10, № 7. — С. 869–872.
- [14] Sheng Q., Yuan Sh., Zhang J., Chen F. Synthesis of mesoporous titania with high photocatalytic activity by nanocrystalline particle assembly // *Microporous and mesoporous materials*. — 2006. — V. 87(3). — P. 177–184.
- [15] Birner A. Application of nanoporous alumina surfaces as substrates for pore suspended lipid membranes. 2003: Berlin. p. 1-3. — Berlin, 2003.
- [16] Tomaru Y., Tani T., Hotta Y. et al. LPR sensor made by using ordered porous alumina // *Fujifilm research & development*. — 2008. — V. 53. — P. 1.
- [17] Петухов Д.И. Газоселективные мембраны и мембранные катализаторы на основе пленок пористого оксида алюминия // *Всероссийская конференция по наноматериалам (НАНО 2009)*, Екатеринбург, 2009.
- [18] Врублевский И., Чернякова Е., Видеков В. Получение тонких мембран на основе анодного оксида алюминия для пленочных газовых сенсоров // *XIX ННТК «АДП-2010»*, 2010.

- [19] Patermarakis G., Pavlidou C. Catalysis over porous anodic alumina catalysts // *Journal of catalysis*. — 1994. — V. 147(1). — P. 140–155.
- [20] Sadykov V., Parmon V., Tikhov S. Design of some oxide/metal composite supports and catalysts // *Composite interfaces*. — 2009. — V. 16. — P. 457–476.
- [21] Guo Y., Zhou L., Kameyama H. Thermal and hydrothermal stability of a metal monolithic anodic alumina support for steam reforming of methane // *Chemical engineering journal*. — 2011. — V. 168. — P. 341–345.
- [22] Noginov M. A., Barnakov Yu. A., Li H. et al. Silver-filled alumina membrane: metamaterial with hyperbolic dispersion and near-zero singularity // *Photonic metamaterials and plasmonics*. — 2010.
- [23] Barnakov Y. A., Kiriya N., Black P. et al. Toward curvilinear metamaterials based on silver-filled alumina templates // *Optical materials express*. — 2011. — V. 1(6). — P. 1061–1064.
- [24] Веселаго В.Г. Электродинамика веществ с одновременно отрицательными значениями эpsilon и nu // *Успехи физических наук*. — 1967. — Т. 7. — С. 517.
- [25] Pendry J. B. Negative refraction makes a perfect lens // *Physical review letters*. — 2000. — Oct. — V. 85. — P. 3966–3969.
- [26] Shelby R. A., Smith D. R., Schultz S. Experimental verification of a negative index of refraction // *Science*. — 2001. — V. 292, No. 5514. — P. 77–79.
- [27] Cai W., Shalaev V. *Optical metamaterials: fundamentals and applications*. — Springer, 2010.
- [28] Caloz C., Itoh T. *Electromagnetic metamaterials transmission line theory and microwave applications*. — Berlin : Wiley-Interscience, 2005.
- [29] Engheta N., Ziolkowski R. *Electromagnetic metamaterials: physics and engineering explorations*. — IEEE Press, Piscataway, NJ, 2006.
- [30] Eleftheriades G. V., Balmain K. G. *Negative refraction metamaterials: fundamental principles and applications*. — Weinheim : Wiley-VCH, 2005.
- [31] Capolino F. *Metamaterials handbook. Vol. 1: theory and phenomena of metamaterials*. — CRC Press, Boca Raton, CA, 2009.
- [32] Anantha Ramakrishna S., Pendry J. B. Removal of absorption and increase in resolution in a near-field lens via optical gain // *Physical review B*. — 2003. — V. 67. — P. 201101.
- [33] Belov P. A., Hao Y. Subwavelength imaging at optical frequencies using a transmission device formed by a periodic layered metal-dielectric structure operating in the canalization regime // *Physical review B*. — 2006. — V. 73. — P. 113110.
- [34] Li X., He S., Jin Y. Subwavelength focusing with a multilayered Fabry-Perot structure at optical frequencies // *Physical review B*. — 2007. — V. 75. — P. 045103.
- [35] Podolskiy V. A., Narimanov E. E. Strongly anisotropic waveguide as a nonmagnetic left-handed system // *Physical review B*. — 2005. — V. 71. — P. 201101.
- [36] Salandrino A., Engheta N. Far-field subdiffraction optical microscopy using metamaterial crystals: Theory and simulations // *Physical review B*. — 2006. — V. 74. — P. 075103.
- [37] Liu Z., Lee H., Xiong Y. et al. Optical hyperlens magnifying sub-diffraction-limited objects // *Science*. — 2007. — V. 315. — P. 1686.
- [38] Xiong Y., Liu Z., Zhang X. Projecting deep-subwavelength patterns from diffraction-limited masks using metal-dielectric multilayers // *Applied physics letters*. — 2008. — V. 93, No. 11. — P. 111116.
- [39] Kildishev A.V., Cai W., Chettiar U.K., Shalaev V.M. Transformation optics: approaching broadband electromagnetic cloaking // *New journal of physics*. — 2008. — V. 10. — P. 115029.
- [40] Zhang S., Fan W., Panoiu N. C. et al. Experimental demonstration of near-infrared negative-index metamaterials // *Physical review letters*. — 2005. — Sep. — V. 95. — P. 137404.
- [41] Dolling G., Enkrich C., Wegener M. et al. Simultaneous negative phase and group velocity of light in a metamaterial // *Science*. — 2006. — V. 312, No. 5775. — P. 892–894.
- [42] Valentine J., Zhang Sh., Zentgraf Th. et al. Three-dimensional optical metamaterial with a negative refractive index // *Nature*. — 2008. — V. 455, No. 7211. — P. 376–U32.
- [43] Xiao S., Drachev V. P., Kildishev A. V. et al. Loss-free and active optical negative-index metamaterials // *Nature*. — 2010. — V. 466. — P. 735–738.
- [44] Yao J., Liu Zh., Liu Yo. et al. Optical negative refraction in bulk metamaterials of nanowires // *Science*. — 2008. — V. 321. — P. 930.
- [45] Cullis A. G., Canham L. T., Calcott P. D. J. The structural and luminescence properties of porous silicon // *Journal of applied physics*. — 1997. — V. 82, No. 3. — P. 909–965.
- [46] Foell H., Langa S., Carstensen J. et al. Pores in III-V semiconductors // *Advanced materials*. — 2003. — V. 15, No. 3. — P. 183.

- [47] Christophersen M., Langa S., Carstensen J. et al. A comparison of pores in silicon and pores in III-V compound materials // 3rd International Conference on Porous Semiconductors: Science and Technology (PSSST 2002), Tenerife, Spain, Mar 10-15, 2002. In: *Physica status solidi A-applied research*. — 2003. — May. — V. 197, No. 1. — P. 197–203.
- [48] Ulin V. P., Konnikov S. G. Electrochemical pore formation mechanism in III-V crystals - (Part I) // *Semiconductors*. — 2007. — V. 41, No. 7. — P. 832–844.
- [49] Foell H., Leisner M., Cojocar A., Carstensen J. Macroporous semiconductors // *Materials*. — 2010. — V. 3, No. 5. — P. 3006–3076.
- [50] Atrashchenko A. V., Katz V. N., Ulin V. P. et al. Fabrication and optical properties of porous InP structures // *Physica E: Low-dimensional systems and nanostructures*. — 2012. — V. 44, No. 7-8. — P. 1324–1328. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2012.02.012>
- [51] Adomavichius R., Adamonis J., Bichiunas A. et al. Terahertz pulse emission from nanostructured (311) surfaces of GaAs // *Journal of infrared, millimeter and terahertz waves*. — 2012. — V. 33, No. 6. — P. 599–604. URL: <http://dx.doi.org/10.1007/s10762-012-9891-0>
- [52] Sulka G. D. Nanostructured materials in electrochemistry // *Nanostructured Materials in Electrochemistry* / Ed. by Ali Eftekhari. — Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. — P. 1–116.
- [53] Jain A., Rogojevic S., Ponoth S. et al. Porous silica materials as low-k dielectrics for electronic and optical interconnects // *Proceedings of the 28th International Conference on Metallurgic Coatings and Thin Films*. In: *Thin solid films*. — 2001. — V. 398-399 — P. 513–522.
- [54] Moon J.-M., Wei A. Uniform gold nanorod arrays from polyethylenimine-coated alumina templates // *Journal of physical chemistry B*. — 2005. — V. 109, No. 49. — P. 23336–23341.
- [55] Dou R., Derby B. The strength of gold nanowire forests // *Scripta materialia*. — 2008. — V. 59, No. 2. — P. 151 – 154.
- [56] Li F., Wiley J. B. Preparation of free-standing metal wire arrays by in situ assembly // *Journal of magnetism and magnetic materials*. — 2008. — V. 18. — P. 3977–3980.
- [57] Keller F., Hunter M. S., Robinson D. L. Structural features of oxide coatings on aluminium // *Journal of the electrochemical society*. — 1953. — V. 100. — P. 411–419.
- [58] Masuda H., Abe A., Nakao M. et al. Ordered mosaic nanocomposites in anodic porous alumina // *Advanced materials*. — 2003. — V. 15, No. 2. — P. 161–164.
- [59] Asoh H., Nishio K., Nakao M. et al. Conditions for fabrication of ideally ordered anodic porous alumina using pretextured Al // *Journal of the electrochemical society*. — 2001. — V. 148, No. 4. — P. B152–B156.
- [60] Alam K.M., Singh A.P., Bodepudi S.C., Pramanik S. Fabrication of hexagonally ordered nanopores in anodic alumina: An alternative pretreatment // *Surface science*. — 2011. — V. 605, No. 3-4. — P. 441 – 449.
- [61] Ng C. K. Y., Ngan A. H. W. Precise control of nanohoneycomb ordering over anodic aluminum oxide of square centimeter areas // *Chemistry of materials*. — 2011. — V. 23, No. 23. — P. 5264–5268.
- [62] Hudson L. K., Misra C., Perrotta A. J. et al. *Aluminum oxide*. — Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [63] Evans P., Hendren W. R., Atkinson R. et al. Growth and properties of gold and nickel nanorods in thin film alumina // *Nanotechnology*. — 2006. — V. 17, No. 23. — P. 5746.
- [64] Zaraska L., Sulka G. D., Jaskula M. Porous anodic alumina membranes formed by anodization of AA1050 alloy as templates for fabrication of metallic nanowire arrays // *Surface and coatings technology*. — 2010. — V. 205, No. 7. — P. 2432 – 2437.
- [65] Riveros G., Green S., Cortes A. et al. Silver nanowire arrays electrochemically grown into nanoporous anodic alumina templates // *Nanotechnology*. — 2006. — V. 17, No. 2. — P. 561.
- [66] Yao J., Wang Y., Tsai K.-T. et al. Design, fabrication and characterization of indefinite metamaterials of nanowires // *Philosophical transactions of the royal society A: mathematical, physical and engineering sciences*. — 2011. — V. 369, No. 1950. — P. 3434–3446.
- [67] Akapiev G.N., Dmitriev S.N., Erler B. et al. Ion track membranes providing heat pipe surfaces with capillary structures // *Nuclear instruments and methods in physics research section B: beam interactions with materials and atoms*. — 2003. — V. 208. — P. 133–136.
- [68] Darques M., De la Torre Medina J., Piroux L. et al. Microwave circulator based on ferromagnetic nanowires in an alumina template // *Nanotechnology*. — 2010. — V. 21, No. 14. — P. 145208.
- [69] Prida V.M., Pirota K.R., Navas D. et al. Self-organized magnetic nanowire arrays based on alumina and titania templates // *Journal of nanoscience and nanotechnology*. — 2007. — V. 7, No. 1. — P. 272–285.

- [70] Carignan L.-P., Yelon A., Menard D., Caloz C. Ferromagnetic nanowire metamaterials: theory and applications // *IEEE Transactions on microwave theory and techniques*. — 2011. — V. 59, No. 10. — P. 2568–2586.
- [71] Granitzer P., Rumpf K. Porous silicon-a versatile host material // *Materials*. — 2010. — V. 3, No. 2. — P. 943–998.
- [72] Rusetskii M. S., Kazyuchits N. M., Baev V. G. et al. Magnetic anisotropy of nickel nanowire array in porous silicon // *Technical physics letters*. — 2011. — May. — V. 37, No. 5. — P. 391–393.
- [73] Fabrication // URL: <http://www.avcorp.com/section.asp?catid=152&subid=165&pageid=185>
- [74] Kartopu G., Yalchin O. Electrodeposited nanowires and their applications // *Electrodeposited Nanowires and Their Applications* / Ed. by N. Lupu. — Intech, Olajnica 19/2, 32000 Vukovar, Croatia, 2010. — P. 113–140.
- [75] Яковлева Н.М. Особенности строения и механизм формирования анодных оксидов алюминия. — Карельский государственный педагогический университет, Петрозаводский государственный университет: Петрозаводск, 2003.
- [76] Вихарев А.В., Вихарев А.А. Особенности строения и механизм формирования анодных оксидов алюминия // *Ползуновский вестник*. — 2010. — V. 3. — P. 204–208.
- [77] Грилихес С.Я. Оксидные и фосфатные покрытия металлов. — Машиностроение, 1978.
- [78] Напольский К.С. Электрохимическое формирование пространственно-упорядоченных металлических наноструктур в пористых матрицах. — МГК им. М.В. Ломоносова: Москва, 2009.
- [79] Практикум по прикладной электрохимии / В.Н.Варыпаев, В.Н. Кудрявцев (ред.). — Л.: Химия, 1990.
- [80] Mombello D., Pira N.L., Belforte L. et al. Porous anodic alumina for the adsorption of volatile organic compounds // *Sensors and actuators B: chemical*. — 2009. — V. 137(1). — P. 76–82.
- [81] Wang H., Hongzhan Y., Wang H. Analysis and self-lubricating treatment of porous anodic alumina film formed in a compound solution // *Applied surface science*. — 2005. — V. 252(5). — P. 1662–1667.
- [82] Coz F.L., Arurault L., Datas L. Chemical analysis of a single basic cell of porous anodic aluminium oxide templates // *Materials characterization*. — 2010. — V. 61. — P. 283–288.
- [83] Yang Y., Gao Q. Influence of sulfosalicylic acid in the electrolyte on the optical properties of porous anodic alumina membranes // *Physics letters A*. — 2004. — V. 333. — P. 328–333.
- [84] Напольский К.С., Елисеев А.А., Лукашин А.В. Двумерные пространственно-упорядоченные системы Al₂O₃: Исследование методом малоуглового рассеяния нейтронов // *Письма в ЖЭТФ*. — 2007. — Т. 85(9). — С. 549–554.
- [85] Jaafar M., Navas D., Hernandez-Velez M. et al. Nanoporous alumina membrane prepared by nanoindentation and anodic oxidation // *Surface science*. — 2009. — V. 603. — P. 3155–3159.
- [86] Напольский К. С. In-situ изучение процесса самоорганизации пористой структуры анодного оксида алюминия. — МГУ им. М.В. Ломоносова кафедра неорганической химии, Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН, г. Гатчина, Debye Institute for Nanomaterials, University of Utrecht, The Netherland, 2009.
- [87] Wernick S., Pinner R. The surface treatment and finishing of aluminum and its alloys / Ed. by P.G. Sheasby. — Finishing Publication Ltd, 1987.
- [88] Patermarakis G., Moussoutzanis K., Nikolopoulos N. Investigation of the incorporation of electrolyte anions in porous anodic Al₂O₃ films by employing a suitable probe catalytic reaction // *Journal of solid state electrochemistry*. — 1999. — V. 3. — P. 193–204.
- [89] Мошников В.А., Соколова Е.Н., Спивак Ю.М. Формирование и анализ структур на основе пористого оксида алюминия // *Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ»*. — 2011. — Т. 2. — С. 13–19.
- [90] O'Sullivan J.P., Wood G.C. The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminum // *Proceedings of the royal society A: mathematical, physical and engineering sciences*. — 1970. — V. 317. — P. 511–543.
- [91] Parkhutik V.P., Shershulsky V.I. Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminum // *Journal of physics D: Applied physics*. — 1992. — V. 25. — P. 1258–1263.
- [92] Ebihara K., Takahashi H., Nagayama M. Structure and density of anodic oxide films formed on aluminum in oxalic acid solutions // *Journal of the metal finishing society of Japan*. — 1983. — V. 34. — P. 548–553.
- [93] Гаврилов С.А. Электрохимические процессы в технологии микро- и нано- электроники / Ed. by С.А. Гаврилов, А.Н. Белов. — Высшее образование, Москва, 2009. — С. 257.
- [94] Афанасьев А. В., Ильин В. А., Мошников В. А. et al. Синтез нано- и микропористых структур электрохимическими методами // *Биотехносфера*. — 2011. — Т. 1-2. — С. 39–45.
- [95] Sulka G.D., Parkola K.G. Anodising potential influence on well-ordered nanostructures formed by anodisation of aluminium in sulphuric acid // *Electrochimica acta*. — 2007. — V. 52. — P. 1880–1888.

- [96] Hwang S.-K., Jeong S.-H., Hwang H.-Y. et al. Fabrication of highly ordered pore array in anodic aluminum oxide // *Korean journal of chemical engineering*. — 2002. — V. 19. — P. 467–473.
- [97] Головань А.Л., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. Оптические свойства нанокмозитов на основе пористых систем // *Успехи физических наук*. — 2007. — Т. 177. — С. 619–638.
- [98] Garcia-Vergara S.J., Thompson G.E., Habazaki H. A flow model of porous anodic film growth on aluminium // *Electrochimica acta*. — 2006. — V. 52. — P. 681–687.
- [99] Peng C. Y., Liu C. Y., Liu N. W. et al. Ideally ordered 10 nm channel arrays grown by anodization of focused-ion-beam patterned aluminum // *Journal of vacuum science & technology B: microelectronics and nanometer structures*. — 2005. — V. 23, No. 2. — P. 559–562.
- [100] Robinson A. P., Burnell G., Hu M., MacManus-Driscoll J. L. Controlled, perfect ordering in ultrathin anodic aluminum oxide templates on silicon // *Applied physics letters*. — 2007. — V. 91, No. 14. — P. 143123.
- [101] Liu N. W., Datta A., Liu C. Y., Wang Y. L. High-speed focused-ion-beam patterning for guiding the growth of anodic alumina nanochannel arrays // *Applied physics letters*. — 2003. — V. 82, No. 8. — P. 1281–1283.
- [102] Zhijun S., Hong Koo K. Growth of ordered, single-domain, alumina nanopore arrays with holographically patterned aluminum films // *Applied physics letters*. — 2002. — V. 81, No. 18. — P. 3458–3460.
- [103] Krishnan R., Thompson C. V. Monodomain high-aspect-ratio 2D and 3D ordered porous alumina structures with independently controlled pore spacing and diameter // *Advanced materials*. — 2007. — V. 19, No. 7. — P. 988–992.
- [104] Kim B., Park S., McCarthy T. J., Russell T. P. Fabrication of ordered anodic aluminum oxide using a solvent-induced array of block-copolymer micelles // *Small*. — 2007. — V. 3, No. 11. — P. 1869–1872.
- [105] Fournier-Bidoz S., Kitaev V., Routkevitch D. et al. Highly ordered nanosphere imprinted nanochannel alumina (NINA) // *Advanced materials*. — 2004. — V. 16, No. 23-24. — P. 2193–2196.
- [106] Masuda H., Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina // *Science*. — 1995. — V. 268, No. 5216. — P. 1466–1468.
- [107] Wurtz G. A., Dickson W., O'Connor D. et al. Guided plasmonic modes in nanorod assemblies: strong electromagnetic coupling regime // *Optics express*. — 2008. — V. 16. — P. 7460–7465.
- [108] Wurtz G. A., Pollard R., Hendren W. et al. Designed ultrafast optical nonlinearity in a plasmonic nanorod metamaterial enhanced by nonlocality // *Nature nanotechnology*. — 2011. — V. 6. — P. 107–111.
- [109] Zahariev A., Kanazirski A., Girginov A. Anodic alumina films formed in sulfamic acid solution // *Inorganica chimica acta*. — 2008. — V. 361. — P. 1789–1792.
- [110] Паркун В.М., Врублевский И.А., Игнашев Е.П. Исследование объемного роста пленок пористого оксида алюминия // *Доклады БГУИР*. — 2003. — С. 66–72.
- [111] Lee W., Scholz R., Nielsch K., Gesele U. A template-based electrochemical method for the synthesis of multisegmented metallic nanotubes // *Angewandte chemie*. — 2005. — V. 117(37). — P. 6204–6208.
- [112] Losic D., Losic D. Jr. Preparation of porous anodic alumina with periodically perforated pores // *Langmuir*. — 2009. — V. 25(10). — P. 5426–5431.
- [113] Lee J., Nigo S., Nakano Y. et al. Structural analysis of anodic porous alumina used for resistive random access memory // *Science and technology of advanced materials*. — 2010. — V. 11. — P. 1–4.
- [114] Williams P.F. Electrochemical self-assembly of porous alumina templates // *AIChE Journal*. — 2005. — V. 51. — P. 649–655.
- [115] Choi J., Sauer G., Nielsch K. et al. Hexagonally arranged monodisperse silver nanowires with adjustable diameter and high aspect ratio // *Chemistry of materials*. — 2003. — V. 15. — P. 776–779.
- [116] Сенатская И. Магнитная жидкость // *Наука и жизнь*. — 2002. — Т. 11. — С. 36–41.
- [117] Schenenberger C., van der Zande B. M. I., Fokkink L. G. J. et al. Template synthesis of nanowires in porous polycarbonate membranes: Electrochemistry and morphology // *Journal of physical chemistry B*. — 1997. — Jul 10. — V. 101, No. 28. — P. 5497–5505.
- [118] Yin A. J., Li J., Jian W. et al. Fabrication of highly ordered metallic nanowire arrays by electrodeposition // *Applied physics letters*. — 2001. — V. 79, No. 7. — P. 1039–1041.
- [119] Metzger R. M., Konovalov V. V., Sun M. et al. Magnetic nanowires in hexagonally ordered pores of alumina // 10th Annual Magnetic Recording Conference on Magnetic Recording Media (TMRC'99), University of California, San Diego, California, Aug 09-11, 1999. In: *IEEE Transactions on magnetics*. — 2000. — V. 36, No. 1, Part 1. — P. 30–35.
- [120] Wang Z., Brust M. Fabrication of nanostructure via self-assembly of nanowires within the AAO template // *Nanoscale research letters*. — 2007. — V. 2. — P. 34–39.

- [121] Sharma G., Pishko M.V., Grimes C.A. Fabrication of metallic nanowire arrays by electrodeposition into nanoporous alumina membranes: effect of barrier layer // *Journal of materials science*. — 2007. — V. 42. — P. 4738–4744.
- [122] Belov A., Gavrilov S., Shevyakov V., Redichev E. Pulsed electrodeposition of metals into porous anodic alumina // *Applied physics A: materials science & processing*. — 2011. — V. 102. — P. 219–223.
- [123] Nielsch K., Muller F., Li A.-P., Gosele U. Uniform nickel deposition into ordered alumina pores by pulsed electrodeposition // *Advanced materials*. — 2000. — V. 12, No. 8. — P. 582–586.
- [124] Crouse M. M., Miller A. E., Crouse D. T., Ikram A. A. Nanoporous alumina template with in-situ barrier oxide removal, synthesized from a multilayer thin film precursor // *Journal of the electrochemical society*. — 2005. — V. 152, No. 10. — P. D167–D172.
- [125] Foong T. R. B., Sellinger A., Hu X. Origin of the bottlenecks in preparing anodized aluminum oxide (AAO) templates on ITO glass // *ACS Nano*. — 2008. — V. 2. — P. 2250–2256.
- [126] Mallet J., Yu-Zhang K., Matefi-Tempfli S. et al. Electrodeposited L10 CoPt1-x nanowires // *Journal of physics D: applied physics*. — 2005. — V. 38, No. 6. — P. 909.
- [127] Matefi-Tempfli S., Matefi-Tempfli M., Piraux L. Fabrication of nanowires and nanostructures: combining template synthesis with patterning methods // *Applied physics A: materials science & processing*. — 2009. — V. 96, No. 3. — P. 603–608.
- [128] Li X., Wang Y., Song G. et al. Synthesis and growth mechanism of Ni nanotubes and nanowires // *Nanoscale research letters*. — 2009. — V. 4. — P. 1015–1020.
- [129] Liu L., Lee W., Huang Z. et al. Fabrication and characterization of flow-through nanoporous gold nanowires/AAO composite membranes // *Nanotechnology*. — 2008. — V. 19(33). — P. 335604.
- [130] Huang X., Li L., Luo X. Zhu X., Li G. Orientation-controlled synthesis and ferromagnetism of single crystalline Co nanowire arrays // *Journal of physical chemistry C*. — 2008. — V. 112. — P. 1468–1472.
- [131] Pang Y.T., Meng G.W., Zhang Y. et al. Copper nanowire arrays for infrared polarizer // *Applied physics A: materials science & processing*. — 2003. — V. 76. — P. 533–536.
- [132] Kartopu G., Habouti S., Es-Souni M. Synthesis of palladium nanowire arrays with controlled diameter and length // *Materials chemistry and physics*. — 2008. — V. 107. — P. 226–230.

ОДНОЧАСТИЧНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ДЛЯ АДСОРБЕНТОВ СО СФЕРИЧЕСКОЙ И ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ

В. В. Зубков, И. В. Гринев, В. М. Самсонов

Тверской государственной университет, Тверь, Россия

zvvector@mail.ru

Получены одночастичные потенциалы для различных адсорбентов со сферической и цилиндрической геометрией. Проведен сравнительный анализ полученных потенциалов, отмечены основные ограничения, связанные с использованием предложенных модельных потенциалов.

Ключевые слова: адсорбционный потенциал, адсорбция, наноструктура.

1. Введение

Теория межмолекулярных сил развивается на протяжении последних 60-ти лет, причём основное внимание уделялось и уделяется исследованию взаимодействия между макроскопическими телами, например сферами, цилиндрами и объектами иной формы [1-3]. При этом можно выделить два основных подхода к проблеме: 1) микроскопический, который исходит из использования потенциала межатомного или межмолекулярного взаимодействия; 2) макроскопический, который не учитывает дискретную структуру вещества. Первый из указанных подходов восходит к Гамакеру [4], получившему, в частности, потенциал притяжения между двумя сферическими макроскопическими частицами. Используя выражение для потенциала ван-дер-ваальсова взаимодействия [3] и ограничиваясь при этом приближением парных взаимодействий, путем интегрирования можно получить потенциал взаимодействия отдельного атома и поверхности произвольной формы. Таким образом были получены выражения для потенциалов ван-дер-ваальсова взаимодействия атома и макроскопических тел со сферической, цилиндрической и плоской поверхностями, выраженные через так называемую константу Гамакера. Следует, однако, отметить, что полученные потенциалы отвечали лишь только притяжению [1-3]. Авторам известна только одна работа [5], в которой для описания взаимодействия двух макроскопических сферических частиц помимо сил притяжения были учтены силы отталкивания.

Общая теория ван-дер-ваальсова притяжения макроскопических тел была предложена в работах Лифшица и Дзялошинского [6,7]. В этом подходе, который позже получил известность как теория ДЛФО, не учитывается атомистическая структура, а силы между макроскопическими объектами выражены через такие интенсивные величины, как диэлектрические постоянные и показатели преломления. Во многих отношениях это более адекватная теория, поскольку она учитывает неаддитивность ван-дер-ваальсова притяжения и эффекты запаздывания, приводящие к немонотонной зависимости сил притяжения от расстояния между телами.

Однако, при применении ряда теоретических методов, например метода функционала плотности [8], а также методов компьютерного моделирования необходимо знать выражение для потенциала отдельного атома в поле макроскопического тела, тонкой пленки или иного надмолекулярного объекта. Выражение для такого одночастичного потенциала (точнее только для той его части, которая связана с ван-дер-ваальсовым притяжением) в

принципе можно рассчитать в рамках ДЛФО [9]. Тем не менее, полученный таким образом потенциал неудобен для практического применения, например в рамках метода функционала плотности, как минимум, по двум причинам. Во-первых, для многих важных с практической точки зрения геометрий в рамках теории ДЛФО не удаётся получить аналитическое выражение для потенциала взаимодействия для произвольного расстояния между поверхностью и частицей. Во-вторых, такие одночастичные потенциалы не содержат параметры парных межмолекулярных потенциалов, которые являются неотъемлемой частью микроскопического подхода. Более того, как отмечено в работе [10], в наноразмерной области теория ДЛФО требует введения значительных поправок на кривизну частиц при расчете ван-дер-ваальсовых и ионно-электростатических взаимодействий между поверхностями.

В свою очередь, ограничения микроскопического подхода, связанные с приближением аддитивности, в принципе преодолимы. В рамках активно развивающейся в настоящее время концепции «многомасштабного моделирования» [11] расчёт физико-химических свойств веществ базируется на сопряжении нескольких методов моделирования в виде иерархической расчетной схемы, включающей в себя квантово-механические, атомистические, мезоскопические и континуальные модели изучаемой системы и ее фрагментов. Например, методы атомистического моделирования, такие как метод молекулярной динамики, используют силовые поля, получаемые на основе квантово-механических расчетов, с последующей подгонкой параметров под экспериментальные данные. Полученная на основе метода молекулярной динамики информация о поведении исследуемой системы позволяет, например, восстановить параметры потенциалов, описывающих взаимодействие «жидкость–подложка». В свою очередь эти параметры могут быть использованы на следующем вышестоящем уровне, таком, например, как метод функционала плотности [12].

С учетом отмеченного выше, применение микроскопического подхода к выводу выражений для одночастичных потенциалов, отвечающих макроскопическим телам с различной геометрией, представляется весьма актуальным. Ранее в наших работах исследовалась адсорбция на плоской поверхности твердого тела [12,13] и в плоской щелевидной поре [14] с использованием метода функционала плотности. Однако в настоящее время большой интерес проявляется к адсорбции углеродными и иными нанотрубками, молекулами фуллерена, волокнами, а также пористыми адсорбентами. Перечисленные объекты имеют, как правило, сферическую или цилиндрическую геометрию. Кроме того, пористые адсорбенты содержат, как правило, сферические и цилиндрические сегменты. Таким образом, возникает необходимость в выводе и последующем использовании одночастичных потенциалов для адсорбентов с различной геометрией. Такие потенциалы для некоторых случаев были получены ранее [15].

Целью настоящей работы является систематизация уже известных и получение новых одночастичных потенциалов в рамках микроскопического подхода для различных адсорбентов со сферической и цилиндрической геометрией, а также анализ ограничений, связанных с использованием предложенных модельных потенциалов. Область применимости адсорбционных потенциалов криволинейных поверхностей не ограничивается лишь задачами адсорбции. Эти потенциалы необходимы также при рассмотрении капиллярной конденсации, смачивания и других поверхностных явлений, а также при компьютерном моделировании соответствующих систем. Таким образом, хотя поставленная задача носит в основном математический характер, ее решение связано с рядом фундаментальных и прикладных проблем нанофизики и нанотехнологии.

Будем считать, что атомы подложки взаимодействуют с атомами адсорбата посредством потенциала Леннарда-Джонса:

$$w(r) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right). \quad (1)$$

Здесь σ и ε – линейный и энергетический параметры соответственно, определяемые обычно с помощью формул Лоренца-Бертло:

$$\sigma = \frac{1}{2}(\sigma_s + \sigma_f), \quad \varepsilon = \sqrt{\varepsilon_s \varepsilon_f},$$

в которых индекс s относится к подложке, а f – к адсорбату.

В приближении аддитивности взаимодействий отдельных атомов используя (1), можно получить выражение для одночастичного потенциала, создаваемого подложкой произвольной геометрии:

$$U(\mathbf{r}) = \rho_s \int_{\Omega} w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\Omega, \quad (2)$$

в котором ρ_s – плотность атомов подложки, $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ – расстояние между атомом подложки и атомом адсорбата, $d\Omega$ – мера площади или объёма. Такой подход в известном смысле аналогичен методу Гамакера, однако помимо ван-дер-ваальсова притяжения включает в себя также учёт сил отталкивания.

2. Различные варианты одночастичных потенциалов для адсорбентов со сферической поверхностью

Рассмотрим потенциальное поле, создаваемое сферической поверхностью (двумерным континуумом). Согласно рис.1, расстояние $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ между элементом площади поверхности подложки $dS = R^2 \sin \theta d\theta d\phi$, записанным в сферических координатах, и атомом адсорбата равно $\sqrt{r^2 + R^2 - 2rR \cos \theta}$, где R – радиус сферы. Поэтому формула (2) в данном случае принимает следующий вид

$$U(r) = \rho_s R^2 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} w(\sqrt{r^2 + R^2 - 2rR \cos \theta}) \sin \theta d\theta. \quad (3)$$

Используя замену $\theta \rightarrow s = \sqrt{r^2 + R^2 - 2rR \cos \theta}$, можно привести выражение (3) к виду

$$U(r) = 2\pi \rho_s \frac{R}{r} \int_{|r-R|}^{r+R} w(s) s ds = 8\pi \varepsilon \rho_s \frac{R}{r} \int_{|r-R|}^{r+R} \left\{ \left(\frac{\sigma}{s} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{s} \right)^6 \right\} s ds. \quad (4)$$

Взяв интеграл в (4), получим окончательное выражение для потенциала сферической поверхности в приведенных единицах ($z/\sigma \rightarrow z$, $U^*(z) = U(z)/\varepsilon \rho_s \sigma^2$):

$$U^*(z) = \frac{2\pi}{1 - \frac{z}{R}} \left\{ \frac{2}{5} \left(\frac{1}{z^{10}} - \frac{1}{(2R - z)^{10}} \right) - \left(\frac{1}{z^4} - \frac{1}{(2R - z)^4} \right) \right\}, \quad (5)$$

в котором $z = R - r$ – расстояние вовнутрь от поверхности сферы. Нетрудно видеть, что выражение (5) справедливо как для внутренней, так и для внешней областей сферы. В последнем случае нужно выбрать $z = r - R$. На рис.2. представлен график потенциала (5)

как внутри, так и снаружи сферической подложки. Нетрудно показать, что в пределе $R \rightarrow \infty$ выражение (5) переходит в формулу для потенциала бесконечной плоскости (монослоя):

$$U^*(z) = 2\pi \left\{ \frac{2}{5} \frac{1}{z^{10}} - \frac{1}{z^4} \right\}. \quad (6)$$

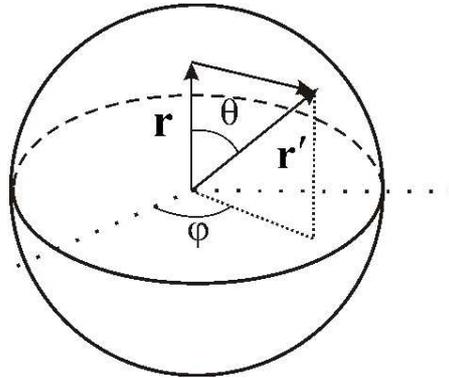


Рис. 1. К выводу потенциала для области внутри сферической поверхности

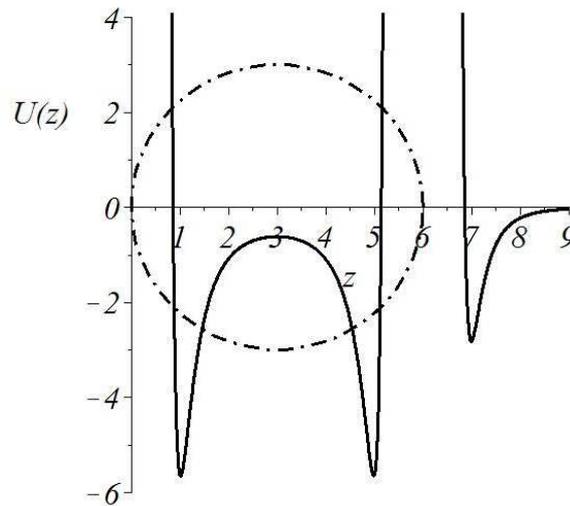


Рис. 2. Потенциал сферической поверхности приведенного радиуса, равного трем. Окружность — диаметральное сечение сферы

2.1. Сферическая пора в объемной фазе

Применяя общую формулу потенциала подложки (2) и выражение для элемента объема $dV = r'^2 \sin \theta dr' d\theta d\phi$ адсорбента, получим формулу для вычисления потенциала, создаваемого однородным веществом в сферической поре:

$$U(r) = 2\pi\rho_s \int_R^\infty r'^2 dr' \int_0^\pi w\left(\sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \theta}\right) \sin \theta d\theta. \quad (7)$$

Переход к новой переменной $s = \sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \theta}$ и интегрирование по θ позволяют представить (7) в виде:

$$U(r) = \frac{2\pi\varepsilon\rho_s\sigma^6}{r} \int_R^\infty \left\{ \frac{2}{5}\sigma^6 \left(\frac{1}{(r-r')^{10}} - \frac{1}{(r+r')^{10}} \right) - \left(\frac{1}{(r-r')^4} - \frac{1}{(r+r')^4} \right) \right\} r' dr'. \quad (8)$$

Интегрирование по переменной r' и переход к безразмерным переменным ($z/\sigma \rightarrow z$, $U^*(z) = U(z)/\varepsilon\rho_s\sigma^3$) приводят к окончательному выражению для потенциала внутри сферической поры:

$$U^*(z) = \frac{16\pi R^3}{3} \left\{ \frac{\frac{R^6}{3} + 3R^4(R-z)^2 + \frac{21R^2(R-z)^4}{5} + (R-z)^6}{z^9(2R-z)^9} - \frac{1}{z^3(2R-z)^3} \right\}, \quad (9)$$

в котором $z = R - r$. Поведение потенциала (9) аналогично поведению потенциала (5).

2.2. Однородная сферическая частица

Заменяя в формуле (8) пределы интегрирования по r' с $[R, \infty)$ на $[0, R]$, получим выражение для потенциала, создаваемого сплошным однородным сферическим телом:

$$U^*(z) = \frac{4\pi}{5} \left\{ \frac{1}{8(R+z)} \left[\frac{1}{(2R+z)^8} - \frac{1}{z^8} + 10 \left(\frac{1}{z^2} - \frac{1}{(2R+z)^2} \right) \right] + \frac{5}{6} \left(\frac{1}{(2R+z)^3} - \frac{1}{z^3} \right) + \frac{1}{9} \left(\frac{1}{z^9} - \frac{1}{(2R+z)^9} \right) \right\} \quad (10)$$

где $z = r - R$. В пределе $R \rightarrow \infty$ приходим к формуле для потенциала объемной однородной плоской поверхности:

$$U^*(z) = \frac{2}{3}\pi \left\{ \frac{2}{15} \frac{\sigma^6}{z^9} - \frac{1}{z^3} \right\}. \quad (11)$$

3. Одночастичные потенциалы для цилиндрической поры и двумерных цилиндрических адсорбентов

3.1. Цилиндрическая поверхность (двумерный континуум)

Рис. 3 поясняет способ определения расстояния $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ между некоторой точкой внутри цилиндрической поверхности радиуса R и точкой, лежащей на поверхности цилиндра, равного $\sqrt{z^2 + r^2 + R^2 - 2rR \cos \phi}$. Записав элемент площади цилиндрической поверхности в цилиндрических координатах $dS = Rd\phi dz$, преобразуем (2) к виду:

$$U(r) = \rho_s \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-\infty}^{\infty} w \left(\sqrt{z^2 + r^2 + R^2 - 2rR \cos \phi} \right) Rdz = 4\rho_s\varepsilon R \int_0^\pi d\phi \sum_{n=3,6} (-1)^n \int_0^\infty \frac{\sigma^{2n}}{(z^2 + r^2 + R^2 - 2rR \cos \phi)^n} dz. \quad (12)$$

Интегрированием по z получим

$$U(r) = \pi\rho_s\varepsilon R \int_0^\pi \left\{ \frac{63}{32} \frac{\sigma^{12}}{(r^2 + R^2 - 2rR \cos \phi)^{\frac{11}{2}}} - \frac{3\sigma^6}{(r^2 + R^2 - 2rR \cos \phi)^{\frac{5}{2}}} \right\} d\phi.$$

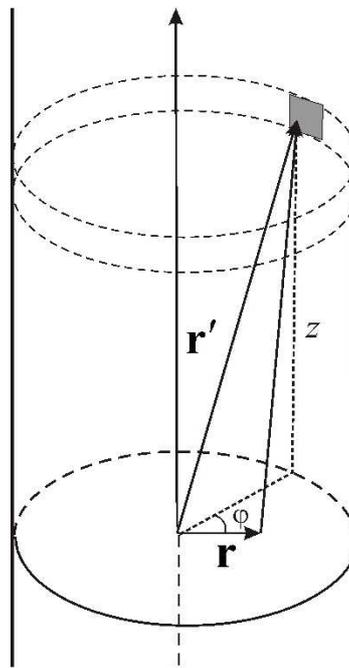


РИС. 3. К выводу потенциала для внутренней области, ограниченной цилиндрической поверхностью

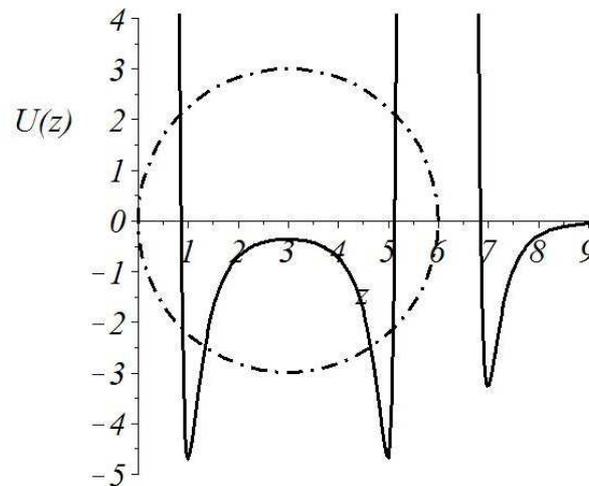


РИС. 4. Потенциал цилиндрической поверхности приведенного радиуса, равного трем. Окружность — диаметральное сечение цилиндра

После замен: $\cos \phi = 1 - 2 \sin^2 (\phi/2)$ и $\theta = \phi/2$ потенциал будет выглядеть следующим образом:

$$U(r) = \pi \rho_s \varepsilon R \int_0^{2\pi} \left\{ \frac{63}{16} \frac{\sigma^{12}}{((R-r)^2 + 4rR \sin^2 \theta)^{\frac{11}{2}}} - 6 \frac{\sigma^6}{((R-r)^2 + 4rR \sin^2 \theta)^{\frac{5}{2}}} \right\} d\theta.$$

Замены $\sqrt{y} = \sin \theta$ и $k = -\frac{4Rr}{(R-r)^2}$ позволяют привести потенциал к виду

$$U(r) = \pi \rho_s \varepsilon R \int_0^1 \left\{ \frac{63\sigma^{12} y^{-\frac{1}{2}}}{32(R-r)^{11}} (1-y)^{-\frac{1}{2}} (1-ky)^{-\frac{11}{2}} - \frac{3\sigma^6 y^{-\frac{1}{2}}}{(R-r)^5} (1-y)^{-\frac{1}{2}} (1-ky)^{-\frac{5}{2}} \right\} dy,$$

допускающему интегрирование с помощью формулы Эйлера для гипергеометрической функции $F(a, b; c; z)$ [16, С.373].

$$F(a, b; c; z) = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(b)\Gamma(c-b)} \int_0^1 t^{b-1} (1-t)^{c-b-1} (1-kt)^{-a} dt.$$

Здесь $\Gamma(c)$ – гамма-функция [16, стр.81]. После интегрирования получим:

$$U(r) = \pi^2 \rho_s \varepsilon R \left\{ \frac{63\sigma^{12}}{32(R-r)^{11}} F\left(\frac{11}{2}, \frac{1}{2}; 1; -\frac{4Rr}{(R-r)^2}\right) - \frac{3\sigma^6}{(R-r)^5} F\left(\frac{5}{2}, \frac{1}{2}; 1; -\frac{4Rr}{(R-r)^2}\right) \right\}.$$

Применив формулы преобразования гипергеометрических функций [16, С. 373,374], можно придать потенциалу более удобный для расчетов вид:

$$U(r) = \pi^2 \rho_s \varepsilon \sigma^2 \left\{ \frac{63}{32} \left[\left(\frac{R-r}{\sigma} \right) \left(1 + \frac{r}{R} \right) \right]^{-10} F\left(-\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}; 1; \left(\frac{r}{R} \right)^2\right) - 3 \left[\left(\frac{R-r}{\sigma} \right) \left(1 + \frac{r}{R} \right) \right]^{-4} F\left(-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}; 1; \left(\frac{r}{R} \right)^2\right) \right\}. \quad (13)$$

В приведенных единицах $U^*(z) = U(z)/\rho_s \sigma^2$, $R/\sigma \rightarrow R$, $z/\sigma \rightarrow z$ получим

$$U^*(z) = \pi^2 \left\{ \frac{63}{32} \left[\frac{z}{R} (2R-z) \right]^{-10} F\left(-\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}; 1; \left(1 - \frac{z}{R} \right)^2\right) - 3 \left[\frac{z}{R} (2R-z) \right]^{-4} F\left(-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}; 1; \left(1 - \frac{z}{R} \right)^2\right) \right\}, \quad (14)$$

где $z = R - r$. Формула (13) справедлива и в случае внешней по отношению к цилиндру области. График потенциала (14) приведен на рис.4. Данный потенциал, полученный ранее в работе [15], как правило, используется в литературе для описания адсорбции углеродными нанотрубками.

3.2. Цилиндрическая пора

Для определения потенциала в цилиндрической поре, находящейся в сплошном однородном веществе, плотность которого ρ_s , воспользуемся рис.5. Представляя элемент объема вещества в виде $dV = x dx d\phi dz$, запишем формулу (2) в виде:

$$U(r) = 4\rho_s \int_0^\pi d\phi \int_R^\infty \int_0^\infty w\left(\sqrt{z^2 + r^2 + x^2 - 2rx \cos \phi}\right) x dx dz \quad (15)$$

После последовательного интегрирования по z и ϕ получим:

$$U(r) = \frac{\pi^2 \rho_s \varepsilon \sigma^2}{R} \int_R^\infty \left\{ \frac{63}{32} \left[\left(\frac{x-r}{\sigma} \right) \left(1 + \frac{r}{x} \right) \right]^{-10} F\left(-\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}; 1; \left(\frac{r}{x} \right)^2\right) - 3 \left[\left(\frac{x-r}{\sigma} \right) \left(1 + \frac{r}{x} \right) \right]^{-4} F\left(-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}; 1; \left(\frac{r}{x} \right)^2\right) \right\} x dx.$$

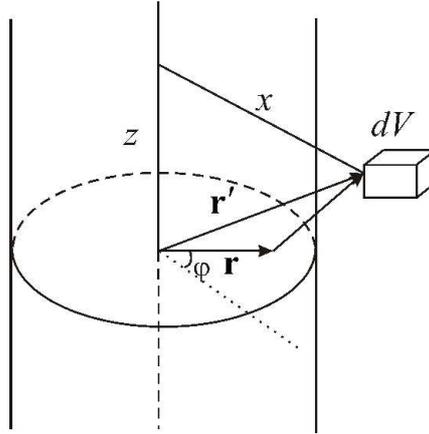


РИС. 5. К выводу потенциала для области внутри цилиндрической поры

Заменой $t = (r/x)^2$ приведем последнее выражение к виду:

$$U(r) = \frac{63}{64} \frac{\pi^2 \rho_s \varepsilon \sigma^{12}}{R r^8} \int_0^{\left(\frac{r}{R}\right)^2} t^3 (1-t)^{-10} F\left(-\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}; 1; t\right) dt - \\ - \frac{3}{2} \frac{\pi^2 \rho_s \varepsilon \sigma^6}{R r^2} \int_0^{\left(\frac{r}{R}\right)^2} (1-t)^{-4} F\left(-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}; 1; t\right) dt.$$

Интегрированием по переменной t [17, стр.41] получаем окончательное выражение для потенциала цилиндрической поры в веществе (в приведенных единицах $U^*(z) = U(z)/\rho_s \sigma^3$, $R/\sigma \rightarrow R$, $z/\sigma \rightarrow z$):

$$U^*(z) = \frac{189}{32} \frac{\pi^2}{R^9} \sum_{k=1}^4 \left\{ \frac{(-1)^{k+1}}{(4-k)! \Gamma(k+1)} \left(\frac{R^2}{z(2R-z)} \right)^{10-k} F\left(k - \frac{9}{2}, k - \frac{9}{2}; k+1; \left(1 - \frac{z}{R}\right)^2\right) \right\} - \\ - \frac{3}{2} \frac{\pi^2 R^3}{z^3 (2R-z)^3} F\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; 2; \left(1 - \frac{z}{R}\right)^2\right), \quad (16)$$

где $z = R - r$.

3.3. Цилиндрический стержень

Заменяя в формуле (15) пределы интегрирования по x с $[R, \infty)$ на $[0, R]$ и интегрируя найденное выражение по z и ϕ , получим промежуточное выражение для потенциала, создаваемого сплошным однородным цилиндром:

$$U(r) = \pi^2 \rho_s \varepsilon \sigma^6 \int_0^R \left\{ \frac{63 \sigma^6}{32 (r-x)^{11}} F\left(\frac{11}{2}, \frac{1}{2}; 1; -\frac{4rx}{(r-x)^2}\right) - \right. \\ \left. - \frac{3}{(r-x)^5} F\left(\frac{5}{2}, \frac{1}{2}; 1; -\frac{4rx}{(r-x)^2}\right) \right\} x dx.$$

Применив формулы преобразования гипергеометрических функций [16, стр. 373,375]

$$F\left(\frac{11}{2}, \frac{1}{2}; 1; -\frac{4rx}{(r-x)^2}\right) = \left(1 - \frac{x}{r}\right) \left(1 + \frac{x}{r}\right)^{-10} F\left(-\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}; 1; \left(\frac{x}{r}\right)^2\right), \\ F\left(\frac{5}{2}, \frac{1}{2}; 1; -\frac{4rx}{(r-x)^2}\right) = \left(1 - \frac{x}{r}\right) \left(1 + \frac{x}{r}\right)^{-4} F\left(-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}; 1; \left(\frac{x}{r}\right)^2\right),$$

получим интеграл:

$$U(r) = \pi^2 \rho_s \varepsilon \sigma^6 \int_0^R \left\{ \frac{63 \sigma^6 x}{32 r^{10}} \left[1 - \left(\frac{x}{r} \right)^2 \right]^{-10} F \left(-\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}; 1; \left(\frac{x}{r} \right)^2 \right) - \right. \\ \left. - \frac{3 x}{r^4} \left[1 - \left(\frac{x}{r} \right)^2 \right]^{-4} F \left(-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}; 1; \left(\frac{x}{r} \right)^2 \right) \right\} dx.$$

Используя замену $t = (x/r)^2$, приходим к выражению

$$U(r) = \frac{63 \pi^2 \rho_s \varepsilon \sigma^{12}}{64 r^9} \int_0^{\left(\frac{R}{r}\right)^2} (1-t)^{-10} F \left(-\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}; 1; t \right) dt - \\ - \frac{3 \pi^2 \rho_s \varepsilon \sigma^6}{2 r^3} \int_0^{\left(\frac{R}{r}\right)^2} (1-t)^{-4} F \left(-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}; 1; t \right) dt.$$

Воспользовавшись формулами для интегрирования [17, С.41], получим:

$$U(r) = \frac{63 \pi^2 \rho_s \varepsilon \sigma^{12} R^2 r^9}{64 (r-R)^9 (r+R)^9} F \left(-\frac{7}{2}, -\frac{7}{2}; 2; \left(\frac{R}{r} \right)^2 \right) - \\ - \frac{3 \pi^2 \rho_s \varepsilon \sigma^6 R^2 r}{2 (r-R)^3 (r+R)^3} F \left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; 2; \left(\frac{R}{r} \right)^2 \right).$$

Формулы преобразования из [16, стр.373]

$$F \left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; 2; \left(\frac{R}{r} \right)^2 \right) = \frac{(r^2 - R^2)^{\frac{1}{2}}}{r} F \left(-\frac{1}{2}, \frac{5}{2}; 2; -\frac{R^2}{(r-R)(r+R)} \right), \\ F \left(-\frac{7}{2}, -\frac{7}{2}; 2; \left(\frac{R}{r} \right)^2 \right) = \frac{(r^2 - R^2)^{\frac{7}{2}}}{r^7} F \left(-\frac{7}{2}, \frac{11}{2}; 2; -\frac{R^2}{(r-R)(r+R)} \right)$$

позволяют обойти особые точки в гипергеометрической функции и получить окончательное выражение для потенциала цилиндрического стержня (в приведенных единицах $U^*(z) = U(z)/\rho_s \sigma^3$, $R/\sigma \rightarrow R$, $z/\sigma \rightarrow z$):

$$U^*(z) = \frac{\pi^2 R^2}{2z^{\frac{5}{2}}(z+2R)^{\frac{5}{2}}} \left\{ \frac{63 \sigma^6}{32 z^3(z+2R)^3} F \left(-\frac{7}{2}, \frac{11}{2}; 2; -\frac{R^2}{z(z+2R)} \right) - \right. \\ \left. - 3F \left(-\frac{1}{2}, \frac{5}{2}; 2; -\frac{R^2}{z(z+2R)} \right) \right\}, \quad (17)$$

где $z = r - R$.

4. Влияние границ пор

Для учета конечной длины цилиндрической поры необходимо ввести зависимость потенциала от расстояния вдоль его оси. Для этого рассмотрим пору длины $2L$ и радиуса R . Точка наблюдения в этом случае будет определяться двумя координатами (r, z) . Следовательно, (12) примет вид:

$$\begin{aligned} U(r, z) &= \rho_s \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-L}^L w \left(\sqrt{(z - z')^2 + r^2 + R^2 - 2rR \cos \phi} \right) Rdz' = \\ &= 2\rho_s R \int_0^\pi d\phi \int_{-L}^L w \left(\sqrt{(z - z')^2 + r^2 + R^2 - 2rR \cos \phi} \right) dz'. \end{aligned}$$

Введя переменную $\xi = z' - z$, запишем

$$\begin{aligned} U(r, z) &= 8\rho_s \varepsilon R \int_0^\pi d\phi \sum_{n=3,6} (-1)^n \int_{-(L+z)}^{L-z} \frac{\sigma^{2n}}{(\xi^2 + r^2 + R^2 - 2rR \cos \phi)^n} d\xi = \\ &= 8\rho_s \varepsilon R \int_{-(L+z)}^{L-z} d\xi \sum_{n=3,6} (-1)^n \sigma^{2n} \int_0^\pi \frac{d\phi}{(\xi^2 + r^2 + R^2 - 2rR \cos \phi)^n}. \end{aligned}$$

Вычислим отдельно интеграл по углу ϕ :

$$\begin{aligned} &\int_0^\pi \frac{d\phi}{(\xi^2 + r^2 + R^2 - 2rR \cos \phi)^n} = \int_0^\pi \frac{d\phi}{(\xi^2 + r^2 + R^2 - 2rR (1 - 2 \sin^2 \frac{\phi}{2}))^n} = \\ &= 2 \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{(\xi^2 + r^2 + R^2 - 2rR (1 - 2 \sin^2 \theta))^n} = 2 \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{(\xi^2 + (R - r)^2 + 4rR \sin^2 \theta)^n} = \\ &= 2 \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{(\xi^2 + (R - r)^2 + 4rR \sin^2 \theta)^n} = \left\{ c^2 = \xi^2 + (R - r)^2, t = \sin \theta, dt = \sqrt{1 - t^2} d\theta \right\} = \\ &= 2c^{-2n} \int_0^1 \frac{dt}{\sqrt{1 - t^2} (1 + \frac{4rR}{c^2} t^2)^n} = \left\{ t^2 = y, dt = \frac{dy}{2\sqrt{y}} \right\} = c^{-2n} \int_0^1 \frac{dy}{\sqrt{y} \sqrt{1 - y} (1 + \frac{4rR}{c^2} y)^n}. \end{aligned}$$

Используя формулу Эйлера для гипергеометрической функции [16, С.373], получим

$$c^{-2n} \int_0^1 \frac{dy}{\sqrt{y} \sqrt{1 - y} (1 + \frac{4rR}{c^2} y)^n} = c^{-2n} \pi F \left(n, \frac{1}{2}; 1; -\frac{4Rr}{c^2} \right).$$

Выражение для потенциала цилиндрической поры теперь можно представить в виде

$$U(r, z) = 8\pi\rho_s \varepsilon R \sum_{n=3,6} (-1)^n \sigma^{2n} \int_{-(L+z)}^{L-z} d\xi c^{-2n} F \left(n, \frac{1}{2}; 1; -\frac{4Rr}{c^2} \right). \quad (18)$$

Интеграл (18) аналитически не берётся, но его легко можно вычислить численно, используя формулу, связывающую гипергеометрическую функцию с многочленом Лежандра $P_n(x)$ [16, С.375]:

$$F\left(n, \frac{1}{2}; 1; x\right) = (1-x)^{-\frac{n}{2}} P_{n-1}\left(\frac{1-0.5x}{\sqrt{1-x}}\right).$$

С этой целью используются два многочлена Лежандра:

$$P_2(x) = 0.5(3x^2 - 1),$$

$$P_5(x) = 0.125(63x^5 - 70x^3 + 15x).$$

На рис. 6 представлено трёхмерное изображение потенциальной поверхности цилиндрической поверхности радиуса $R = 4\sigma$ и длины $2L = 12\sigma$ вблизи одного из краёв (центр поры — точка с координатами $r = 0$ и $z = 0$). Точки с координатами $z = 6$ находятся на границе поры. Видно, что наличие границы существенно влияет на значение потенциала. Для большей наглядности на рис. 7 представлены сечения этой поверхности плоскостями $z_i = const$. При приближении к границе поры глубина потенциальной ямы постепенно уменьшается, а также сдвигается в сторону положения стенки цилиндра. При этом, как видно из рис. 7, значение потенциала отлично от нуля и вне цилиндрической поверхности (кривые 4-5). Следовательно, при рассмотрении явлений, связанных с поведением флюидов на границе твердого тела, важно учитывать это изменение в значении потенциала. К таким явлениям относится, например, явление капиллярной конденсации.

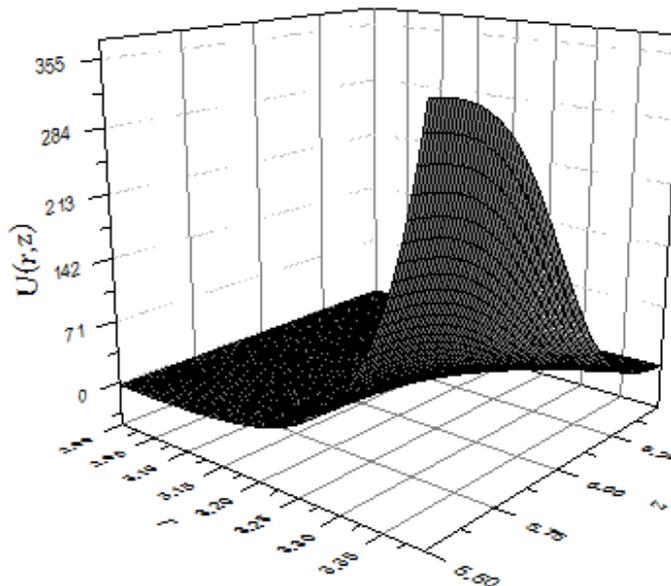


Рис. 6. Потенциал цилиндрической поверхности радиуса $R = 4\sigma$ и длины $2L = 12\sigma$ вблизи одного из краёв

5. Учет неоднородности адсорбентов

Реальная твердая поверхность не является однородной и имеет периодическую структуру благодаря своему кристаллическому строению. Это означает, что потенциальное поле поверхности твердого тела является не только функцией расстояния z атома жидкости

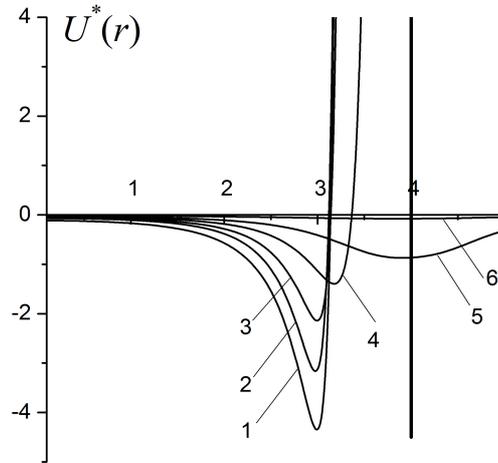


Рис. 7. Зависимость адсорбционного потенциала внутри цилиндрической поверхности ($R = 4, L = 6$) от радиального расстояния при различных значениях z : 1 — 0.1, 2 — 5.5, 3 — 6, 4 — 6.5, 5 — 7, 6 — 8. Вертикальная линия соответствует границе поры

до поверхности, но также периодической функцией координат x и y , отвечающих плоскости подложки. Если решетка идеальна в направлениях x и y , то потенциал взаимодействия атома газа или жидкости с подложкой $u_{sf}(\mathbf{r}_{sf})$ может быть разложен в ряд Фурье

$$u_{sf}(\mathbf{r}_{sf}) = \sum_{\mathbf{G}} u_{\mathbf{G}}(z) \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}), \quad (19)$$

где $\mathbf{G} = (\frac{2\pi}{a}n, \frac{2\pi}{b}k)$ — двумерные векторы обратной решетки для поверхности ($n, k = 1, 2, 3, \dots$), a и b — параметры решетки в направлениях x и y . Получить простое аналитическое выражение для этой суммы представляется возможным лишь для небольшого числа типов кристаллической решетки (например, для гексагональной плотной упаковки (ГПУ) при учете только ближайших к поверхности атомов твердого тела). Для других упаковок атомов твердого тела аналитические выражения потенциала поверхности получаются настолько громоздкими, что непосредственный расчет по выведенным формулам оказывается крайне неэффективным. В предыдущих выводах мы в первом приближении считали, что атомы подложки «размазаны в континуум», т.е. распределены равномерно. В этом случае периодичность пропадает, и единственным вектором обратной решетки будет нулевой вектор $\mathbf{G} = 0$. В разложении Фурье (19) останется один нулевой член

$$u_{sf}(\mathbf{r}_{sf}) = u_0(z) \equiv u_{sf}(z). \quad (20)$$

Поверхность адсорбента в действительности не идеальная и содержит множество дефектов, что также приводит к тому, что потенциал зависит не только от расстояния от адсорбента z [18, 19]. Даже если принять приближение идеальной бездефектной поверхности адсорбента, то все же необходимо учесть его атомную структуру. В некоторых случаях этого можно достичь [20]. Стилл [20] аккуратно учел слоистую структуру графита и получил выражение

для потенциала, включающее межслоевое расстояние Δ :

$$u(z) = 4\pi\varepsilon\rho_s\sigma^3 \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma}{z}\right)^{10} - \left(\frac{\sigma}{z}\right)^4 - \frac{\sigma^4}{3\Delta(z+a\Delta)^3} \right]. \quad (21)$$

Для графита параметр Δ равен 0.335 нм. Потенциал Стила может быть использован и для других слоистых твердых подложек, правда, при другом значении эмпирически подбираемого параметра a , который для случая графитовой подложки равен 0.61 [21].

Как показали наши расчеты, замена реальной поверхности «размазанной в континуум» особенно неправомерно в случае массивной трехмерной подложки. Рассмотрим, например, потенциал (11). На рис. 8 он изображен кривой 1. Потенциалу Стила соответствует кривая 2. Видно, что минимумы этих кривых заметно отличаются как по глубине, так и по положению по отношению к подложке. Такое расхождение существенно при описании таких тонких явлений, как переходы смачивания. Как показали расчеты одного из авторов, использование потенциала Стила дает хорошее согласие расчетов, выполненных в рамках метода функционала плотности и молекулярной динамики [12]. Следовательно, при использовании потенциалов, полученных в континуальном приближении, необходимо учесть особое влияние первых молекулярных слоев в подложке. Для этого можно представить потенциал подложки в виде суммы потенциалов монослоя (6) и массивного образца (11). На рис. 8 кривые 3-5 соответствуют учету влияния одного, двух и трёх первых монослоев соответственно. Видно, что учет даже одного первого монослоя дает правильное положение минимума потенциальной ямы.

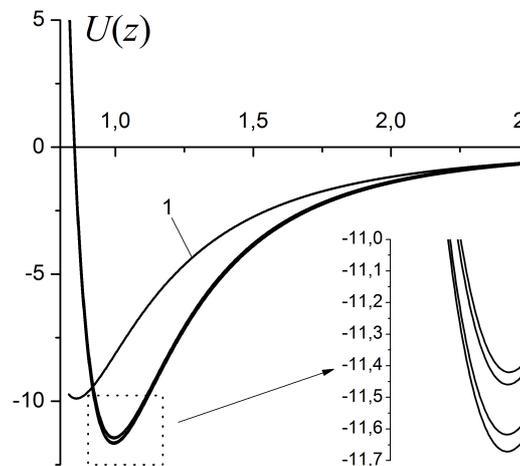


Рис. 8. Потенциал плоской массивной подложки. 1 — Потенциал (11), 2 — потенциал Стила, 3 — 1 монослой + потенциал (11), 4 — 2 монослоя + потенциал (11), 5 — 3 монослоя + потенциал (11)

Аналогичное влияние отдельных первых монослоев можно учесть и для потенциалов подложек других геометрий. Данный учет несложен, и при этом, позволяет более корректно описать адсорбционные возможности адсорбентов различных геометрий. С точки зрения определения наиболее оптимальных условий хранения водорода это одна из наиболее важных задач [22].

6. Сравнение потенциалов пор различной геометрии

На рис.9 представлено сравнение потенциалов объёмной подложки (11), цилиндрического стержня (17) и шарообразного тела (10) с приведенными радиусами, равными двум. Как и следовало ожидать, шар обладает наиболее слабым потенциалом. Рис. 10 демонстрирует тот факт, что цилиндрические и сферические поры обладают лучшими адсорбционными качествами по сравнению с щелевидными.

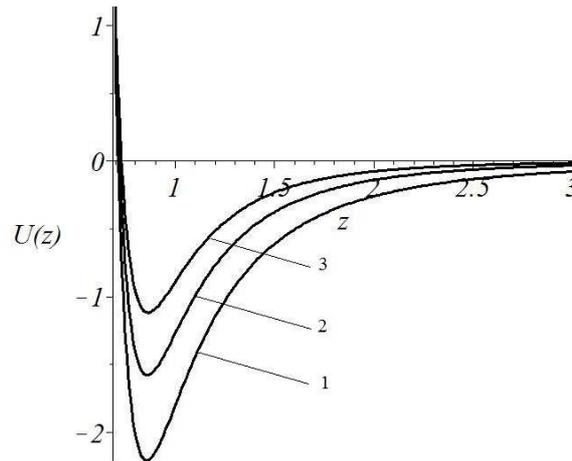


Рис. 9. Потенциалы тел различной геометрии. 1 — объёмная плоскопараллельная подложка, 2 — цилиндрический стержень, 3 — шарообразное тело. Приведенные радиусы равны двум

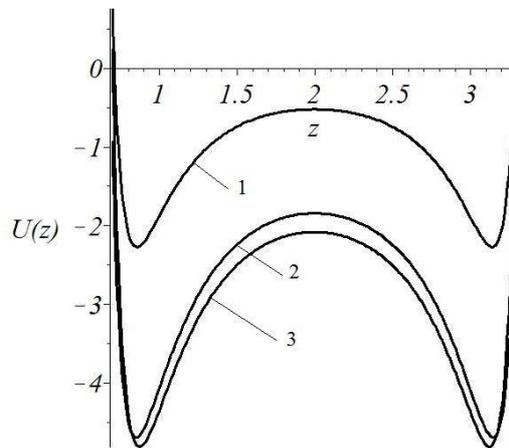


Рис. 10. Потенциалы пор различной геометрии в веществе. 1 — щелевидная плоскопараллельная пора, 2 — цилиндрическая пора, 3 — сферическая пора. Приведенные радиусы равны двум, толщина щелевидной поры равна четырем

Полученные выражения для потенциалов позволяют также выяснить, поры какой геометрии при прочих равных условиях могут привести к большей адсорбции. Введем потенциал бесконечной щелевидной поры ширины H :

$$U_{slit\ pore} = U(z) + U(H - z), \tag{22}$$

где $U(z)$ — потенциал массивной (или потенциал монослоя) подложки (6). Такие поры, получающиеся путем выжигания нескольких атомных слоев, характерны для графита [23]. Потенциал (14) соответствует углеродным нанотрубкам с индексами (m, n) , диаметр которых можно вычислить согласно следующей формуле [24]:

$$D = \frac{b}{\pi} \sqrt{3(m^2 + mn + n^2)}. \quad (23)$$

Здесь b — длина С-С связи, равная 0,142 нм. Например, для трубки (15,15) $D=2.034$ нм, для (25,25) $D=3.39$ нм, а для (30,30) $D=4.068$ нм. Учитывая, что диаметр атома водорода примерно равен 0.3 нм, то диаметр нанотрубки (30,30) соответствует 13-ти диаметрам атомов водорода. В свою очередь, формула (5) соответствует потенциалу, создаваемому фуллереном. В зависимости от размера кластера его емкость может соответствовать от двух (для кластера C_{46}) до 63 (для кластера C_{550}) атомам водорода [25].

Рис.11 демонстрирует сравнение потенциалов щелевидной, цилиндрической и сферической пор. Согласно представленным результатам сферические поры могут быть наиболее предпочтительными для создания пористых адсорбентов — контейнеров для водородного топлива.

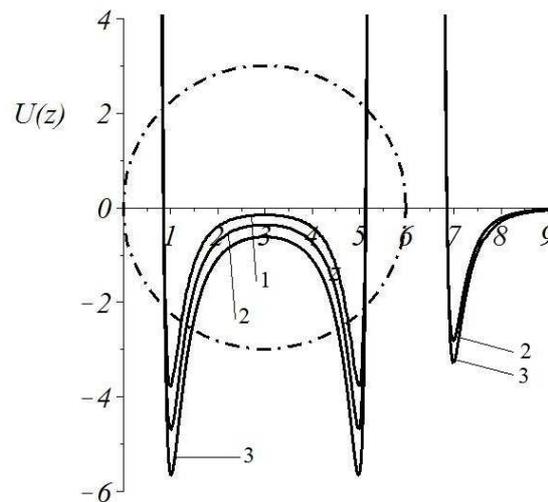


Рис. 11. Потенциалы пор различной геометрии. 1 — плоскопараллельная щелевидная пора, 2 — цилиндрическая пора (нанотрубка), 3 — сферическая пора (фуллерен). Приведенные радиусы равны трем, толщина щелевидной поры равна шести

7. Заключение

Таким образом, выше были получены и проанализированы одночастичные потенциалы для поверхностей различного типа, отвечающих сферической и цилиндрической геометриям. Впервые с учетом как сил межмолекулярного притяжения, так и сил межмолекулярного отталкивания получены одночастичные потенциалы цилиндрической поры (16) и цилиндрического стержня (17).

Использование одночастичных потенциалов отвечает континуальному рассмотрению адсорбента, при котором дискретная (атомно-молекулярная) структура адсорбента явно не учитывается. Однако, отчасти дискретную структуру адсорбента можно учесть

путем использования слоистой модели, т.е. выделением в граничном слое адсорбента одного («верхнего») или нескольких монослоев. Как уже отмечалось выше, такой подход уже использовался У. Стиллом [20] при рассмотрении углеродных адсорбентов с плоской поверхностью. В рамках данной работы нами было показано, что такой подход является более адекватным в общем случае и приводит к повышению точности адсорбционных потенциалов. Кроме того, в данной работе обоснована необходимость учета конечности размеров пор при теоретическом рассмотрении соответствующих поверхностных явлений.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы».

Литература

- [1] Parsegian V.A. Van der Waals Forces. — New York: Cambridge University Press, 2006. — 394p.
- [2] Langbein D. Theory of Van der Waals Attraction in Springer tracts in modern physics, V.72. — New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1974. — P.1-139.
- [3] Израелашвили Дж. Межмолекулярные и поверхностные силы. — М.: Научный мир, 2011. — 456 с.
- [4] Hamaker H. C. The London - Van der Waals attraction between spherical particles. // *Physica* 4. — 1937. — V.10. — P.1058-1070.
- [5] Henderson D., Duh D.-M, Chu X., Wasan D. An Expression for the Dispersion Force between Colloidal Particles. // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 1997. — V.185. — P. 265-268.
- [6] Лифшиц Е.М. Теория молекулярных сил притяжения между твердыми телами. // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. — 1955. — Т.29. — С.94-110.
- [7] Дзялошинский И.Е., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Общая теория Ван-дер-Ваальсовых сил. // *Успехи физических наук*. — 1961. — Т.73. — С.381-422.
- [8] Evans, R. In *Fundamentals of inhomogeneous fluids*; Henderson, D., Eds.; M. Dekker. — New York, 1992. — 85p.
- [9] Бараш Ю.С. Силы Ван-дер-Ваальса. — М.: Наука, 1988. — С.277-292.
- [10] Бойнович Л.Б. Дальнедействующие поверхностные силы и их роль в развитии нанотехнологии. // *Успехи химии*. — 2007. — Т.76. — С.511-528.
- [11] Gubbins K.E., Moore J.D. Molecular Modeling of Matter Impact and Prospects in Engineering. // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 2010. — V.49, №7. — P.3026-3046.
- [12] Зубков В.В., Комаров П.В. Моделирование структуры ультратонкого слоя дихлорметана на твердой подложке методами функционала плотности и молекулярной динамики. // *Журнал физической химии*. — 2012. — Т.86, №7. — С.1226-1232.
- [13] Самсонов В. М., Зубков В. В., Гринев И. В. Исследование структурных и термодинамических характеристик адсорбционных слоев на основе метода функционала плотности. Локальная плотность в адсорбционном слое на плоской твердой поверхности и изотермы адсорбции. // *Коллоидный журнал*. — 2011. — Т.73, №3. — С.1-9.
- [14] Самсонов В.М., Зубков В.В., Гринев И.В. Применение метода функционала плотности к исследованию проблемы создания водородного адсорбционного топливного элемента. // *Письма в ЖТФ*. — 2011. Т.37, №7. — С.23-30.
- [15] Tjatjopoulos G. J., Feke D. L., Mann Jr J. A. Molecule-micropore interaction potentials. // *J. Phys. Chem.* — 1988. — V.92. — P.4006-4007.
- [16] Абрамовиц М., Стиган И. Справочник по специальным функциям. — М.: Наука, 1979. — 832 с.
- [17] Прудников А.П., Брычков Ю.А., Маричев О.И. Интегралы и ряды. В 3 т. Т.3, Спец. функции. Дополнительные главы. — М.: Физматлит, 2003. — 688 с.
- [18] Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. — Долгопрудный: Интеллект, 2008. — 568 с.
- [19] Прагтон М. Введение в физику поверхности. НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». — Ижевск, 2000. — 256 с.
- [20] Steele W. A. The physical interaction of gases with crystalline solids I. Gas-solid energies and properties of isolated adsorbed atoms. // *Surface Science*. — 1973. — V.36. — P.317-352.
- [21] Stecki J. Steele (10-4-3) Potential due to a Solid Wall. // *Langmuir*. — 1997. — V.13. — P.597-598.
- [22] Bhatia S.K., Myers A.L. Optimum Conditions for Adsorptive Storage. // *Langmuir*. — 2006. — V.22. — P.1688-1700.

- [23] Фомкин А.А., Сеницын В.А., Гурьянов В.В. Адсорбция водорода в нанопористых углеродных адсорбентах, полученных термохимическим синтезом на основе фурфурола. // Коллоидный журнал. — 2008. — V.70, №3. — P. 408-412.
- [24] White C. T., Robertson D. H., Mintmire J. W. Helical and rotational symmetries of nanoscale graphitic tubules. // Phys. Rev. B. — 1993. — V.47, №9. — P.5485-5488.
- [25] Вахрушев А.В., Лиманов А.М., Суетни М.В. Моделирование процессов аккумуляции водорода и углеводородов наноструктурами. Институт компьютерных исследований; НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». — Москва-Ижевск, 2008. — 120 с.

ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В МОЛЕКУЛЕ НАДН

Е. П. Конькова¹, М. Б. Белоненко^{2,3}

¹ Волгоградский Государственный Университет,

² Лаборатория Нанотехнологий Волгоградского Института Бизнеса,

³ Entropique Inc., London, ON N6J 3S2, Canada

konelepet@mail.ru

PACS 42.65.Sf, 52.35.Mw, 77.80.-e

Определена роль экситонного взаимодействия между хромофорами в молекуле НАДН при ее возбуждении. Полученные данные свидетельствуют о возможности существования безызлучательного синглет-синглетного переноса энергии в молекуле НАДН.

Ключевые слова: НАДН, экситонное взаимодействие, перенос энергии.

1. Введение

Все окислительно-восстановительные реакции в организме протекают через никотинамидадениндинуклеотид-зависимые ферменты [1]. Аденин входит в состав молекул ДНК и РНК. Недостаток в рационе никотинамида (витамин В₅) приводит к развитию тяжелого заболевания – пеллагры. Исследование спектральных свойств данных органических молекул в воде, чье содержание меняется в процессе жизнедеятельности клеток, имеет фундаментальное значение, являясь частью общей проблемы биологического действия слабых физико-химических факторов. Поскольку, все первичные фотопроцессы протекают с участием основного и первого возбужденного электронных состояний, наибольший интерес представляет первый синглет-синглетный электронный переход. Представленные факты выдвигают настоящую работу в категорию наиболее актуальных.

При изучении высокомолекулярных соединений, при построении моделей в молекулярной биологии и квантовой фармакологии находят применение [2] методы квантовой химии. На сегодняшний день [3] различные квантовохимические методы являются широкодоступными благодаря реализации в многочисленных программных комплексах, а численный эксперимент на персональном компьютере в режиме реального времени стал таким же инструментом исследования, как натурный физико-химический эксперимент.

2. Численное моделирование

2.1. Замечание о переносе заряда в ассоциате «аденин–никотинамид»

В [4] изложены элементы теории пофрагментного расчета электронных переходов молекул с учетом возможного переноса заряда между фрагментами. В настоящей работе описанная в [4] процедура впервые предлагается для расчета электронных переходов ассоциата. В рамках теории ассоциации рассматривается взаимодействие аденина и никотинамида в молекуле восстановленного никотинамидадениндинуклеотида (НАДН). В растворах при малых ($\sim 10 \text{ \AA}$) расстояниях между взаимодействующими молекулами большую вероятность приобретает [5] процесс ассоциации. В молекуле НАДН аденин и никотинамид уже находятся на малом расстоянии. На рис. 1 приведены взаимодействующие аденин и никотинамид. Предполагается, что ассоциат имеет $2n_A + 2 + 2n_C = N$ электронов.

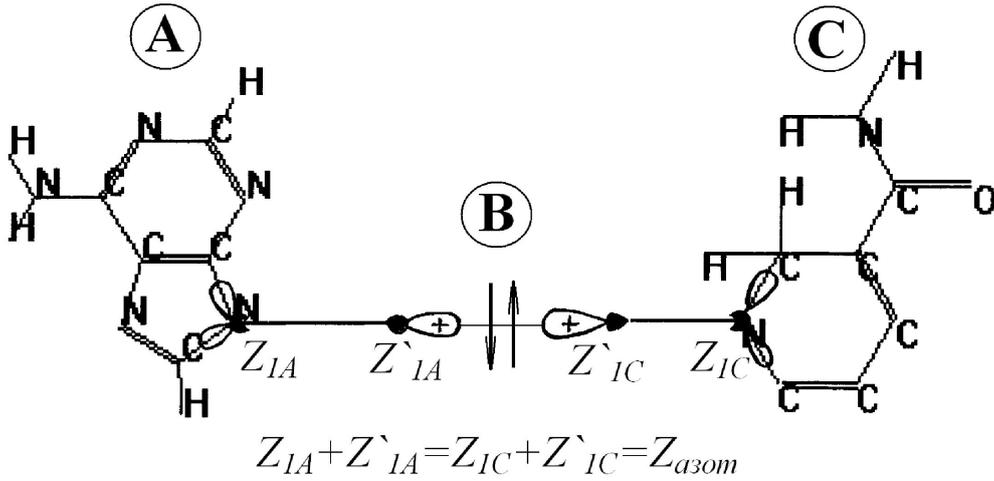


РИС. 1. Взаимодействующие аденин (слева) и никотинамид (справа)

Используя простое однодетерминантное представление замкнутой оболочки для волновой функции основного состояния ассоциата, запишем оператор его энергии:

$$\hat{H} = - \sum_i^N 0,5\Delta(i) - \sum_i^N \left[\sum_j^A Z_{jA} |r_i - R_{jA}|^{-1} + \sum_j^C Z_{jC} |r_i - R_{jC}|^{-1} \right] - \sum_j^N Z'_{jA} |r_i - R_{jA}|^{-1} - \sum_i^N Z'_{iC} |r_i - R_{iC}|^{-1} + \sum_{i < j}^N \sum_{i < j}^N r_{ij}^{-1}, \quad (1)$$

$$\Psi = (N!)^{-1/2} \det \left| \tilde{\psi}_1^A \tilde{\psi}_1^A \dots \tilde{\psi}_{nA}^A \tilde{\psi}_{nA}^A \tilde{\Phi}^B \tilde{\Phi}^B \tilde{\varphi}_1^C \tilde{\varphi}_1^C \dots \tilde{\varphi}_{nC}^C \tilde{\varphi}_{nC}^C \right|. \quad (2)$$

Электронная энергия ассоциата:

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dv = 2 \left[\sum_i^{nA} \langle \psi_i^A | \hat{h} | \psi_i^A \rangle + \langle \Phi^B | \hat{h} | \Phi^B \rangle + \sum_i^{nC} \langle \varphi_i^C | \hat{h} | \varphi_i^C \rangle \right] + \sum_i^{nA} \sum_j^{nA} (2 \langle \psi_i^A \psi_i^A | \psi_j^A \psi_j^A \rangle - \langle \psi_i^A \psi_j^A | \psi_j^A \psi_i^A \rangle) + 2 \sum_i^{nA} (2 \langle \psi_i^A \psi_i^A | \Phi^B \Phi^B \rangle - \langle \psi_i^A \Phi^B | \Phi^B \psi_i^A \rangle) + 2 \sum_i^{nA} \sum_j^{nC} (2 \langle \psi_i^A \psi_i^A | \varphi_j^C \varphi_j^C \rangle - \langle \psi_i^A \varphi_j^C | \varphi_j^C \psi_i^A \rangle) + 2 \sum_i^{nC} (2 \langle \varphi_i^C \varphi_i^C | \Phi^B \Phi^B \rangle - \langle \varphi_i^C \Phi^B | \Phi^B \varphi_i^C \rangle) + \langle \Phi^B \Phi^B | \Phi^B \Phi^B \rangle + \sum_i^{nC} \sum_j^{nC} (2 \langle \varphi_i^C \varphi_i^C | \varphi_j^C \varphi_j^C \rangle - \langle \varphi_i^C \varphi_j^C | \varphi_j^C \varphi_i^C \rangle). \quad (3)$$

Молекулярные орбитали подсистем A , B и C представляются в виде разложений по атомным орбиталам, центрированным на соответствующих подсистемах:

$$\tilde{\psi}_i^A = (d_i^A)^{1/2} \sum_k^{MA} a_{ki} \chi_k^A, \quad \tilde{\Phi}^B = (d^B)^{1/2} \sum_i^{MB} b_i \chi_i^B, \quad \tilde{\varphi}_j^C = (d_j^C)^{1/2} \sum_m^{MC} c_{mj} \chi_m^C, \quad (4)$$

где χ_k^A , χ_i^B , χ_m^C — базисные функции, центрированные на атомах подсистемы A , B и C соответственно; числа d_i^A , d^B , d_j^C — эффективные дробные числа заполнения спин-орбиталей, входящих в выражение (2). Так как взаимодействие между подсистемами A , B и C будет сопровождаться переносом небольшой доли электронного заряда, использование дробных чисел заполнения являются удобным средством для описания этого эффекта. Далее разложение (4) подставлялось в выражение (3) для электронной энергии ассоциата. Из условия обращения в нуль вариации функционала можно получить три связанных уравнения Хартри–Фока–Рутана и решать их совместно, полагая на первом шаге значения чисел заполнения равными 1. Определение оптимальных заселенностей проводится путем минимизации функции:

$$F(d_i^A, d^B, d_j^C) = E(d_i^A, d^B, d_j^C) - \lambda \left(\sum_i^{nA} d_i^A + d^B + \sum_i^{nC} d_i^C \right), \quad (5)$$

где λ — неопределенный множитель Лагранжа. После определения оптимальных чисел заполнения, могут быть решены уравнения Хартри–Фока–Рутана для взаимодействующих подсистем. Отметим, что речь идет о корректном описании эффекта переноса небольшой доли электронного заряда с одной из взаимодействующих подсистем на другую.

2.2. Электронный спектр поглощения НАДН

Для расчета геометрической структуры органических молекул успешно используются [6–8] полуэмпирические версии приближения Хартри–Фока. С учетом вышесказанного полуэмпирическим методом осуществлялась полная оптимизация геометрии НАДН. Погрешность расчетов длин связей составляла 0,02 Å, валентных углов — 6,06 ° [3]. Полученная равновесная геометрия НАДН была фиксирована во всех последующих расчетах. При наличии замкнутой электронной оболочки системы ее синглетное состояние легко описывается однодетерминантной волновой функцией [2], поэтому электронный спектр одиночного НАДН был рассчитан неэмпирическим (минимальный базис) ограниченным по спину (исключена зависимость от спиновых переменных) методом Хартри–Фока [9]. Попытки дальнейшего расширения базиса не позволили, что отмечается достаточно часто (см., например, [3, 7]), достигнуть заметного повышения точности вычислений и улучшения согласия результатов численного и натурального экспериментов. Для учета межэлектронного взаимодействия, приводящего к тому, что электроны будут находиться по возможности далее друг от друга, вводилась линейная комбинация конфигурационных функций состояния, соответствующих различным электронным конфигурациям. На рис. 2 приведено сравнение электронного спектра поглощения одиночного НАДН, полученного в численном эксперименте, и натурального [10] спектра поглощения раствора НАДН.

Из рис. 2 видно, что наблюдается хорошее качественное (совпадает положение максимумов и минимумов характерных полос поглощения) и количественное (сохраняются относительная величина поглощения для характерных полос) согласие результатов численного и натурального экспериментов. По аналогии с [11–13] переходы на 291 нм (4,4 эВ)

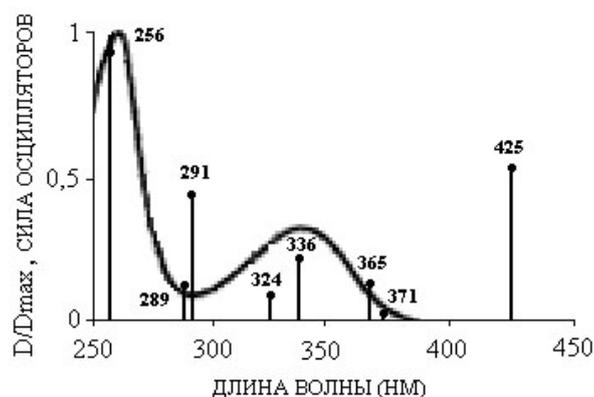


Рис. 2. Электронный спектр поглощения одиночного НАДН (вертикальные линии) и спектр поглощения раствора НАДН (сплошная кривая)

и 425 нм (2,8 эВ) связывались нами с проявлением взаимодействия подсистем: аденин и никотинамид.

2.3. Концентрационная зависимость энергии первого синглетного перехода ассоциата

Подчеркнем, что для методов, построенных на основе одноэлектронного приближения, учет электронной корреляции не должен обязательно улучшать результаты. С другой стороны, есть ряд величин [2] при расчете которых необходимо использовать различные конфигурационные функции состояния, как-то энергии нижних электронных переходов. Известно [9], что для энергий нижних $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов неэмпирические расчеты приводят к величинам, завышенным более чем на 1 эВ. В свою очередь, погрешности полуэмпирических расчетов на порядок меньше, т. е. составляют несколько десятых электрон-вольта. Кроме того, полуэмпирические методы сохраняют [2] основную структуру неэмпирических расчетов в минимальном базисе, эквивалентность структурных единиц в исследуемых молекулах и многие другие характеристики. Это позволяет на основании полуэмпирических расчетов делать качественно правильные выводы об энергиях нижних $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов и получать количественно правильные заключения об их изменении. А для исследователя чаще всего представляет интерес не абсолютное значение величины, а ее изменение. С учетом сказанного, концентрационные зависимости энергий первых синглетных переходов ассоциата и образывавших его подсистем были рассчитаны в полуэмпирическом приближении, актуальном [5, 14] при исследовании процессов преобразования электронного возбуждения в ассоциатах. Рибоза и остаток фосфорной кислоты выполняли функцию связующего звена, удерживавшего взаимодействующие аденин и никотинамид на естественном для НАДН расстоянии, и не включались в расчет. В рамках модели квазимолекулярной расширенной элементарной ячейки [2, 15] моделировались циклические граничные условия для трех пространственных направлений. Таким образом, имитировались непрерывные с постоянной плотностью макроскопические условия натурального эксперимента. Изменения в геометрии сольватированного НАДН отражали различия между его одиночной и находящейся в растворе (при соответствующей концентрации) оптимизированными структурами. Использование метода молекулярной динамики повышало вероятность нахождения более глубокого энергетического минимума на поверхности потенциальной энергии сольватированного НАДН. На рис. 3 приведены концентрационные зависимости энергий первых синглетных переходов аденина и никотинамида.

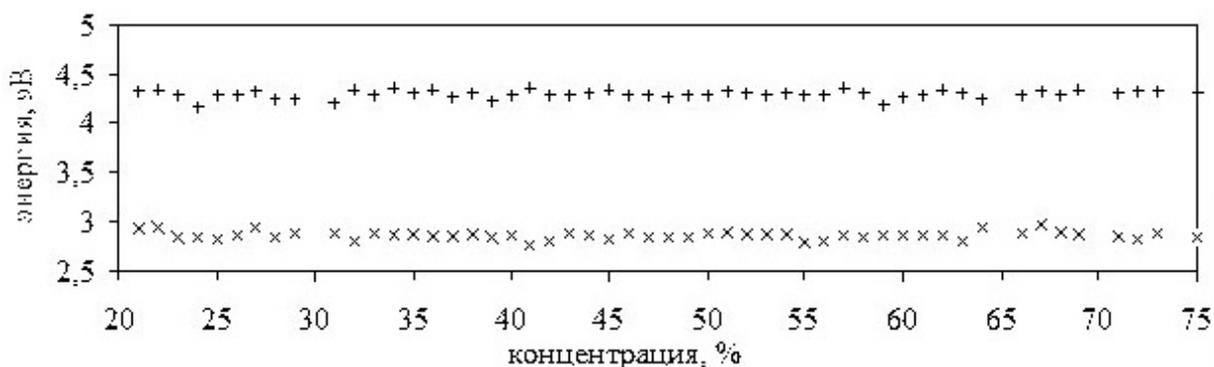


Рис. 3. Концентрационные зависимости энергий первых синглетных переходов аденина (верхний) и никотинамида (нижний)

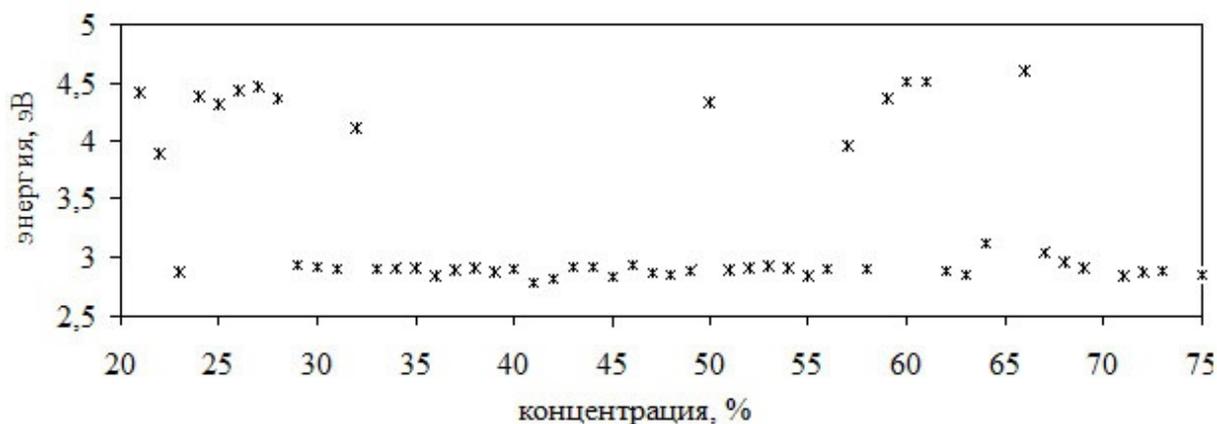


Рис. 4. Концентрационная зависимость энергии первого синглетного перехода ассоциата

На рис. 4 приведена концентрационная зависимость энергии первого синглетного перехода ассоциата.

Из рис. 4 следует, что флуктуационное движение молекул воды в ближайшем окружении ассоциата приводит к изменению энергий электронных состояний, т. е. к изменению условий разрешения (запрещения) поглощения на соответствующей подсистеме.

2.4. Перенос энергии возбуждения в ассоциате «аденин–никотинамид»

Поскольку вода является полярным растворителем и обе субъединицы имеют активную N–H-группу возможно [5] усиление процесса ассоциации в результате специфических взаимодействий. Однако, как показал численный эксперимент, между аденином и никотинамидом не образовывались ни прямые водородные связи, ни мостики из молекул воды, что свидетельствовало о Ван-дер-Ваальсовой природе доминирующих в ассоциате сил. С учетом малых для взаимодействующих подсистем расстояний (ребра периодической ячейки $\sim 10 \text{ \AA}$) и общей для них сольватной оболочки, характер концентрационной зависимости ассоциата может быть объяснен [5, 16, 17] экситонной теорией.

Безызлучательный (значительные концентрации раствора) перенос энергии возбуждения между аденином и никотинамидом осуществляется по индуктивно-резонансному (электронные облака не перекрываются) механизму и делокализует возбуждение между ними. Перенос энергии обусловлен взаимодействием мгновенных диполей, наведенных

за счет колебаний зарядовой плотности в ассоциате. В классическом смысле безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения представляет собой процесс, при котором возбужденные молекулы вступают во взаимодействие с невозбужденными молекулами. В результате такого взаимодействия появляется дополнительная вероятность для перехода возбужденной молекулы в состояние с меньшей энергией с одновременным переходом невозбужденной молекулы в состояние с большей энергией. Таким образом, обе подсистемы оказываются возбужденными. Однако, возбуждение делокализуется между аденином и никотинамидом в неравной степени. Поэтому классический смысл энергии возбуждения имела разница в степенях возбуждения взаимодействующих подсистем. Рассчитывая энергию первого синглетного перехода ассоциата при заданной концентрации раствора, мы определяли подсистему, на которой возбуждение при заданной конфигурации ассоциата локализовалось в большей степени.

Раствор может быть уподоблен набору ассоциатов в различных конфигурациях, образующихся за счет флуктуационного движения молекул воды в ближайшем окружении каждого ассоциата (что смоделировано в численном эксперименте за счет различных концентраций). Описанный выше, с использованием строгого квантовохимического аппарата перенос электронного заряда между взаимодействующими подсистемами есть суть делокализации энергии возбуждения между ними. Из рис. 4 видно, что возбуждение преимущественно локализуется на никотинамиде. Кроме того, вероятность направленного переноса энергии от коротковолновых к длинноволновым поглощающим центрам у гетероциклических соединений коррелирует [5, 14] с вероятностями соответствующих электронных переходов. А из рис. 2 видно, что вероятность длинноволнового электронного перехода на 425 нм выше вероятности коротковолнового электронного перехода на 291 нм. На основании изложенного можно сделать вывод, что в молекуле НАДН возможно существование направленного переноса энергии возбуждения от аденина к никотинамиду.

3. Заключение

В работе получены следующие основные результаты и выводы. Характер концентрационной зависимости энергии первого синглетного перехода ассоциата «аденин–никотинамид» может быть объяснено экситонной теорией. Флуктуационное движение молекул воды в ближайшем окружении ассоциата приводит к изменению энергий соответствующих электронных состояний, т. е. к изменению условий разрешения (запрещения) поглощения на аденине (никотинамиде). Доминирующие в ассоциате «аденин–никотинамид» силы имеют Ван-дер-Ваальсову природу. Безызлучательный перенос энергии возбуждения в ассоциате «аденин–никотинамид» осуществляется по индуктивно-резонансному механизму. В молекуле НАДН возможно существование направленного переноса энергии возбуждения от аденина к никотинамиду.

Литература

- [1] Савченко Г.Е., Ключарева Е.А., Ступак А.П. Флуоресценция белка проламинарных тел этиопластов // Журнал прикладной спектроскопии. — 2003. — Т. 70. — № 6. — С. 803-808.
- [2] Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. — М.: Мир, 2001.
- [3] Лебедев Н.Г. Методы квантовой химии для исследования электронного строения молекул и кристаллов. Часть 1. Метод Хартри-Фока. — Волгоград, Изд-во ВолГУ, 2010.
- [4] Никитин О.Ю., Новосадов Б.К. Теория пофрагментного расчета электронной структуры основного состояния многоатомных молекул. I. Метод промежуточного фрагмента. // Журнал структурной химии. — 1995. — Т. 36. — № 3. — С. 387-394.
- [5] Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерения. Молекулярная люминесценция. — М.: МГУ, 1989.

- [6] Низомов Н. А., Холов А.У., Ищенко А.А. и др. Электронное строение и спектрально-флуоресцентные свойства умбеллиферона и герниарина // Журнал прикладной спектроскопии. — 2007. — Т. 74. — № 5. — С. 569-576.
- [7] Артюхов В.Я., Морев А.В. Квантовохимический расчет спектрально-люминесцентных и физико-химических свойств анизидинов // Журнал прикладной спектроскопии. — 2003. — Т. 70. — № 2. — С. 214-218.
- [8] Лопаткин Ю.М., Кондратенко П.А. Влияние взаимодействия катиона диазония с растворителем на его спектральные свойства // Журнал прикладной спектроскопии. — 2007. — Т. 74. — № 4. — С. 427-432.
- [9] Бурштейн К.Я., Шорьгин П.П. Квантовохимические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. — М.: Наука, 1989.
- [10] Аутофлуоресценция. URL: <http://www.cancerplot.ru/AUTO/autotxt.html>
- [11] Барановский С.Ф., Бологин П.А. Ассоциация рибофлавина, кофеина и натриевого эфира салициловой кислоты в водном растворе // Журнал прикладной спектроскопии. — 2007. — Т. 74. — № 2. — С. 188-194.
- [12] Лапина В.А., Першукевич П.П., Донцов А.Е. и др. Комплексообразование в двухкомпонентных растворах хлортетрациклин-меланин // Журнал прикладной спектроскопии. — 2008. — Т. 75. — № 1. — С. 52-62.
- [13] Барановский С.Ф., Болотин П.А., Евстигнеев М.П. и др. Взаимодействие бромистого этидия и кофеина с ДНК в водном растворе // Журнал прикладной спектроскопии. — 2009. — Т. 76. — № 1. — С. 143-151.
- [14] Плавский В.Ю., Мостовников В.А., Мостовникова Г.Р. и др. Спектрально-люминесцентные свойства комплексов хлорина e_6 и малатдегидрогеназы // Журнал прикладной спектроскопии. — 2004. — Т. 71. — № 6. — С. 749-758.
- [15] Лебедев Н.Г. Методы квантовой химии для исследования электронного строения молекул и кристаллов. Часть 2. Кластерные модели твердых тел. — Волгоград, Изд-во ВолГУ, 2010.
- [16] Плавский В.Ю., Мостовников В.А., Мостовникова Г.Р. и др. Спектрально-флуоресцентные и поляризационные характеристики Z,Z-билирубина IX α // Журнал прикладной спектроскопии. — 2007. — Т. 74. — № 1. — С. 108-119.
- [17] Плавский В.Ю., Мостовников В.А., Третьякова А.И. и др. Сенсibiliзирующее действие Z,Z-билирубина IX α и его фотопродуктов на ферменты в модельных растворах // Журнал прикладной спектроскопии. — 2008. — Т. 75. — № 3. — С. 383-394.

РАСЧЁТ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЪЁМОВ НАНОЧАСТИЦ И УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ МЕТОДОМ СТАТИСТИЧЕСКОЙ РЕГУЛЯРИЗАЦИИ ИЗ ИНДИКАТРИСЫ РЕНТГЕНОВСКОГО МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ

А. В. Кучко, А. В. Смирнов

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

smirnav@phd.ifmo.ru

PACS 61.46.+w

Разработана модификация метода статистической регуляризации для восстановления функции распределения объемов частиц по радиусу инерции на основе заданной индикатрисы малоуглового рентгеновского рассеяния. Описан критерий выбора сетки узлов по радиусам инерции с одновременным выбором оптимального значения параметра регуляризации.

Эффективность метода подтверждена на тестовых примерах распределения частиц трех форм с симметричным сечением (эллипсоид вращения, прямоугольный параллелепипед, прямой цилиндр) и анизотрией в диапазоне 0,5...2. Интегральная погрешность восстановления функции распределения не превышает 4%. Дан метод нахождения удельной поверхности на основе восстановленной функции распределения. Найденная удельная поверхность слабо зависит от предполагаемой анизотрии и сильно различается для разных предполагаемых форм частиц.

Ключевые слова: малоугловое рентгеновское рассеяние, рассеяние дисперсной системой, распределение по размерам, удельная поверхность, метод статистической регуляризации.

1. Введение

Малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР) широко используется для получения прямой структурной информации в диапазоне размеров $1 \dots 10^2$ нм [1-3]. Из индикатрисы МУРР можно найти такие характеристики полидисперсного образца, как: средние размеры частиц, объёмные доли частиц разного размера, распределение по размерам и удельную поверхность. Достаточно точная информация о распределении размеров в образце может быть использована и для расчета остальных структурных характеристик.

Для поиска распределения размеров на основе индикатрисы МУРР разработан ряд методов. Среди них можно отметить: методы подбора наиболее вероятных значений параметров распределения заранее заданного вида [4, 5, 6], методы, основанные на прямом интегральном преобразовании индикатрисы малоуглового рассеяния [7, 8], а также численные методы решения уравнения, связывающего функцию распределения и индикатрису [9-12]. Одним из наиболее распространенных численных методов для нахождения функции распределения является метод непрямого Фурье преобразования [9]. Альтернативный подход, основанный на методе статистической регуляризации, был развит в [11,12]. Вариант этого метода под названием байесовский анализ эффективно использовался для нахождения функции парных расстояний и функции распределения хорд для отдельных частиц [13,14].

В предлагаемом исследовании разработана модификация метода статистической регуляризации для нахождения распределения объёмов частиц разных форм по радиусам инерции и исследованы свойства удельной поверхности, определяемой на основе таких распределений. Радиус инерции является важным с точки зрения МУРР и универсальным размерным параметром для разных по форме частиц [1]. Выбор метода статистической регуляризации обусловлен тем, что он легко модифицируется в случае частиц разных форм, для его применения не требуется априорная информация о виде распределения и, кроме того, для него описан способ вычисления неопределённости решения.

2. Постановка задачи

Радиус инерции частицы в теории МУРР определяется как среднеквадратичное расстояние рассеивающих центров (в данном случае электронов) от их «центра тяжести»:

$$Rg = \sqrt{\frac{\int_V \rho(\mathbf{r}) r^2 dV}{\int_V \rho(\mathbf{r}) dV}},$$

где интегрирование проводится по всему объёму частицы, $\rho(\mathbf{r})$ — электронная плотность. В работе рассмотрена интенсивность рассеяния от распределений однородных частиц трёх форм с симметричным сечением: эллипсоид вращения, прямой цилиндр, прямоугольный параллелепипед. При использовании радиуса инерции как линейной характеристики одной такой частицы, для однозначного определения геометрических размеров и интенсивности рассеяния необходимо ввести дополнительный безразмерный параметр ε (степень анизотропии), характеризующий отношение продольного и поперечного размеров частицы.

Обозначим $I_{0,ft}(q, Rg, \varepsilon)$ усреднённую по всем ориентациям в пространстве интенсивность рассеяния от одной частицы с единичной электронной плотностью. Здесь $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$ — модуль вектора рассеяния; θ — угол рассеяния, λ — длина волны рентгеновского излучения и индекс ft указывает на форму частицы (e -эллипсоид, c -цилиндр, p -параллелепипед). Интенсивность рассеяния от одной частицы пропорциональна второй степени её объёма $V_{ft}(Rg, \varepsilon)$ [1]. Введём нормированную интенсивность:

$$F_{ft}(q, Rg, \varepsilon) = \frac{I_{0,ft}(q, Rg, \varepsilon)}{[V_{ft}(Rg, \varepsilon)]^2}, \quad (1)$$

которая принимает значение единица при $q = 0$.

Классические формулы интенсивности рассеяния от частиц перечисленных форм выведены в [15-17]. С учетом выражений для радиусов инерции [3] геометрические размеры частиц и нормированные интенсивности как функции радиуса инерции и степени анизотропии имеют вид, представленный в таблице 1.

Заметим, что нормированные интенсивности $F_{ft}(q, Rg, \varepsilon)$ для разных по форме частиц не сильно отличаются друг от друга, особенно в начальной, наиболее существенной области значений q . Для иллюстрации этого утверждения на рис. 1 представлены графики интенсивностей в зависимости от модуля вектора рассеяния, вычисленных по формулам (2)–(4), для $Rg = 4$ нм и $\varepsilon = 1$. В начальной области, почти полностью совпадая друг с другом, интенсивности спадают на два порядка.

Нормированные интенсивности (2)–(4) зависят от произведения $q \cdot Rg$, поэтому изменение параметра Rg изменяет одинаково все три графика.

Из анализа графиков нормированных интенсивностей при других значениях параметра анизотропии ε , следует, что хорошее совпадение нормированных интенсивностей на начальном участке наблюдается для разных по форме частиц в диапазоне $\varepsilon = 0.5 \dots 2$.

ТАБЛИЦА 1. Размеры и нормированные интенсивности рассеяния одиночной частицей как функции радиуса инерции и степени анизотрии

Форма частицы	Размеры в зависимости от Rg и ε	Нормированная интенсивность (1)
Эллипсоид вращения	Радиус круглого сечения $R(Rg, \varepsilon) = Rg \sqrt{\frac{5}{2+\varepsilon^2}}$, длина полуоси в направлении перпендикулярном круглому сечению $\varepsilon R(Rg, \varepsilon)$	$F_e(q, Rg, \varepsilon) = \int_0^1 \Phi \left(Q_e \sqrt{1+x^2(\varepsilon^2-1)} \right) dx$, (2) где $\Phi(x) = \left(3 \frac{\sin x - x \cos x}{x^3} \right)^2$, $Q_e = qRg \sqrt{\frac{5}{\varepsilon^2+2}}$
Прямой цилиндр	диаметр $D(Rg, \varepsilon) = Rg \sqrt{\frac{24}{2\varepsilon^2+3}}$ высота $H(Rg, \varepsilon) = \varepsilon D(Rg, \varepsilon)$	$F_c(q, Rg, \varepsilon) = 4 \int_0^1 G \left(Q_c \frac{\sqrt{1-x^2}}{2} \right) S \left(Q_c \varepsilon \frac{x}{2} \right) dx$, (3) где $G(t) = \left[\frac{J_1(t)}{t} \right]^2$, $J_1(t)$ – функция Бесселя первого рода, $Q_c = qD(Rg, \varepsilon) = qRg \sqrt{\frac{24}{2\varepsilon^2+3}}$
Прямоугольный параллелепипед	Длина ребра в квадратном сечении $a(Rg, \varepsilon) = Rg \sqrt{\frac{12}{2+\varepsilon^2}}$ Длина ребра перпендикулярного квадратному сечению $\varepsilon a(Rg, \varepsilon)$	$F_p(q, Rg, \varepsilon) = \frac{2}{\pi} \int_0^1 S \left(Q_p \varepsilon \frac{x}{2} \right) \int_0^{\frac{\pi}{2}} S \left(Q_p \sqrt{1-x^2} \frac{\cos(y)}{2} \right) \times$ $\times S \left(Q_p \sqrt{1-x^2} \frac{\sin(y)}{2} \right) dx dy$, (4) где $S(t) = \left[\frac{\sin(t)}{t} \right]^2$, $Q_p = qa(Rg, \varepsilon) = qRg \sqrt{\frac{12}{\varepsilon^2+2}}$

Введём функцию $f(Rg)$ распределения объёмов наночастиц по радиусам инерции Rg так, чтобы объём частиц $dV(Rg)$, приходящийся на диапазон радиусов инерции от Rg до $Rg + dRg$ был пропорционален $f(Rg)dRg$. Пренебрегая вкладами от межчастичной интерференции, интенсивность рассеяния системой можно представить в виде

$$I_{ft}(q, \varepsilon) = A \int I_{0,ft}(q, Rg, \varepsilon) dN(Rg) \quad (5)$$

где A – постоянная, зависящая от геометрии съёмки (размеров сечения первичного пучка и детектора, расстояния образец-детектор) и электронного контраста на границах частиц; $dN(Rg)$ – количество частиц с радиусами инерции в диапазоне от Rg до $Rg + dRg$.

Для количества частиц $dN(Rg)$ справедливо следующее выражение через функцию распределения объёмов по радиусам инерции

$$dN = \frac{dV(Rg)}{V_{ft}(Rg, \varepsilon)} \sim \frac{f(Rg)dRg}{V_{ft}(Rg, \varepsilon)}. \quad (6)$$

Учитывая это соотношение и подставляя в (5) выражение $I_{0,ft}(q, Rg, \varepsilon)$ из уравнения (1), для интенсивности рассеяния полидисперсной системой получим выражение через функцию

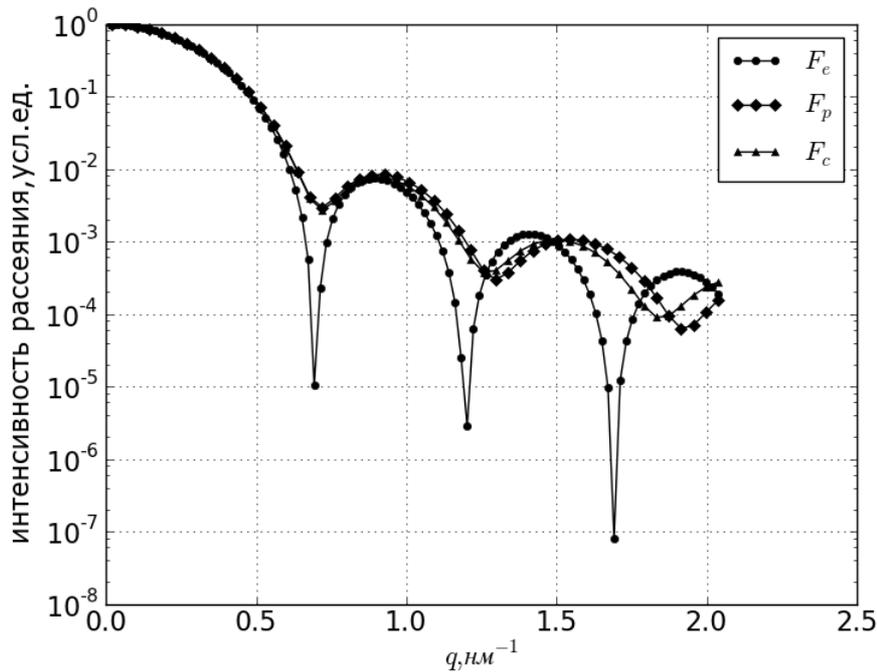


РИС. 1. Зависимость нормированной интенсивности от модуля вектора рассеяния для разных по форме частиц при $\varepsilon = 1$, $Rg = 4$ нм

распределения:

$$I_{ft}(q, \varepsilon) = \tilde{A} \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} f(Rg) F_{ft}(q, Rg, \varepsilon) V_{ft}(Rg, \varepsilon) dRg. \quad (7)$$

Здесь \tilde{A} – новая постоянная, отличающаяся от постоянной в формуле (5) на множитель, учитывающий нормировочную константу для функции $f(Rg)$, а R_{\min} , R_{\max} – наибольший и наименьший радиусы инерции соответственно. В приводимых ниже расчетах принято значение $\tilde{A} = 1$.

Задача сводится к нахождению функции распределения $f(Rg)$ объёмов частиц по радиусам инерции на основе уравнения (7) исходя из интенсивности $I_{ft}(q, \varepsilon)$ (индикатрисы), измеренной в малоугловом рентгеновском эксперименте. Указанная задача с учетом экспериментальных погрешностей интенсивности относится к классу существенно некорректных задач [18, с. 53] и требует регуляризации для своего решения. Метод статистической регуляризации для анализа данных МУРР на основе уравнения вида (10) впервые был предложен и весьма кратко описан в работе [11]. Ниже дано подробное изложение используемой модификации этого метода.

3. Метод статистической регуляризации

В соответствии с методом статистической регуляризации, если погрешности экспериментальной интенсивности $I(q, \varepsilon)$ распределены по нормальному закону, то функцию распределения $f(Rg)$ можно найти как наиболее вероятное распределение из некоторого множества возможных функций распределения для заданной индикатрисы рассеяния. При этом на множестве возможных функций вводится априорное распределение $P_\alpha(f)$

вероятности с некоторым параметром α , который регулирует степень гладкости функций, принимаемых в расчёт.

Пусть известен набор значений индикатрисы $I_j = I_{ft}(q_j, \varepsilon)$, $j = 1 \dots N$. Решение уравнение (10) относительно набора значений функции распределения $f_i = f(Rg_i)$, $i = 1 \dots M$ можно представить как решение системы линейных алгебраических уравнений:

$$I_j = \sum_{i=1}^M K_{j,i} f_i, \quad j = 1 \dots N \quad , \quad (8)$$

где $K_{j,i} = V_{ft}(Rg_i, \varepsilon) F_{ft}(q_j, Rg_i, \varepsilon) C_i \left([Rg_k]_{k=1}^M \right)$. Здесь $C_i \left([Rg_k]_{k=1}^M \right)$ – коэффициенты в квадратурной формуле, зависящие от выбранной сетки узлов $[Rg_k]_{k=1}^M$ и метода численного интегрирования, например для интегрирования методом трапеций

$$C_i \left([Rg_k]_{k=1}^M \right) = \begin{cases} (Rg_2 - Rg_1)/2, & i = 1; \\ (Rg_{i+1} - Rg_{i-1})/2, & 2 \leq i \leq M - 1 \\ (Rg_M - Rg_{M-1})/2, & i = M; \end{cases} \quad (9)$$

С учётом экспериментальных погрешностей δ_j система (5) принимает вид

$$I_j = \sum_{i=1}^M K_{j,i} f_i + \delta_j, \quad j = 1 \dots N \quad (10)$$

Пусть вероятность попадания j -того значения экспериментальной погрешности в интервал $\delta_j, \delta_j + \Delta\delta_j$ равна $P_j(\delta_j) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}S_j} e^{-\frac{\delta_j^2}{2S_j^2}} \Delta\delta_j$, где S_j среднеквадратичная погрешность измерения величины I_j . Предполагая, что погрешности δ_j независимы между собой, для апостериорной вероятности $P(\mathbf{I}/\mathbf{f})$ получения набора $\mathbf{I} = [I_j]_{j=1}^N$ значений интенсивности при заданном наборе значений функции распределения $\mathbf{f} = [f_i]_{i=1}^M$ получаем выражение:

$$P(\mathbf{I}/\mathbf{f}) = \prod_{j=1}^N P_j(\delta_j) = \prod_{j=1}^N \frac{\Delta\delta_j}{\sqrt{2\pi}S_j} \exp \left[-\frac{\left(I_j - \sum_{i=1}^M K_{j,i} f_i \right)^2}{2S_j^2} \right] \quad (11)$$

Формулу (11) можно преобразовать к виду

$$P(\mathbf{I}/\mathbf{f}) = c \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{t=1}^M B_{i,t} f_i f_t + \sum_{i=1}^M f_i a_i \right) \quad (12)$$

где $c = \prod_{j=1}^N \frac{\Delta\delta_j}{\sqrt{2\pi}S_j} \exp \left(-\frac{I_j^2}{2S_j^2} \right)$, $B_{i,t} = \sum_{j=1}^N \frac{K_{j,t} K_{j,i}}{S_j^2}$, $a_i = \sum_{j=1}^N \frac{K_{j,i} I_j}{S_j^2}$.

На искомую функцию $f(Rg)$ накладывается требование оптимальной гладкости. Для этого на множестве искомых функций вводится вероятность

$$P_\alpha(f) \sim \exp \left(-\frac{\alpha}{2} \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} \left(\frac{d^2 f}{dRg^2} \right)^2 dRg \right). \quad (13)$$

Здесь α – положительное число (параметр регуляризации), а интеграл играет роль стабилизирующего функционала [18] для решения задачи. Вероятность (13) фактически определяет, какие функции принимаются в расчёт – она заметно отлична от нуля только при условии

$\int_{R_{\min}}^{R_{\max}} \left(\frac{d^2 f}{dRg^2} \right)^2 dRg \leq \frac{2}{\alpha}$. Интеграл в формуле (13) пропорционален среднему квадрату второй производной, чем он меньше, тем меньше средняя кривизна функции $f(Rg)$. Увеличение параметра регуляризации «обостряет» распределение (13), сужая класс рассматриваемых функций на функции с меньшей средней кривизной. Подбор оптимального значения параметра – существенная часть решения задачи.

Обозначим шаги сетки по аргументу функции распределения $\Delta Rg_k = Rg_{k+1} - Rg_k$ ($k = 1, 2, \dots, M-1$). Введем матрицу размерности $(M-2) \times M$, представляющую оператор вычисления производных второго порядка от искомой функции в точках $Rg'_m = Rg_{m+1}$ ($m = 1, 2, \dots, M-2$):

$$D_{k,i} = \begin{cases} \frac{2}{(\Delta Rg_k + \Delta Rg_{k+1}) \Delta Rg_k}, & i = k; \\ \frac{-2}{\Delta Rg_{k+1} \Delta Rg_k}, & i = k+1; \\ \frac{2}{(\Delta Rg_k + \Delta Rg_{k+1}) \Delta Rg_{k+1}}, & i = k+2; \\ 0, & \begin{cases} i < k \\ i > k+2 \end{cases} \end{cases} \quad (14)$$

и вспомогательную матрицу размерности $M \times M$:

$$\Omega_{i,t} = \sum_{m=1}^{M-2} D_{m,i} D_{m,t} C'_m \left([Rg'_m]_{m'=1}^{M-2} \right). \quad (15)$$

Здесь C'_m – квадратурные коэффициенты, определяемые аналогично коэффициентам C_i в (8) и (9). Вычисление интеграла в формуле (13) приводит к интегральной сумме, которую с помощью матрицы (15) можно представить как квадратичную форму $\sum_{i=1}^M \sum_{t=1}^M \Omega_{i,t} f_i f_t$. При этом вероятность (13) для заданного набора значений \mathbf{f} примет вид

$$P_\alpha(\mathbf{f}) \sim \exp \left(-\frac{\alpha}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{t=1}^N \Omega_{i,t} f_i f_t \right). \quad (16)$$

Вероятность данного набора значений \mathbf{f} из ансамбля с распределением вероятности $P_\alpha(\mathbf{f})$ при заданном наборе экспериментальных значений интенсивности \mathbf{I} можно получить по формуле Байеса [19, стр. 542]:

$$P(\mathbf{f}|\mathbf{I}, \alpha) = \frac{P(\mathbf{f}|\mathbf{I}) P_\alpha(\mathbf{f})}{\int P(\mathbf{f}|\mathbf{I}) P_\alpha(\mathbf{f}) d\mathbf{f}}. \quad (17)$$

Знаменатель в этой формуле не зависит от данного набора значений \mathbf{f} , следовательно, опираясь на формулы (12) и (16) получаем

$$P(\mathbf{f}|\mathbf{I}, \alpha) \sim P(\mathbf{I}|\mathbf{f}) P_\alpha(\mathbf{f}) \sim \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{t=1}^N (B_{i,t} + \alpha \Omega_{i,t}) f_i f_t + \sum_{i=1}^N f_i a_i \right) \quad (18)$$

Наилучшим решением \mathbf{f}^α при априорно заданном α является математическое ожидание набора значений функции распределения объёмов, которое в данном случае совпадает с наиболее вероятным набором \mathbf{f} . На таком решении показатель экспоненты в (18) принимает максимальное значение. Необходимым условием максимума этого показателя, как функция переменных f_k , является равенство нулю частных производных по каждой из переменных. Таким образом, f_k^α может быть найдено из системы уравнений

$$\frac{\partial}{\partial f_k} \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{t=1}^M (B_{i,t} + \alpha \Omega_{i,t}) f_i f_t + \sum_{i=1}^M f_i a_i \right) = 0, \quad k = 1, 2, \dots, M \quad (19)$$

Матрицы \mathbf{B} и $\mathbf{\Omega}$ симметричные, поэтому система (19) преобразуется к виду

$$\sum_{i=1}^M (B_{k,i} + \alpha \Omega_{k,i}) f_i = a_k, \quad k = 1, 2, \dots, M \quad (20)$$

Отсюда следует, что

$$f_k^\alpha = \sum_{i=1}^M ((\mathbf{B} + \alpha \mathbf{\Omega})^{-1})_{k,i} a_i, \quad k = 1, 2, \dots, M. \quad (21)$$

Учитывая связь значений a_i со значениями интенсивности рассеяния (см. (12)) получаем

$$f_k^\alpha = \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N ((\mathbf{B} + \alpha \mathbf{\Omega})^{-1})_{k,i} \frac{K_{j,i}}{S_j^2} I_j, \quad k = 1, 2, \dots, N. \quad (22)$$

Среднеквадратичная неопределенность значений решения (22) для распределения вероятностей (18) вычисляется по формуле

$$\Delta f_k^\alpha = \sqrt{((\mathbf{B} + \alpha \mathbf{\Omega})^{-1})_{k,k}}. \quad (23)$$

Поскольку распределение (13) «обостряется» с увеличением α , неопределенность (23) монотонно убывает при увеличении параметра регуляризации. Эта неопределенность характеризует устойчивость найденного с учетом регуляризации решения.

4. Выбор оптимального значения параметра регуляризации

Выбору оптимального значения параметра регуляризации $\alpha_{\text{опт}}$ должен, вообще говоря, предшествовать выбор сетки $[Rg_k]_{k=1}^M$ аргументов искомой функции, прежде всего выбор общего количества M точек сетки и общего закона распределения их густоты (равномерный, равномерно логарифмический и т.д.). Однако критерием правильности выбора сетки может служить характерное поведение трех определяемых ниже функций $\Phi(\alpha)$, $\Phi_0(\alpha)$, $X(\alpha)$, позволяющее наиболее уверенно выбрать $\alpha_{\text{опт}}$. Такое характерное поведение для конкретного модельного примера представлено на рис. 3. в следующем разделе.

Оптимальное значения параметра регуляризации определяется в настоящей работе подобно тому, как это делается в методе косвенного Фурье-преобразования («метод точки перегиба» [9]). Выбирается сетка по α в достаточно широком диапазоне значений (в настоящей работе использовался диапазон $10^{-10} \dots 10^{10}$ и равномерно логарифмическая сетка). Для значения α находится решение (22), по найденному решению с помощью формулы (8) восстанавливается набор значений интенсивности Γ^α и вычисляется средний квадрат нормированного на дисперсию расхождения между экспериментальными и восстановленными значениями интенсивности (оценочная функция):

$$\Phi(\alpha) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{(I_j^\alpha - I_j)^2}{S_j^2}. \quad (24)$$

Если диапазон значений параметра α выбран верно, то внутри него содержится интервал (окрестность оптимального значения $\alpha_{\text{опт}}$), в котором решение f^α близко к истинному виду $f(Rg)$. При значениях много меньших $\alpha_{\text{опт}}$ найденное решение хотя и дает «маленькие» значения функции $\Phi(\alpha)$, но из-за существенной некорректности задачи отличаться от истинного вида $f(Rg)$ сильно осциллирующими «шумовыми» добавками. При значениях больших $\alpha_{\text{опт}}$ в решении будут «сглаживаться» информативные детали истинного вида $f(Rg)$. Значениям α , лежащим в окрестности $\alpha_{\text{опт}}$, соответствует различие

между интенсивностями I_j^α и I_j порядка среднего квадратичного отклонения S_j . При этом в окрестности $\alpha_{\text{ОПТ}}$ функция $\Phi(\alpha)$ должна быть приблизительно равна единице, должна иметь точку перегиба и должна слабо изменяться при изменении значения α в несколько раз (см. рис. 3.). Однако, величины S_j , определяемые из эксперимента, известны неточно и указанное поведение может не быть выражено явно, поэтому для уточнения $\alpha_{\text{ОПТ}}$ используется точка перегиба квадратичной формы

$$X(\alpha) = \sum_{i=1}^M \sum_{t=1}^M \Omega_{i,t} f_i^\alpha f_t^\alpha. \quad (25)$$

По нашим наблюдениям, неправильный выбор сетки $[Rg_k]_{k=1}^M$ (например, выбор избыточного количества точек) даже при использовании значения $\alpha_{\text{ОПТ}}$, найденного описанным выше методом, приводит к тому, что в решении f^α присутствуют отрицательные значения, не имеющие физического смысла. Их вклад в решение можно оценить, вычислив интенсивности I_0^α на основе распределения f_0^α , в котором отрицательные значения f^α заменены нулевыми. Отрицательные значения, очевидно, несущественны, если выполнено условие

$$|\Phi(\alpha) - \Phi_0(\alpha)|/\Phi(\alpha) \ll 1, \quad (26)$$

где

$$\Phi_0(\alpha) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{(I_{0j}^\alpha - I_j)^2}{S_j^2} \quad (27)$$

— оценочная функция, вычисленная для интенсивностей I_0^α по аналогии с функцией (24). С другой стороны выполнение условия (26) одновременно с условием $\min(\Phi(\alpha)) \gg 1$ означает, что сетка аргументов искомой функции выбрана слишком грубо или не соответствует диапазону радиусов инерции рассеивающих частиц. Предлагаемое условие (26) несущественности отрицательных значений является более строгим, чем условие близости к единице величины [20]

$$pos = \|f_0^\alpha\|/\|f^\alpha\| \quad (28)$$

Здесь $\|\dots\|$ — норма функции, заданная формулой

$$\|f\| = \sqrt{\int_{R_{\min}}^{R_{\max}} (f(Rg))^2 dRg} \approx \sqrt{\sum_{i=0}^M (f(Rg_i))^2 C_i \left([Rg_k]_{k=1}^M\right)}, \quad (29)$$

например, с коэффициентами (9).

5. Проверка эффективности метода

Метод был опробован на распределении типа Шульца-Зимма:

$$f(Rg) = C \cdot Rg^n \exp(-\beta \cdot Rg), \quad (30)$$

с параметрами: $n = 5$, $\beta = 0.4 \text{ нм}^{-1}$ (график представлен на рис. 2а). Распределения похожего вида, например, наблюдается средствами электронной микроскопии для нанопорошка диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях [21, 22]. Выбранным параметрам, отвечает максимальный радиус инерции 12,5 нм и в случае сферических частиц — радиус около 16 нм. Константа C была выбрана так, чтобы функция (30) в максимуме принимала единичное значение.

На основе модельного распределения (30) по формуле (7) при $q_j = (0,02 \dots 2) \text{ нм}^{-1}$ были вычислены значения интенсивности рассеяния $I_j = I_{ft}(q_j, \varepsilon)$ с использованием нормированных интенсивностей (2) – (4) для частиц трех рассматриваемых форм и семи значений коэффициента анизотропии ε в интервале $0,5 \dots 2$. В свою очередь для каждой из интенсивностей с помощью формул (22) и (23), для тех же форм и значений ε , была «восстановлена» функция распределения $\tilde{f}(Rg)$ и вычислена ее неопределенность Δf при оптимальном значении параметра регуляризации. Отрицательные значения в восстановленной функции заменялись нулевыми. В качестве среднеквадратичных погрешностей точек были взяты типичные для рентгеновского эксперимента значения $S_j = \sqrt{I_j}$. Результаты оказались весьма удовлетворительными в случае совпадения исходной формы и значения ε с формой и анизотропией, используемых при восстановлении функции распределения. Далее процедура восстановления была опробована на «зашумлённых» интенсивностях, моделирующих результаты эксперимента:

$$J_j = I_j + S_j x_j, \quad j = 1 \dots N \quad (31)$$

где x_j – случайная величина, распределённая по нормальному закону с математическим ожиданием 0 и дисперсией 1. На основе значений интенсивности J_j были также восстановлены функции распределения и найдены их неопределенности. Сравнение результатов для равномерной и равномерно логарифмической сетки радиусов инерции показало, что второй вариант сетки предпочтительнее. Представленные ниже результаты найдены для неё.

Качество восстановления определялось по относительному отклонению восстановленного распределения от исходного:

$$\delta(f, \tilde{f}) = \frac{\|f - \tilde{f}\|}{\|f\|} \quad (32)$$

с нормой, вычисляемой по формуле (29).

В таблице 2 представлены результаты вычисления относительного отклонения $\delta(f, \tilde{f})$ для $\tilde{f}(Rg)$, найденных по «зашумлённым» интенсивностям J_j . Относительные отклонения, вычисленные для функции распределения, восстановленной на основе «незашумлённых» интенсивностей I несущественно отличаются в меньшую сторону от представленных в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, если предполагаемые форма и анизотропия совпадают с исходными (главная диагональ таблицы), то отклонение восстановленного распределения от исходного не превышает 4%. При совпадении предполагаемой и исходной форм значение $\delta(f, \tilde{f}) \leq 4\%$ достигаются и для не совпадающих значений анизотропии, если $\varepsilon = 0,8 \dots 1,2$ (выделенные недиагональные ячейки в диагональных секторах таблицы).

На рисунке 2а представлены исходная функция распределения и три восстановленных при трех предполагаемых формах частиц. Была использована интенсивность рассеяния для системы эллипсоидов с анизотропией $\varepsilon = 1$ (шары), восстановление проводилось также для $\varepsilon = 1$. Здесь хорошо заметно, что восстановленное и исходное распределения хорошо совпадают, если предполагаемая форма частиц совпадает с исходной.

Неопределённость Δf , вычисляемая по формуле (23), вообще говоря, не соответствует различию между восстановленной и исходной функциями распределения, но при

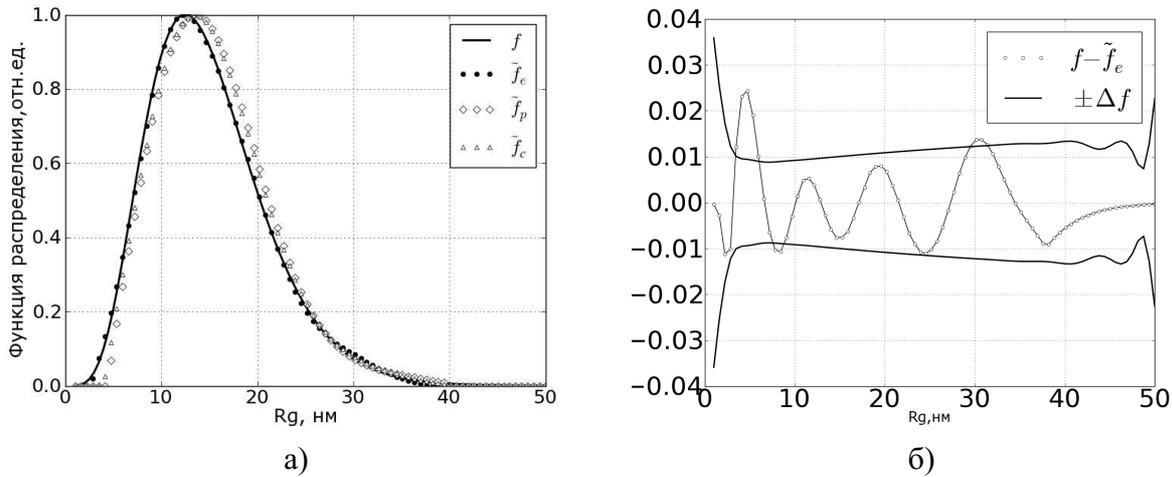


Рис. 2. а) Исходная функция распределения (f) и функции распределения, восстановленные для трех предполагаемых форм: эллипсоиды (\tilde{f}_e), цилиндры (\tilde{f}_c), параллелепипеды (\tilde{f}_p); б) сравнение разности исходной и восстановленной функций при совпадении «истинной» и предполагаемой форм с полосой неопределенности $\pm\Delta f$

восстановлении с оптимальным значением параметра регуляризации и «правильной» предполагаемой форме частиц абсолютная погрешность восстановления $|f - \tilde{f}^\alpha|$ оказалась близкой к неопределенности Δf . Это утверждение справедливо для всех восстановленных распределений, соответствующих диагонали Таблицы 2. Его иллюстрирует представленный на рис. 2б график разности между восстановленной и исходной функциями распределения «на фоне» полосы неопределенности.

Характерное поведение оценочных функций $\Phi(\alpha)$, $\Phi_0(\alpha)$ и функции $X(\alpha)$, используемых при выборе оптимального значения $\alpha_{\text{опт}}$ параметра регуляризации, показано на рис. 3. на примере восстановления функции распределения шарообразных частиц. На этом же рисунке приведено относительное отклонение $\delta(f, \tilde{f})$, которое около значения $\alpha_{\text{опт}}$ имеет отчетливый минимум. Кроме того, здесь же изображено отличие от единицы критерия ros несущественности отрицательных значений, вычисляемого по формуле (28).

Для модельного распределения $f(Rg)$ и каждого распределения $\tilde{f}(Rg)$ была вычислена удельная поверхность частиц $S_{уд}$, приходящаяся на единицу собственного суммарного объёма частиц.

Суммарную поверхность и суммарный объём всех частиц в полидисперсной системе, используя формулу (6), можно представить в виде

$$S = \int S_{ft}(Rg, \varepsilon) dN(Rg) = \int S_{ft}(Rg, \varepsilon) \frac{dV(Rg)}{V_{ft}(Rg, \varepsilon)} = \tilde{N}' \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} S_{ft}(Rg, \varepsilon) \frac{f(Rg) dRg}{V_{ft}(Rg, \varepsilon)}, \quad (33)$$

$$V = \int dV(Rg) = \tilde{N}' \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} f(Rg) dRg \quad (34)$$

где $S_{ft}(Rg, \varepsilon)$ — площадь одной частицы с радиусом инерции Rg и анизотрией ε , C' — коэффициент пропорциональности в формуле (6). Отношение поверхности к объёму для

ТАБЛИЦА 2. Относительные (в %) отклонения $\delta(f, \tilde{f})$ восстановленных функций распределения от исходной для трех форм и значений коэффициента анизотропии ε в интервале 0,5 ... 2. Выделены значения $\delta(f, \tilde{f}) \leq 4\%$

ПРЕДПОЛАГАЕМЫЕ ФОРМЫ И АНИЗОТРОПИИ

		эллипсоид						цилиндр						параллелепипед									
		0.5	0.63	0.8	1	1.25	1.6	2	0.5	0.63	0.8	1	1.25	1.6	2	0.5	0.63	0.8	1	1.25	1.6	2	
ИСХОДНЫЕ ФОРМЫ И АНИЗОТРОПИИ	эллипсоид	0.5	1.7	16.2	26.1	29.1	26	15.4	7.5	5.2	18	24.3	23.2	15.7	5.9	26.5	17.5	9.4	19.9	23.6	19.7	9.6	15.3
		0.63	18.2	3.4	11.5	14.4	11.3	5.9	19.9	15.4	7	11.6	10.1	6.1	19.8	41.9	36.7	15.1	11.4	12.4	10.8	14.2	30.8
		0.8	31.1	11.6	1.4	3.7	1.5	12.5	30.7	27.9	12.3	7.2	7.5	13.9	31.2	53	52.1	26.1	14.3	12.5	14.2	24.9	42.7
		1	35.4	15.1	3.8	1.7	4	15.9	34.1	32	15.4	9.4	9.8	17.2	34.8	56.4	56.2	29.8	17.1	14.5	16.9	28.4	46.5
		1.25	31.5	12.3	2.7	4	2.7	13.1	31.3	28.4	12.9	7.9	8.1	14.5	31.9	53.9	58.6	26.9	15.3	13.7	15.2	25.5	43.8
		1.6	18.5	3.6	12.5	15.7	12.3	2.8	18.6	16.9	9.3	12.9	11.7	6.3	18.8	41.1	39.7	16.4	13	14.4	12.3	14.1	30.4
		2	9.8	20.1	30	33	29.8	18.2	3.3	13.6	23.4	29.5	28.4	20	5.2	23.3	22.7	17.3	26.7	29.7	26.5	14.6	13
		цилиндр	0.5	6.5	14.3	23.7	26.6	23.6	14.1	11.8	2.1	14	20.5	19.4	11.8	9.2	30.1	19.9	4.3	15.1	18.7	15	5.6
0.63	20		8	12.8	15.4	12.8	9.2	22.1	15.8	2.5	7.7	6.6	4	21.2	42.7	37.4	13.4	4.7	6.6	4.2	13	31.5	
0.8	29		12.7	9.7	10.9	9.7	14	29.6	24.4	8.4	2.7	3.4	11.2	28.9	50	55.3	21.8	8.8	5.9	8.8	21	39.9	
1	26.6		10.3	8.9	10.9	9	11.8	27.5	22.4	6.3	2.2	2	9.2	27	48.5	48.2	19.9	7.2	5.1	7.1	19	37.9	
1.25	19		7.6	14	16.8	14	8.4	20.2	14.7	4	10.1	8.8	3.6	19	41.1	42.8	12.7	7.3	9.2	6.6	11.3	29.6	
1.6	9.5		19.8	29.6	32.6	29.5	18.5	6.4	12.3	21.8	28	26.8	18.4	3.1	23.4	20.3	14.4	23.8	26.9	23.3	11.2	11.4	
2	29.3		41.4	50.4	53.1	50.1	39.3	22	33.8	44.4	50.1	49.1	41.1	23.3	2.4	30.6	36.7	46.9	49.9	46.7	34.1	14.9	
параллелепипед	0.5		15.8	29.2	38	40.6	37.9	28.5	16.7	17.1	29.2	35	34.1	27.3	14.4	19.4	3.3	18.7	29.6	32.9	29.4	18.8	10
	0.63	11.9	15.7	24	26.7	24	15.9	16	6.7	13	19.3	18.3	11.6	13.1	32.6	22	3.1	12.7	16.2	12.6	5	20.2	
	0.8	24	14.1	16.8	18.6	16.8	15.1	25.7	18.1	6.8	9	8.6	9.2	23.9	44.1	43.1	14.3	3.2	4.2	3.3	14.2	33	
	1	27.1	14.6	15.8	17.1	15.8	17	28.5	21.7	7.8	8	7.6	11.2	26.6	47.3	45.8	18.1	5.7	2.6	4.9	17.4	35.7	
	1.25	22.5	12.5	16	18.1	16	13.8	24.5	17.2	5.7	8.8	8.3	8.1	22.9	43.4	41.4	13.5	2.1	4.4	2	13.3	32.1	
	1.6	14.7	16.2	24.3	27	24.2	16.1	16.4	9.5	13.2	19.5	18.5	11.7	12.9	32.9	31	6.6	13.2	16.5	12.9	3.9	20.1	
	2	18.1	30.4	39.7	42.5	39.6	29.2	14.9	20.5	31.2	37.3	36.2	28.3	12.4	15.8	19.4	21.7	32.2	35.4	31.9	19.3	3.3	

каждого из рассмотренных типов частиц обратно пропорционально радиусу инерции:

$$\frac{S_{ft}(Rg, \varepsilon)}{V_{ft}(Rg, \varepsilon)} = K_{ft}(\varepsilon) \frac{1}{Rg}, \tag{35}$$

причём коэффициент пропорциональности $K_{ft}(\varepsilon)$ определяется только формой частицы и степенью её анизотропии. В работе [23] применялся вариант формулы (35) для сферических частиц. Формулы коэффициентов для разных частиц приведены в таблице 3.

Из (33)–(35) получаем

$$S_{уд} = \frac{S}{V} = K_{ft}(\varepsilon) \frac{\int_{R_{\min}}^{R_{\max}} \frac{1}{Rg} f(Rg) dRg}{\int_{R_{\min}}^{R_{\max}} f(Rg) dRg} \approx K_{ft}(\varepsilon) \frac{\sum_{i=0}^M C_i (f_i/Rg_i)}{\sum_{i=0}^M C_i f_i}. \tag{36}$$

Здесь C_i — квадратурные коэффициенты.

По формуле (36) с использованием квадратурных коэффициентов (9) для исследуемых форм частиц и значений ε были вычислены удельные поверхности: $S_{уд}$ — для исходного распределения (30) и $\tilde{S}_{уд}$ — для всех восстановленных распределений $\tilde{f}(Rg)$. Неопределенность удельной поверхности $\tilde{S}_{уд}$, обусловленная неопределенностями (23) для каждого

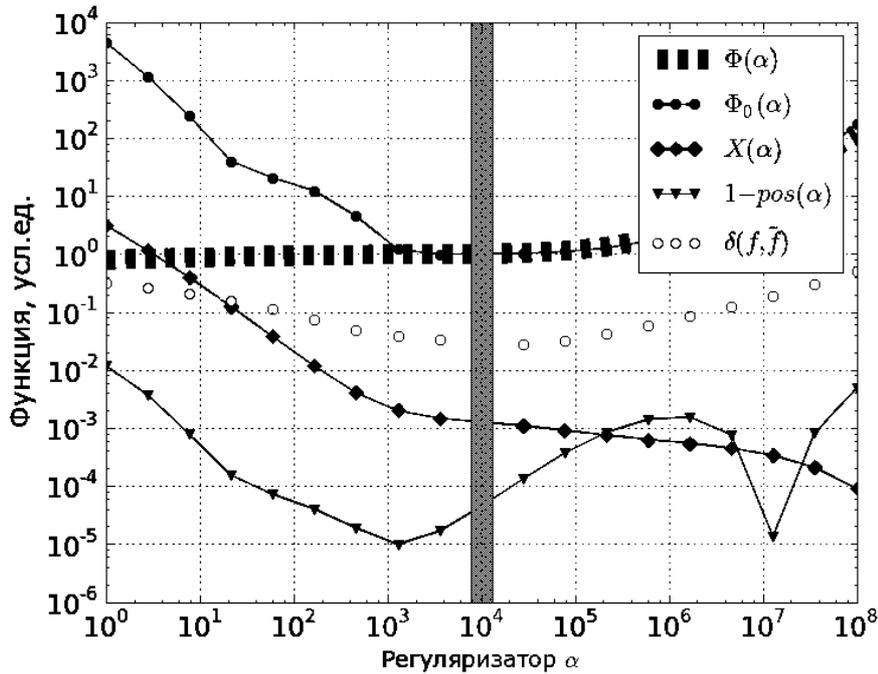


РИС. 3. Функции $\Phi(\alpha)$, $\Phi_0(\alpha)$, $X(\alpha)$, используемые при выборе оптимального значения $\alpha_{\text{ОПТ}}$ параметра регуляризации (см. (24), (27), (25) для случая восстановления функции распределения шарообразных частиц. Отличие от единицы критерия pos (28); $\delta(f, \tilde{f})$ — относительное отклонение восстановленного распределения от исходного. Вертикальной полосой отмечено оптимальное значение параметра

ТАБЛИЦА 3. Коэффициенты $K_{ft}(\varepsilon)$ в формуле (35) для трех типов частиц

Эллипсоид	Параллелепипед	Цилиндр
$K_e(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{3 \left[1 + \frac{\varepsilon^2}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} \ln \left(\frac{1+\sqrt{1-\varepsilon^2}}{\varepsilon} \right) \right]}{2\varepsilon \sqrt{\frac{5}{2+\varepsilon^2}}}, & \varepsilon < 1; \\ \frac{3 \left[1 + \frac{\varepsilon^2}{\sqrt{\varepsilon^2-1}} \arcsin \left(\frac{\sqrt{\varepsilon^2-1}}{\varepsilon} \right) \right]}{2\varepsilon \sqrt{\frac{5}{2+\varepsilon^2}}}, & \varepsilon > 1 \end{cases}$	$K_p(\varepsilon) = \frac{2(2\varepsilon+1)}{\varepsilon \sqrt{\frac{12}{2+\varepsilon^2}}}$	$K_c(\varepsilon) = \frac{2(2\varepsilon+1)}{\varepsilon \sqrt{\frac{24}{3+2\varepsilon^2}}}$

восстановленного распределения была найдена из соотношения

$$\Delta \tilde{S}_{\text{уд}} = \sqrt{\sum_{k=0}^M \left(\frac{\partial \tilde{S}_{\text{уд}}}{\partial f_k} \Delta f_k \right)^2}, \text{ где } \frac{\partial \tilde{S}_{\text{уд}}}{\partial f_k} = \frac{C_k}{\sum_{i=0}^M C_i f_i} \left(\frac{1}{Rg_k} - \frac{\sum_{i=0}^M C_i (f_i/Rg_i)}{\sum_{i=0}^M C_i f_i} \right), k = 1, 2, \dots, M \quad (37)$$

Относительная неопределенность удельной поверхности $\Delta \tilde{S}_{\text{уд}} / \tilde{S}_{\text{уд}}$, вычисленная по формулам (36), (37) практически для всех восстановленных функций распределения не превосходит 2,7%. Несколько больших значений относительной неопределенности получается в случае предполагаемой анизотрии $\varepsilon = 0,5$ для частиц в форме параллелепипедов.

Для всех случаев, соответствующих главной диагонали таблицы 2 (совпадение исходных и предполагаемых параметров) относительная неопределенность удельной поверхности лежит в интервале 1,1%... 1,7%.

В таблице 4 (четвертый столбец) даны значения «истинной» удельной поверхности $S_{уд}$, вычисленные (в $\text{м}^2/\text{см}^3$) по формуле (36) для исходного распределения (30). Заметим, что при одинаковой степени анизотрии «истинная» удельная поверхность для распределения эллипсоидов заметно меньше, чем для распределения цилиндров, а для распределения цилиндров в свою очередь меньше, чем для распределения параллелепипедов. Для каждой из форм частиц минимальная удельная поверхность получается в случае распределения изометричных частиц ($\varepsilon = 1$), причем отличие удельной поверхности распределения частиц с анизотрией $\varepsilon = 0,5$ или $\varepsilon = 2$ от удельной поверхности распределения изометричных частиц может достигать 20% (для эллипсоидов).

ТАБЛИЦА 4. «Истинная» удельная поверхность $S_{уд}$ (в $\text{м}^2/\text{см}^3$) и величина $\frac{\tilde{S}_{уд}-S_{уд}}{\Delta\tilde{S}_{уд}}$, где $\tilde{S}_{уд}$ — удельная поверхность, найденная из распределения $\tilde{f}(Rg)$, $\Delta\tilde{S}_{уд}$ — неопределенность удельной поверхности, найденная из неопределенности распределения. Выделены ячейки, для которых $\frac{\tilde{S}_{уд}-S_{уд}}{\Delta\tilde{S}_{уд}} \leq 1$.

		ПРЕДПОЛАГАЕМЫЕ ФОРМЫ И АНИЗОТРИИ																							
		эллипсоид							цилиндр							параллелепипед									
		ε	$S_{уд}$	0.5	0.63	0.8	1	1.25	1.6	2	0.5	0.63	0.8	1	1.25	1.6	2	0.5	0.63	0.8	1	1.25	1.6	2	
ИСХОДНЫЕ ФОРМЫ И АНИЗОТРИИ	эллипсоид	0.5	222	-0.1	0.2	0.7	0.9	0.5	0.0	-0.3	5.4	6.5	7.7	7.1	4.0	3.1	3.6	7.2	8.2	9.4	8.0	9.0	6.8	4.1	
		0.63	202	1.1	0.2	0.2	0.3	0.1	0.2	0.2	6.1	4.5	4.3	4.4	3.5	2.3	2.9	13.5	5.7	6.0	7.3	6.7	5.5	5.4	
		0.8	190	2.6	-0.1	0.0	0.0	0.0	-0.2	-0.6	9.9	6.3	7.0	6.3	5.0	2.9	28.0	18.6	10.6	9.3	8.8	8.8	6.6	18.1	
		1	186	1.9	0.1	0.1	0.2	0.2	0.0	-0.2	7.2	6.9	7.1	7.3	5.2	3.8	35.0	26.3	11.6	9.8	10.1	10.0	8.2	16.9	
		1.25	190	2.3	0.6	1.0	1.0	1.0	0.9	0.6	9.0	7.4	7.3	7.3	5.9	2.1	26.2	6.9	11.4	9.8	6.3	9.2	6.0	24.1	
		1.6	203	1.4	0.6	0.5	0.4	0.5	0.4	0.2	4.7	4.7	6.8	6.5	4.7	3.2	21.9	8.6	8.0	8.6	10.0	9.4	8.0	7.4	
	2	225	0.9	0.8	1.2	2.5	1.5	0.0	-0.3	8.1	8.8	9.1	8.4	6.2	2.5	3.9	10.0	10.9	7.8	8.3	7.3	6.5	5.0		
	цилиндр	0.5	244	-3.8	-5.4	-5.6	-6.0	-6.3	-5.8	-5.0	-0.1	0.6	0.9	0.2	-0.9	-1.6	-4.4	1.9	2.5	4.0	4.0	3.9	2.0	0.9	
		0.63	229	-3.9	-4.6	-5.3	-5.4	-5.5	-4.3	-3.9	0.3	0.2	0.0	-0.4	-0.9	-1.5	-3.9	3.9	2.8	3.1	3.3	3.1	2.4	1.7	
		0.8	220	-3.4	-3.3	-3.4	-3.5	-3.4	-3.3	-4.1	2.1	1.1	1.0	0.6	-0.2	0.3	29.3	3.7	2.9	3.6	3.9	3.4	2.1	10.7	
		1	219	-3.7	-4.0	-4.9	-5.3	-5.0	-4.0	-4.2	1.5	0.7	0.6	0.1	-0.4	-1.3	19.3	5.4	3.2	3.8	4.0	3.5	2.7	1.9	
		1.25	226	-2.6	-2.2	-3.5	-4.0	-3.4	-2.6	-2.5	1.2	1.6	1.2	1.1	0.5	0.0	-1.3	1.9	3.3	4.1	5.3	4.7	2.7	2.4	
1.6		244	-3.1	-2.7	-2.6	-2.8	-2.9	-2.6	-2.7	1.7	2.6	3.4	3.3	1.4	0.5	-0.2	4.7	5.0	5.8	6.7	5.9	5.1	3.5		
2	271	-1.8	-1.0	-1.0	-1.6	-1.1	-2.5	-4.2	5.3	6.5	7.0	5.3	3.7	1.4	-0.1	4.2	8.0	6.5	7.1	6.1	5.0	4.0			
параллелепипед	0.5	277	-5.5	-6.6	-7.3	-8.3	-7.3	-7.2	-6.5	-1.3	0.0	0.1	-0.6	-1.0	-2.7	-6.0	0.0	1.9	3.6	3.2	3.5	1.4	0.2		
	0.63	257	-5.6	-6.4	-7.2	-7.1	-6.9	-5.7	-5.1	-1.6	-1.7	-2.0	-2.6	-2.7	-3.2	-6.5	0.0	0.2	0.7	0.9	0.7	0.5	-0.3		
	0.8	244	-5.3	-4.4	-5.3	-4.7	-4.9	-4.2	-4.1	-1.9	-0.2	-0.6	-0.2	-1.3	0.2	10.2	0.8	0.8	1.0	1.0	0.9	1.1	0.2		
	1	240	-7.3	-5.0	-3.5	-3.3	-3.5	-2.2	-1.9	-2.3	-0.6	-0.5	-0.8	-1.0	0.2	6.6	0.9	1.2	0.0	0.1	0.1	0.5	1.0		
	1.25	244	-7.3	-5.6	-6.5	-7.1	-7.3	-5.6	-5.1	-2.6	-1.9	-2.3	-2.8	-2.6	-3.1	6.0	0.5	-0.2	0.1	0.3	0.1	-0.1	-1.1		
	1.6	259	-3.8	-3.0	-5.6	-6.2	-5.2	-3.5	-3.1	-0.9	-0.9	-1.1	-1.6	-1.3	-2.4	-3.7	0.2	0.3	0.7	1.0	1.0	0.5	0.2		
2	283	-5.6	-5.7	-5.1	-5.7	-4.8	-4.5	-4.1	-0.9	-0.3	-1.1	-1.4	-2.0	-1.9	-2.9	0.2	1.3	2.7	2.9	2.5	0.9	0.6			

Качество неопределенности (37) удельной поверхности оценивалось с помощью отношения $\frac{\tilde{S}_{уд}-S_{уд}}{\Delta\tilde{S}_{уд}}$, значения которого приведены в таблице 4. Из этой таблицы видно, что,

если предполагаемая форма и анизотропия частиц совпадают с истинными (диагональ таблицы), то $\tilde{S}_{уд}$ и $S_{уд}$ различаются на величину, не превышающую $\Delta\tilde{S}_{уд}$. Таким образом неопределенность удельной поверхности (37) адекватно оценивает отличие восстановленной удельной поверхности от «истинной». Кроме того, оказалось, что при совпадении предполагаемой и «истинной» формы частиц, даже при неправильном предположении об анизотропии и сильном различии между восстановленным и исходным распределением, удельная поверхность, вычисленная по восстановленной функции распределения оказывается близка к истинной. Так, например, расчеты показывают, что для распределений эллипсоидальных частиц с $\varepsilon = 0,63 \dots 1,6$, исходная и восстановленная функции распределения могут различаться почти на 30% (верхний левый сектор таблицы 2), а относительное отклонение восстановленного значения $\tilde{S}_{уд}$ от истинного $S_{уд}$ не превышает 3%. Высокая точность восстановления удельной поверхности для заданной интенсивности рассеяния, получаемая несмотря на сильную зависимость восстановленной функции распределения от предполагаемой анизотропии, по-видимому, обусловлена тем, что удельная поверхность тесно связана с основными параметрами самой интенсивности: инвариантом Порода и асимптотикой при больших векторах рассеяния [3].

6. Заключение

Предлагаемый вариант метода статистической регуляризации является обобщением метода предложенного в работе [11] в следующем смысле: во-первых, в качестве аргумента функции распределения выбран универсальный геометрический параметр – радиус инерции; во-вторых, представленный вариант метода приспособлен для работы с произвольной сеткой аргумента, в частности, в представлении стабилизирующего функционала (15) учтены квадратурные коэффициенты. Выбор радиуса инерции в качестве аргумента функции распределения позволяет обобщить метод для полидисперсных систем частиц произвольной формы.

От распределения по радиусам инерции несложно перейти к распределению по геометрическим размерам (см. второй столбец таблицы 1). Варьирование сетки радиусов инерции и использование более точных квадратурных коэффициентов даёт возможность выбрать наилучший вариант расстановки узлов при минимальном их количестве, что в свою очередь обеспечивает большую устойчивость решения к появлению нефизических отрицательных значений функции распределения. При этом характерное поведение (рис. 3) оценочных функций (24), (27) и квадратичной формы (25) позволяет не только найти оптимальное значение параметра регуляризации, но и служит критерием правильности выбора сетки.

При восстановлении функции распределения описанным методом для трех рассмотренных форм частиц (эллипсоид вращения, прямой цилиндр, прямоугольный параллелепипед) и коэффициентов анизотропии в интервале $0,5 \dots 2$ относительное отклонение восстановленной функции от исходной не превышает 4% (главная диагональ таблицы 2). Такой результат представляется весьма удовлетворительным, поскольку в работах [11,12] при решении подобной задачи расхождение между исходными и восстановленными функциями распределения достигало 20 %.

Существенная некорректность решаемой задачи делает, вообще говоря, затруднительным определение точности найденного решения, однако, как оказалось, неопределенность (23) функции распределения, восстановленной при оптимальном значении параметра регуляризации, служит хорошей оценкой для погрешности найденной функции распределения (рис 2б).

Для восстановления распределение объемов частиц по радиусам инерции с указанной выше точностью требуется априорная информация об истинной форме частиц и коэффициенте анизотропии. Такую информацию можно получить, например, из данных электронной микроскопии.

Удельная поверхность не зависит от электронного контраста на границах рассеивающих частиц и может служить удобным интегральным параметром, характеризующим полидисперсную систему. Кроме того, удельная поверхность, найденная по формуле (36), при известной плотности ρ материала частиц легко преобразуется в удельную поверхность на единицу массы: $S_{уд_m} = S_{уд}/\rho$. В случае проницаемых систем величина $S_{уд_m}$ с хорошей точностью измеряется адсорбционными методами [21]. Как показано для всех рассмотренных форм и значений анизотропии, метод расчета удельной поверхности и ее неопределенности по формулам (36), (37) даёт адекватную оценку доверительного интервала для $S_{уд}$ в случае, если форма и анизотропии частиц известны заранее (главная диагональ таблицы 4).

Рассмотренный метод вычисления удельной поверхности по функции распределения объемов позволяет находить $S_{уд}$ для частиц в составе композитных материалов, то есть в ситуации, когда адсорбционные методы не пригодны. Кроме того, при большом электронном контрасте материала частиц для использования такого метода в отличие от классического метода Порода [3] не требуется информация об объёмной доле материала частиц в рассеивающей системе.

Различие значений удельной поверхности, рассчитанных по восстановленной функции распределения для рассмотренных форм частиц при неправильном предположении о форме частиц, является довольно значительным (по отношению к неопределённости удельной поверхности). В связи с этим для исходного распределения (30) сравнение значения удельной поверхности, найденного по восстановленной функции распределения, со значением известным из других экспериментов, позволяет либо сузить круг предполагаемых параметров частиц, либо достаточно уверенно выбрать наиболее вероятную форму и степень анизотропии. Последнее в первую очередь справедливо для эллиптических частиц с небольшой анизотропией. Для них «истинное» значение $S_{уд}$ сильно отличается в меньшую сторону от значений $\tilde{S}_{уд}$, восстановленных для всех остальных предполагаемых типов частиц (первая строчка секторов в таблице 4.) . В то же время, если форма частиц «угадана» правильно, а истинное и предполагаемое значения анизотропии не точно совпадают, но лежат в пределах $\varepsilon = 0,63 \dots 1,6$, то разность восстановленного и истинного значения $S_{уд}$ почти во всех рассмотренных случаях не превышает утроенную неопределенность (37) (см. сектора на диагонали таблицы 4).

Литература

- [1] Guinier A., Fournet G. Small-angle Scattering of X-rays. — New-York: Wiley, 1955. — 268 p.
- [2] Glatter O., Kratky O. Small Angle X-ray Scattering. — London: Academic Press, 1982. — 515 p.
- [3] Свертун Д. И. Фейгин Л. А. Рентгеновское и малоугловое рассеяние. — М: Наука, 1986. — 280с.
- [4] Mittelbach P., Porod G. Zur Röntgenkleinwinkelstreuung verdünnter kolloider Systeme// Kolloid Z. Z. Polym. — 1965. — 202. — 40-49.
- [5] Letcher, J. H.; Schmidt, P. W. Small Angle X Ray Scattering Determination of Particle Diameter Distributions in Polydisperse Suspensions of Spherical Particles// J. Appl. Cryst. — 1966. — 37. — P.649-655.
- [6] Sjuberg B. Small-angle X-ray investigation of the equilibria between copper(II) and glycyl-L-histidylglycine in water solution. A method for analysing polydispersed systems // J. Appl. Cryst. — 1974. — 7. — P.192-199.
- [7] Yan Y.D., Clarke J. H. R. In-situ determination of particle size distributions in colloids // Advances in Colloid and Interface Science. — 1989. — 29. — P.277-318.

- [8] Уханова Е.А., Смирнов А.В., Фёдоров Б.А. Расчет Функции распределения сферических частиц по размерам по данным малоуглового рассеяния // Научно-технический вестник СПбГУ ИТМО. — 2009. — Т.2, №60. — С.66-75.
- [9] Glatter O. A new method for the evaluation of small-angle scattering data // J. Appl. Cryst. — 1977. — 10. — P.415-421.
- [10] Krauthauser H. G., Heitmann W., Kops A., Nimtz G. Small-Angle X-ray Scattering Analysis of Particle-Size Distributions of Mesoscopic Metallic Systems with Consideration of the Particle Form Factor// J. Appl. Cryst. — 1994. — 27. — P.558-562
- [11] Плавник Г.М., Кожевников А.И., Шишкин А.В. Применение метода статистической регуляризации для обработки данных малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Нахождение распределения неоднородностей по размерам// ДАН СССР. — 1976. — Т.226, №3. — С.630-633.
- [12] Плавник Г.М. Нахождение распределения по размерам малоанизотропических частиц неодинаковой формы методом малоугловой рентгенографии// Кристаллография. — 1984. — 29, Вып. 2. — С.210-214.
- [13] Bente Vestergaard B., Steen Hansen S. Application of Bayesian analysis to indirect Fourier transformation in small-angle scattering // Journal of Applied Crystallography. — 2006. — 39. — P.797-804.
- [14] Hansen S. Estimation of chord length distributions from small-angle scattering using indirect Fourier transformation // Journal of Applied Crystallography. — 2003. — №36. — P.1190-1196
- [15] Guinier A. La diffraction des rayons X aux tres petits angles: application a l'etude de phenomenes ultramicroscopiques// Ann. Phys. — 1939. — 12. — P.161-237.
- [16] Porod G. Abhängigkeit der Röntgen-Kleinwinkelstreuung von Form und Größe der kolloiden Teilchen in verdünnten Systemen. IV. // Acta Phys. Austr. — 1948. — 2. — P.255-292.
- [17] Mittelbach P. & Porod G. Zur Röntgenkleinwinkelstreuung verdünnter kolloider Systeme. VII. Die Berechnung der Streukurven von dreiachsigen Ellipsoiden// Acta Phys. Austr. — 1962. — 15. — P.122-147.
- [18] Тихонов А. Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. — М.: Наука, 1979. — 284 с.
- [19] Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. — М.: Наука, 1974. — 832с.
- [20] Svergun D.I. Determination of the regularization parameter in indirect-transform methods using perceptual criteria // J. Appl. Cryst. — 1992. — 25. — P.495-503.
- [21] Альмяшева О.В., Федоров Б.А., Смирнов А.В., Гусаров В.В. Размер, морфология и структура частиц нанопорошка диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях // НАНОСИСТЕМЫ: физика, химия, математика. — 2010. — Т.1, № 1. — С.26-36.
- [22] Tyrsted C., Becker J., Hald P., Bremholm M., Pedersen J.S., Chevallier J., Cerenius Y., Iversen S.B. Iversen B.B. In-Situ Synchrotron Radiation Study of Formation and Growth of Crystalline $Ce_xZr_{1-x}O_2$ Nanoparticles Synthesized in Supercritical Water// Chem. Mater. — 2010. — V.22, №5. — P.1814-1820.
- [23] Shull C.G., Roess L. C. X-Ray Scattering at Small Angles by Finely-Divided Solids. I. General Approximate Theory and Applications.// Journal of Applied Physics. — 1947. — V.18, №3. — P.295-307.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ИСКАЖЕНИЙ СИГНАЛА В СИСТЕМАХ КВАНТОВОЙ КРИПТОГРАФИИ

С. М. Кынев, А. Е. Иванова, В. И. Егоров, А. В. Глейм, А. В. Рупасов, С. А. Чивилихин
Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных
технологий, механики и оптики
egorovvl@gmail.com, aglejm@yandex.ru

PACS 03.67.-a

Рассмотрена аналитическая модель, описывающая поляризационные искажения оптического сигнала при его прохождении по волоконной линии связи. Модель применена для описания принципов компенсации искажений слабого сигнала в различных типах систем квантовой криптографии.

Ключевые слова: квантовая криптография, двулучепреломление, зеркала Фарадея.

1. Введение

Практической реализации систем квантовой криптографии [1–4] препятствует ряд технических проблем, вызванных существенным отличием реальных оптических устройств от их идеализированного представления. Одной из них является негативное воздействие двулучепреломления в оптическом волокне и других элементах линии связи, искажающее поляризацию квантового сигнала и отрицательно сказывающееся на операционной скорости, эффективности, безопасности и надёжности систем квантовой криптографии.

В устройствах, использующих поляризационное кодирование [1], необходимо сохранять этот параметр сигнала на всей протяжённости оптического тракта. В этом случае единственной возможностью, по-видимому, является использование дорогостоящих специальных оптических волокон, сохраняющих поляризацию. В установках, в которых в качестве модулируемого параметра выступает фаза излучения [2], достаточно обеспечивать только одинаковость поляризации интерферирующих фотонов в момент их взаимодействия, что значительно снижает требования к сохранению поляризации. Переход к согласованным plug-and-play системам позволяет решить эту задачу с помощью зеркал Фарадея [3]. В системах квантовой рассылки ключа на поднесущих частотах модулированного излучения (КРКПЧ) [4] отсутствует необходимость пассивного контроля поляризации, так как изменение характеристик центральной и боковых (поднесущих) частот при прохождении по оптическому волокну остаётся одинаковым. В этих системах, однако, требует решения проблема компенсации поляризационной зависимости электрооптических модуляторов.

Несмотря на то, что на практике указанные проблемы были успешно решены, на сегодняшний день отсутствует устоявшийся способ теоретического представления поляризационных искажений. Это связано с тем, что точное аналитическое описание двулучепреломления в волокне является затруднительным. Отдельные участки линии связи имеют различные характеристики и испытывают разные внешние воздействия; поэтому направление быстрой и медленной осей в них изменяется во времени и пространстве случайным образом [5]. В работе [6] была предложена операторная модель двулучепреломления и поляризационной модовой дисперсии, хорошо подходящая для описания систем квантовой

информатики. В данной работе модель применена к системам квантовой криптографии: продемонстрирована эволюция сигнала в линиях оптической связи и рассмотрены известные механизмы компенсации искажений.

2. Поляризационные искажения сигнала в системах квантовой криптографии

В любой точке линии связи импульс поляризованного излучения можно разделить на две ортогональные поляризационные моды. В идеальном волокне с цилиндрической сердцевиной при отсутствии дефектов эти составляющие не претерпевают бы изменений, и состояние поляризации сохранялось бы. Однако реальное волокно характеризуется различием формы сердцевины по длине тракта из-за механических и тепловых воздействий при эксплуатации, дефектов в местах соединений и разветвлений, а также неравномерностей, образующихся в процессе производства. Все эти факторы приводят к возникновению двулучепреломления и поляризационной модовой дисперсии, и импульс, распространяясь в волокне, постепенно приобретает произвольную поляризацию [5].

Вклад других элементов является постоянной величиной, определяемой их физическими характеристиками. В частности, в электрооптических модуляторах используются нелинейные кристаллы, обладающие сильным двулучепреломлением. При прохождении света через них происходит побочное изменение поляризации, так как одна из поляризационных мод задерживается относительно другой. Кроме того, ортогональные моды при прохождении через модулятор претерпевают различные фазовые сдвиги. Это приводит к тому, что синфазные, но по-разному поляризованные, волны после прохождения одного и того же модулятора имеют разную фазу.

В квантовой криптографии, при работе с предельно слабыми сигналами, на передний план выходит ослабление интерференционных эффектов, вызванное искажениями поляризации импульсов. Ортогонально поляризованные когерентные монохроматические волны не интерферируют; при сложении интенсивность результирующей волны равна сумме интенсивностей двух волн, а поляризация изменяется в соответствии с разностью фаз между компонентами. Максимальная пиковая интенсивность интерференционной картины достигается для одинаково поляризованных синфазных волн (рис. 1). Следует учитывать, что невозможным оказывается применение усилителей и компенсаторов. Таким образом, контроль разности фаз и поляризации фотонов в системах квантовой криптографии является обязательным, так как его отсутствие накладывает серьезные ограничения на скорость генерации ключа и дальность передачи.

3. Математическое описание поляризационных искажений

Предложенный в работе [6] метод описания поляризационных искажений в волокне заключается в следующем. Оптическое волокно можно разделить на несколько участков небольшого размера, предположив, что в каждом из них волокно имеет различные направления «быстрой» и «медленной» осей двулучепреломления (рис. 2).

Выбранные направления по всей протяженности волокна считаются независимыми от времени: это упрощение допустимо в системах квантовой криптографии, где длительность прохождения сигнала на несколько порядков меньше характерного времени флуктуации двулучепреломления [5]. В этом случае двулучепреломление и поляризационно-модовую дисперсию можно описать операторами в матричной форме. Пусть состояние поляризации на n -ом участке задано вектором поляризационных мод:

$$E_n = \begin{pmatrix} E_{x_n} \\ E_{y_n} \end{pmatrix}. \quad (1)$$

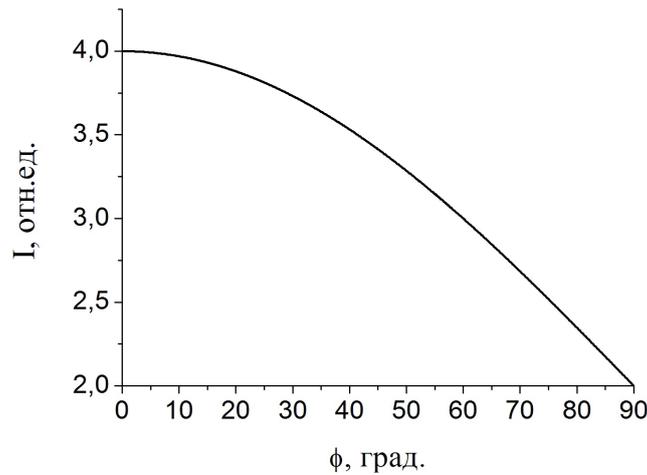


РИС. 1. Зависимость пиковой интенсивности от угла между плоскостями поляризации интерферирующих импульсов

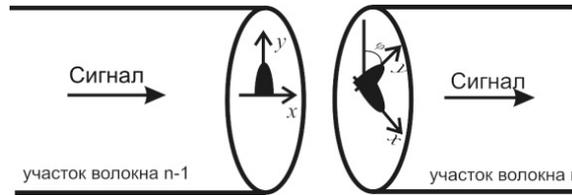


РИС. 2. Изменение ориентации «быстрой» и «медленной» осей на соседних участках волокна

Обмен энергией между модами характеризуется матрицей вращения, угол φ задает изменение ориентации быстрой и медленной осей на каждом участке:

$$R_{n-1} = \begin{pmatrix} \cos \phi_{n-1} & \sin \phi_{n-1} \\ -\sin \phi_{n-1} & \cos \phi_{n-1} \end{pmatrix}, \tag{2}$$

а поляризационно-модовая дисперсия задана матрицей фазовой задержки:

$$L_n = \begin{pmatrix} e^{-i\omega(T_n + \frac{\delta\tau_n}{2})} & 0 \\ 0 & e^{-i\omega(T_n - \frac{\delta\tau_n}{2})} \end{pmatrix}, \tag{3}$$

где T_n — средняя групповая задержка, а $\delta\tau_n$ характеризует поляризационно-модовую дисперсию на n -ном интервале, связанную с двулучепреломлением соотношением:

$$\delta\tau = \frac{Bz}{c}, \tag{4}$$

где B — разница показателей преломления для ортогональных мод, z — длина участка волокна, c — скорость света в вакууме. Тогда изменение поляризации импульса при проходе по оптическому тракту можно представить как действие операторов L и R на вектор E :

$$E_n = L_n \cdot R_{n-1} \cdot E_{n-1}. \tag{5}$$

Сопоставив каждому участку волокна матрицу со случайными параметрами, а каждому оптическому элементу — с предварительно заданными, смоделируем преобразования импульса при прохождении света по линии связи. Рассмотрим, какое влияние оказывает двулучепреломление классической схеме протокола B92 (рис. 3).

комбинацию из 45-градусного фарадеевского вращателя и зеркала. В двухпроходной оптической схеме, состоящей из такого зеркала и установленного перед ним взаимного элемента с произвольной фазовой анизотропией (например, отрезка одномодового оптического волокна), выходная поляризация всегда ортогональна входной, независимо от анизотропии и входной поляризации [7]. Это позволяет стабилизировать поляризацию на выходе двухпроходной анизотропной оптической системы с нестабильными параметрами.

Представим действие фарадеевского зеркала оператором T :

$$T = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \tag{8}$$

Тогда перед детектированием состояния поляризации интерферирующих фотонов описываются выражениями:

$$E_1 = R_{MB} \cdot T \cdot R_{MB} \cdot R_{DB} \cdot T \cdot R_{DB} \cdot R_F \cdot R_{DA} \cdot R_{MA} \cdot T \cdot R_{MA} \cdot R_{DA} \cdot R_F \cdot E_0 = E_0, \tag{9}$$

$$E_2 = R_F \cdot R_{DA} \cdot R_{MA} \cdot T \cdot R_{MA} \cdot R_{DA} \cdot R_F \cdot R_{DB} \cdot T \cdot R_{DB} \cdot R_{MB} \cdot T \cdot R_{MB} \cdot E_0 = E_0, \tag{10}$$

то есть сохраняются. Это достигается ценой уменьшения скорости передачи и возрастания потерь, так как сигнал проходит удвоенное расстояние по линии связи.

Если заменить в схеме зеркала Фарадея обычными (что в математическом представлении эквивалентно замене оператора T единичной матрицей), то состояния поляризации не сохранятся, хоть и претерпевают одинаковое искажение. Это происходит благодаря тому, что в plug-and-play системах пучки проходят одинаковый путь. Несмотря на то, что в этом случае видность интерференционной картины будет значительно выше, чем в ситуации с разными поляризациями, зеркала Фарадея, как будет показано ниже, нужно использовать для компенсации поляризационной зависимости модуляторов Алисы и Боба, а также поскольку линейно поляризованные импульсы обладают наивысшим контрастом интерференционной картины.

5. Моделирование компенсации искажений в системах КРКПЧ

В системах КРКПЧ (рис. 5) необходимость контроля поляризации в волокне отсутствует.

Действительно, так как слабый сигнал на поднесущих частотах распространяется вместе с высокоинтенсивной несущей, на всём протяжении оптической линии связи компоненты импульса испытывают одинаковые изменения поляризации. В результате, после модуляции на приёмном узле видность интерференционной картины будет высокой. Тем не менее, это не снимает проблемы, связанной с поляризационной зависимостью фазовых модуляторов. Покажем, что использование зеркала Фарадея позволяет компенсировать

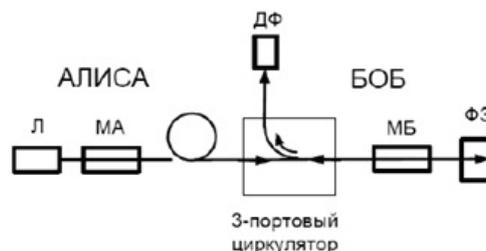


Рис. 5. Принципиальная схема системы квантовой рассылки ключа на поднесущих частотах (Л — лазер; МА, МБ — модуляторы; ФЗ — зеркало Фарадея)

негативные эффекты поляризационно-модовой дисперсии. Для этого возьмем импульс с произвольным значением поляризации (1) и применим к нему оператор фазовой задержки (3), что продемонстрирует первое прохождение импульса через фазовый модулятор:

$$L_n \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_x e^{-i\omega(T_n + \frac{\tau_n}{2})} \\ E_y e^{-i\omega(T_n - \frac{\tau_n}{2})} \end{pmatrix}. \quad (11)$$

После отражения от зеркала Фарадея компоненты импульса поменяются местами:

$$T \cdot L_n \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_y e^{-i\omega(T_n - \frac{\tau_n}{2})} \\ E_x e^{-i\omega(T_n + \frac{\tau_n}{2})} \end{pmatrix}. \quad (12)$$

После второго прохождения через модулятор получаем:

$$L_n T \cdot L_n \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_y e^{-i\omega(2T_n)} \\ E_x e^{-i\omega(2T_n)} \end{pmatrix}. \quad (13)$$

Видно, что эффекты двулучепреломления компенсировались (в показателе экспоненты отсутствует зависимость от τ_n), а фаза излучения при выключенном модуляторе определяется только временем прохождения света через устройство.

6. Заключение

Таким образом, аналитическая модель двулучепреломления в волокне с использованием матриц вращения и фазовой задержки была эффективно применена для описания искажений слабого сигнала в системах квантовой рассылки ключа нескольких типов и механизмов компенсации поляризационных искажений в них. Было показано, что практическая рассылка секретного ключа возможна лишь в двухпроходовых (plug-and-play) или однопроходовых (КРКПЧ) схемах, имеющих встроенный механизм компенсации искажений слабого сигнала. В обоих случаях зеркала Фарадея могут быть эффективно применены как для компенсации эффектов двулучепреломления и поляризационной модовой дисперсии, так и поляризационной зависимости фазовых модуляторов. Лежащий в основе теоретического описания операторный подход является традиционным в квантовой информатике, что значительно расширяет границы его применимости. В частности, он может быть использован для иллюстрации преобразований поляризации фотонов в оптических схемах, реализующих элементы квантового компьютера.

Работа выполнена в рамках тематического плана научно-исследовательских работ НИУ ИТМО.

Литература

- [1] Bennett C., Brassard G. Quantum cryptography: Public key distribution and coin tossing // Proceedings of IEEE International Conference on Computers, Systems and Signal Processing. — 1984. — P. 175-179.
- [2] Bennett C.H. Quantum cryptography using any two nonorthogonal states // Phys. Rev. Lett. — 1992. — V. 68. — P. 3121-3124.
- [3] Muller A., Herzog T., Huttner B., Tittel W., Zbinden H., Gisin N. «Plug and play» systems for quantum cryptography // Appl. Phys. Lett. — 1997. — V. 70. — P. 793-795.
- [4] Мазуренко Ю.Т., Меролла Ж.-М., Годжебюр Ж.-П. Квантовая передача информации с помощью поднесущей частоты. Применение к квантовой криптографии // Оптика и спектроскопия. — 1999. — Т. 86. — № 2. — С. 181-183.
- [5] Agrawal G.P. Fiber-optic communication systems. — John Wiley & Sons Publications, NY. — 2002. — 548 p.
- [6] Suetsugu Y., Kato T., Kakui M., Nishimura M. Effects of random mode coupling on polarization mode dispersion and power penalty in single-mode fiber systems // Optical Fiber Technology. — 1994. — V. 1. — P. 81-86.

- [7] Геликонов В.М., Геликонов Г.В., Иванов В.В., Новиков М.А. Фарадеевский компенсатор взаимной оптической анизотропии на основе поляризационного кольцевого интерферометра // Письма в ЖТФ. — 1999. — Т. 25. — № 10. — С. 57-63.

СИММЕТРИЗОВАННЫЕ КОМБИНАЦИИ *s*-, *p*-, *d*-, *f*-СПИНОРОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ФИЗИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В. П. Смирнов

Национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики,
Санкт-Петербург, Россия

smirnov36@mail.ru

Для изучения электронного строения молекул, кристаллов и наноструктур в локализованном базисе (линейные комбинации атомо-подобных орбиталей – ЛКАО метод) обычно используют атомо-подобные функции *s*-, *p*- и *d*-типа. Для повышения точности расчетов, а так же для расчета соединений с тяжелыми атомами, необходимо расширять базис путем включения в него атомо-подобных функций *f*-типа. При учете спин-орбитального взаимодействия базис должен состоять из произведений координатных функций на спиновые (из спиноров). В этой работе построены и приводятся в виде компактных таблиц симметризованные комбинации функций *s*-, *p*-, *d*-, и *f*-типа (со спиновыми множителями и без них) при симметризации по неприводимым представлениям обычных и двойных точечных групп с осями симметрии не выше шестого порядка.

Ключевые слова: точечные группы, двузначные представления точечных групп, симметризованный базис.

1. Введение

Одним из часто применяемых методов расчета электронной структуры молекул, кристаллов и наносистем является так называемый метод линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО метод). Это – вариационный метод, использующий в качестве базиса координатные функции атомного типа. При учете спин-орбитального взаимодействия координатные функции умножаются на спиноры. Для сокращения вычислительной работы базис симметризуют, учитывая частично или в полной мере симметрию исследуемой системы. До недавнего времени в базис включались как правило атомоподобные функции *s*-, *p*-, и *d*-типа. При расчете электронной структуры физических систем, содержащих атомы тяжелых элементов, необходимо включение в базис атомоподобных функций *f*-типа. Расширение базиса функциями такого типа повышает точность расчета и для систем, не содержащих атомы тяжелых элементов. А неуклонно возрастающая производительность вычислительной техники делает возможным такое расширение базиса в ЛКАО вычислениях.

В этой работе приводятся линейные комбинации координатных функций *s*-, *p*-, *d*-, и *f*-типа и ассоциированных с ними спиноров (*s*-, *p*-, *d*-, и *f*-спиноров), преобразующиеся по неприводимым представлениям (НП) точечных групп C_i , C_s , C_n , C_{nv} , C_{nh} , D_n , D_{nd} , D_{nh} ($n \leq 6$), T , T_h , T_d , O , O_h , Y , Y_h и их двойным аналогам (по двузначным НП перечисленных групп). Координатные базисные функций НП (БФНП) *p*- и *d*-типа часто приводят при таблицах характеров НП точечных групп (см., например, [5, 8–13] (только для *p*-функций) и во многих других монографиях аналогичного содержания). Автору не известны публикации

по симметризованным координатным функциям f -типа и s -, p -, d -, и f -спинорам (базисные спиноры НП — БСНП).

Что же касается обозначений НП точечных групп (однозначных и двузначных), то они одинаковы в подавляющем числе публикаций. Эта общепринятая система обозначений используется и в предлагаемой работе.

В разделе 2 обсуждается связь полиномов переменных x, y, z со сферическими функциями. В разделе 3 приведены таблицы координатных БФНП f - и (для полноты картины) s -, p -, d -типа для всех перечисленных выше точечных групп. Раздел 4 содержит информацию по симметризованным линейным комбинациям s -, p -, d -, и f -спиноров для некубических точечных групп в виде компактных таблиц. Аналогичная информация представлена в разделе 5 для кубических групп и группы икосаэдра Y .

Из экономии места не включены в таблицы сведения, относящиеся к группам, имеющим структуру прямых произведений $G \times I$ и $G \times C_s$, так как обозначения их НП такие же как в группах G , но с добавлением индексов g и u для групп $G \times I$ или штрихов ' и '' для групп $G \times C_s$, а четность полинома относительно инверсии и отражения в горизонтальной плоскости легко определяется. Это группы:

$$\begin{aligned} S_2 &= C_1 \times I, & S_6 &= C_3 \times I, & C_{2h} &= C_2 \times I, & C_{4h} &= C_4 \times I, & C_{6h} &= C_6 \times I, \\ D_{2h} &= D_2 \times I, & D_{4h} &= D_4 \times I, & D_{6h} &= D_6 \times I, & D_{3d} &= D_3 \times I, & D_{5d} &= D_5 \times I, \\ T_h &= T \times I, & O_h &= O \times I, & Y_h &= Y \times I; \\ C_{3h} &= C_3 \times C_s, & C_{5h} &= C_5 \times C_s, & D_{3h} &= D_3 \times C_s, & D_{5h} &= D_5 \times C_s. \end{aligned}$$

Эти же соотношения остаются верными и для соответствующих двойных групп, за исключением того, что двойные группы \bar{D}_{3h} и \bar{D}_{5h} не являются прямыми произведениями групп \bar{D}_3 и \bar{D}_5 на группу C_s .

В таблицах полиномы переменных x, y, z заданы в координатных системах, ось Z которых направлена по главной оси симметрии группы G или \bar{G} (если она имеется), или по одной из осей второго (группа T), четвертого (группы T_d и O) или пятого (группа Y) порядка.

2. Связь полиномов со сферическими функциями

Как решения однородного дифференциального уравнения (уравнения Лапласа) нормированные сферические функции определяются с точностью до фазового множителя. Определим нормированные так называемые присоединенные функции Лежандра $\tilde{P}_l^m(t)$ следующим образом

$$\tilde{P}_l^m(t) \equiv N_l^m P_l^m(t) = N_l^m \frac{1}{2^l l!} (1-t^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{l+m}}{dt^{l+m}} (t^2-1)^l, \quad 0 \leq m \leq l,$$

где N_l^m — нормировочный множитель:

$$N_l^m = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}}.$$

К сожалению, в научной и учебной литературе в различных источниках выбор упомянутого фазового множителя сделан по-разному, как и расположение индексов l и m , характеризующих саму сферическую функцию $Y(\theta, \varphi)$. Приведем несколько примеров

$$1. \quad Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \tilde{P}_l^{|m|}(\cos \theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi), \quad -l \leq m \leq l;$$

по Л. Шиффу [1] и Л.И. Блохинцеву [2]. В этой работе использован именно этот выбор фазового множителя в определении сферических функций.

$$2. \quad Y_l^m(\theta, \varphi) = \begin{cases} (-1)^m \tilde{P}_l^m(\cos \theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi), & 0 \leq m \leq l; \\ \tilde{P}_l^{|m|}(\cos \theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi), & -l \leq m \leq -1; \end{cases}$$

по А. Мессии [3];

$$3. \quad Y_l^m(\theta, \varphi) = \begin{cases} \tilde{P}_l^m(\cos \theta) \cdot \cos m\varphi, & 0 \leq m \leq l; \\ \tilde{P}_l^{|m|}(\cos \theta) \cdot \sin |m|\varphi, & -l \leq m \leq -1; \end{cases}$$

по И.Н. Бронштейну и К.А Семендяеву [4];

$$4. \quad Y_l^m(\theta, \varphi) = \begin{cases} (-1)^m i^l \tilde{P}_l^m(\cos \theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi), & 0 \leq m \leq l; \\ i^l \tilde{P}_l^{|m|}(\cos \theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi), & -l \leq m \leq -1; \end{cases}$$

по Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшицу [5];

$$5. \quad Y_m^{(l)}(\theta, \varphi) = \begin{cases} (-1)^m \tilde{P}_l^m(\cos \theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi), & 0 \leq m \leq l; \\ \tilde{P}_l^{|m|}(\cos \theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi), & -l \leq m \leq -1; \end{cases}$$

по Дж. Эллиоту и П. Доберу [6];

$$6. \quad Y_{l,m}(\theta, \varphi) = (-1)^m \tilde{P}_l^{|m|}(\cos \theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi), \quad -l \leq m \leq l;$$

по Н. Мотту и И. Снеддону [7].

В этой работе речь идет только о s -, p -, d -, и f - координатных функциях и ассоциированных с ними спинорах. Для них связь нормированных (при интегрировании по углам) полиномов нулевой, первой, второй и третьей степеней со сферическими функциям $Y_{l,m} \equiv Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ выражается следующим образом:

$$l = 0 : \quad \sqrt{\frac{1}{4\pi}} = Y_{0,0} \equiv s_0;$$

$$l = 1 : \quad \sqrt{\frac{3}{4\pi}} z = r Y_{1,0} \equiv p_0,$$

$$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} x = r \frac{Y_{1,1} + Y_{1,-1}}{\sqrt{2}} \equiv p_1, \quad \sqrt{\frac{3}{4\pi}} y = r \frac{Y_{1,1} - Y_{1,-1}}{i\sqrt{2}} \equiv p_2;$$

$$l = 2 : \quad \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3z^2 - r^2) = r^2 Y_{2,0} \equiv d_0,$$

$$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} (x^2 - y^2) = r^2 \frac{Y_{2,2} + Y_{2,-2}}{\sqrt{2}} \equiv d_1, \quad \sqrt{\frac{15}{4\pi}} xy = r^2 \frac{Y_{2,2} - Y_{2,-2}}{i\sqrt{2}} \equiv d_2;$$

$$\begin{aligned}
\sqrt{\frac{15}{4\pi}} xz &= r^2 \frac{Y_{2,1} + Y_{2,-1}}{\sqrt{2}} \equiv d_3, & \sqrt{\frac{15}{4\pi}} yz &= r^2 \frac{Y_{2,1} - Y_{2,-1}}{i\sqrt{2}} \equiv d_4; \\
\frac{1}{\sqrt{4\pi}} (x^2 + y^2 + z^2) &\equiv \tilde{d}_5; \\
l = 3 : \quad \sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5z^3 - 3zr^2) &= r^3 Y_{3,0} \equiv f_0, \\
\sqrt{\frac{21}{32\pi}} (5z^2 - r^2) x &= r^3 \frac{Y_{3,1} + Y_{3,-1}}{\sqrt{2}} \equiv f_1, & \sqrt{\frac{21}{32\pi}} (5z^2 - r^2) y &= r^3 \frac{Y_{3,1} - Y_{3,-1}}{i\sqrt{2}} \equiv f_2, \\
\sqrt{\frac{105}{16\pi}} (x^2 - y^2) z &= r^3 \frac{Y_{3,2} + Y_{3,-2}}{\sqrt{2}} \equiv f_3, & \sqrt{\frac{105}{4\pi}} xyz &= r^3 \frac{Y_{3,2} - Y_{3,-2}}{i\sqrt{2}} \equiv f_4, \\
\sqrt{\frac{35}{32\pi}} x (x^2 - 3y^2) &= r^3 \frac{Y_{3,3} + Y_{3,-3}}{\sqrt{2}} \equiv f_5, & \sqrt{\frac{35}{32\pi}} y (3x^2 - y^2) &= r^3 \frac{Y_{3,3} - Y_{3,-3}}{i\sqrt{2}} \equiv f_6. \\
\sqrt{\frac{3}{4\pi}} z (x^2 + y^2 + z^2) &\equiv \tilde{d}_7, & \sqrt{\frac{3}{4\pi}} x (x^2 + y^2 + z^2) &\equiv \tilde{d}_8, & \sqrt{\frac{3}{4\pi}} y (x^2 + y^2 + z^2) &\equiv \tilde{d}_9.
\end{aligned}$$

Полиномы \tilde{d} -, \tilde{f} - не могут быть выражены через функции $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ (не являются решениями уравнения Лапласа, не являются собственными функциями операторов квадрата углового момента и его проекции на выделенную ось). Роднит же их с полиномами d -, f - то, что они имеют одинаковую с ними степень. Функция \tilde{d}_5 сферически симметрична, т.е. не зависит от углов сферической системы координат, как s -функции, а \tilde{f}_7 , \tilde{f}_8 , \tilde{f}_9 по угловой зависимости совпадают с p -функциями.

Для спиновых функций с проекциями спина $m_s = \pm 1/2$ используются обозначения α и β (спиноры α и β). Произведения s -, p -, d -, \tilde{d} -, f - и \tilde{f} -координатных функций на спиноры α и β называются s -, p -, d -, \tilde{d} -, f - и \tilde{f} -спинорами.

3. Базисные координатные функции НП точечных групп s -, p -, d - и f -типа

В таблицах этого раздела приведены линейные комбинации координатных функций f -типа, преобразующиеся по НП точечных групп и которые публикуются, по-видимому, впервые, но и s -, p -, d -типа. Это сделано для удобства пользования таблицами, когда вся необходимая информация собрана воедино в виде компактных таблиц. В качестве координатных s -, p -, d - f -функций могут быть не только атомоподобные функции, центрированные на атомах, но и их линейные комбинации, преобразующиеся по тем же НП.

ТАБЛИЦА 1. Симметрия координатных s -, p -, d - и f -функций для точечных групп $C_i, C_s, C_2, C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{5v}, C_{6v}, D_2, D_3, D_4, D_5, D_6, D_{2d}, D_{4d}, D_{6d}$

БФНП	C_i	C_s	C_2	C_{2v}	C_{3v}	C_{4v}	C_{5v}	C_{6v}	D_2	D_3	D_4	D_5	D_6	D_{2d}	D_{4d}	D_{6d}
s_0	a_g	a'	a	a	a_1	a_1	a_1	a_1	a	a_1	a_1	a_1	a_1	a_1	a_1	a_1
p_0	a_u	a''	a	a_1	a_1	a_1	a_1	a_1	b_1	a_2	a_2	a_2	a_2	b_2	b_2	b_2
p_1	a_u	a'	b	b_1	e	e	e_1	e_1	b_3	e	e	e_1	e_1	e	e	e_1
p_2	a_u	a'	b	b_2	e	e	e_1	e_1	b_2	e	e	e_1	e_1	e	e	e_1
d_0	a_g	a'	a	a_1	a_1	a_1	a_1	a_1	a	a_1	a_1	a_1	a_1	a_1	a_1	a_1
d_1	a_g	a'	a	a_1	e	b_1	e_2	e_2	a	e	b_1	e_2	e_2	b_1	e_2	e_2
d_2	a_g	a'	a	a_2	e	b_2	e_2	e_2	b_1	e	b_2	e_2	e_2	b_2	e_2	e_2
d_3	a_g	a''	b	b_1	e	e	e_1	e_1	b_2	e	e	e_1	e_1	e	e_3	e_5
d_4	a_g	a''	b	b_2	e	e	e_1	e_1	b_3	e	e	e_1	e_1	e	e_3	e_5
f_0	a_u	a''	a	a_1	a_1	a_1	a_1	a_1	b_1	a_2	a_2	a_2	a_2	b_2	b_2	b_2
f_1	a_u	a'	b	b_1	e	e	e_1	e_1	b_3	e	e	e_1	e_1	e	e_1	e_5
f_2	a_u	a'	b	b_2	e	e	e_1	e_1	b_2	e	e	e_1	e_1	e	e_1	e_5
f_3	a_u	a''	a	a_1	e	b_1	e_2	e_2	b_1	e	b_2	e_2	e_2	a_2	e_2	e_4
f_4	a_u	a''	a	a_2	e	b_2	e_2	e_2	a	e	b_1	e_2	e_2	a_1	e_2	e_4
f_5	a_u	a'	b	b_1	a_1	e	e_2	e_2	b_1	b_3	a_2	e	e_2	b_2	e	e_3
f_6	a_u	a'	b	b_2	a_2	e	e_2	e_2	b_2	b_2	a_1	e	e_2	b_1	e	e_3

ТАБЛИЦА 2. Симметрия s -, p -, d - и f -функций для точечных групп $C_3, C_4, C_5, C_6, S_4, T, T_d, O, Y$

БФНП	C_3	C_4	C_5	C_6	S_4	БФНП	T	T_d	O	БФНП	Y
s_0	a	a	a	a	a	s	a	a_1	a_1	s_0	a
p_0	a	a	a	a	b	p_0	t	t_2	t_1	p_0	t_1
$p_1 - ip_2$	$e^{(1)}$	$e^{(1)}$	$e_1^{(1)}$	$e_1^{(1)}$	$e^{(1)}$	p_1	t	t_2	t_1	p_1	t_1
$p_1 + ip_2$	$e^{(2)}$	$e^{(2)}$	$e_1^{(2)}$	$e_1^{(2)}$	$e^{(2)}$	p_2	t	t_2	t_1	p_2	t_1
d_0	a	a	a	a	a	d_0	${}^a e$	e	e	d_0	h
$d_1 - id_2$	$e^{(2)}$	b	$e_2^{(1)}$	$e_2^{(1)}$	b	d_1	${}^a e$	e	e	d_1	h
$d_1 + id_2$	$e^{(1)}$	b	$e_2^{(2)}$	$e_2^{(2)}$	b	d_2	t	t_2	t_2	d_2	h
$d_3 - id_4$	$e^{(1)}$	$e^{(1)}$	$e_1^{(1)}$	$e_1^{(1)}$	$e^{(1)}$	d_3	t	t_2	t_2	d_3	h
$d_3 + id_4$	$e^{(2)}$	$e^{(2)}$	$e_1^{(2)}$	$e_1^{(2)}$	$e^{(2)}$	d_4	t	t_2	t_2	d_4	h
f_0	a	a	a	a	b	f_0	t	t_2	t_1	f_0	t_2
$f_1 - if_2$	$e^{(1)}$	$e^{(1)}$	$e_1^{(1)}$	$e_1^{(1)}$	$e^{(1)}$	$\sqrt{3}f_1 - \sqrt{5}f_5$	t	t_2	t_1	$\sqrt{3}f_3 - \sqrt{2}f_5$	t_2
$f_1 + if_2$	$e^{(2)}$	$e^{(2)}$	$e_1^{(2)}$	$e_1^{(2)}$	$e^{(2)}$	$\sqrt{3}f_2 + \sqrt{5}f_6$	t	t_2	t_1	$\sqrt{3}f_4 + \sqrt{2}f_6$	t_2
$f_3 - if_4$	$e^{(2)}$	b	$e_2^{(1)}$	$e_2^{(1)}$	a	f_4	a	a_1	a_2	f_1	g
$f_3 + if_4$	$e^{(1)}$	b	$e_2^{(2)}$	$e_2^{(2)}$	a	f_3	t	t_1	t_2	f_2	g
$f_5 + if_6$	a	$e^{(1)}$	$e_2^{(1)}$	b	$e^{(1)}$	$\sqrt{5}f_1 + \sqrt{3}f_5$	t	t_1	t_2	$\sqrt{2}f_3 + \sqrt{3}f_5$	g
$f_5 - if_6$	a	$e^{(2)}$	$e_2^{(2)}$	b	$e^{(2)}$	$\sqrt{5}f_2 - \sqrt{3}f_6$	t	t_1	t_2	$\sqrt{2}f_4 - \sqrt{3}f_6$	g

^a $d_0 \mp id_1$ преобразуются по НП $e_1^{(1)}$ и $e_1^{(2)}$ группы T .

4. Базисные спиноры НП некубических двойных точечных групп

ТАБЛИЦА 3. Симметрия s - и p -спиноров для двойных точечных групп $\bar{C}_i, \bar{C}_s, \bar{C}_2, \bar{C}_{2v}, \bar{D}_2, \bar{C}_3, \bar{C}_4, \bar{C}_5, \bar{C}_6, \bar{S}_4, \bar{C}_{3v}, \bar{C}_{4v}, \bar{C}_{5v}, \bar{C}_{6v}$

БСНП	\bar{C}_i	\bar{C}_s	\bar{C}_2	\bar{C}_{2v}	\bar{D}_2	БСНП	\bar{C}_3	\bar{C}_4	\bar{C}_5	\bar{C}_6	\bar{S}_4	\bar{C}_{3v}	\bar{C}_{4v}	\bar{C}_{5v}	\bar{C}_{6v}
$s\alpha$	\bar{a}_g	$\bar{e}^{(2)}$	$\bar{e}^{(2)}$	\bar{e}	\bar{e}	$s\alpha$	$\bar{e}^{(2)}$	$\bar{e}_1^{(2)}$	$\bar{e}_1^{(2)}$	$\bar{e}_1^{(2)}$	$\bar{e}_2^{(2)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_2	\bar{e}_1
$s\beta$	\bar{a}_g	$\bar{e}^{(1)}$	$\bar{e}^{(1)}$	\bar{e}	\bar{e}	$s\beta$	$\bar{e}^{(1)}$	$\bar{e}_1^{(1)}$	$\bar{e}_1^{(1)}$	$\bar{e}_1^{(1)}$	$\bar{e}_2^{(1)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_2	\bar{e}_1
$p_0\alpha$	\bar{a}_u	$\bar{e}^{(1)}$	$\bar{e}^{(2)}$	\bar{e}	\bar{e}	$p_0\alpha$	$\bar{e}^{(2)}$	$\bar{e}_1^{(2)}$	$\bar{e}_1^{(2)}$	$\bar{e}_1^{(2)}$	$\bar{e}_1^{(1)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_2	\bar{e}_1
$p_0\beta$	\bar{a}_u	$\bar{e}^{(2)}$	$\bar{e}^{(1)}$	\bar{e}	\bar{e}	$p_0\beta$	$\bar{e}^{(1)}$	$\bar{e}_1^{(1)}$	$\bar{e}_1^{(1)}$	$\bar{e}_1^{(1)}$	$\bar{e}_1^{(2)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_2	\bar{e}_1
$p_1\alpha$	\bar{a}_u	$e^{(2)}$	$e^{(2)}$	\bar{e}	\bar{e}	$(p_1 + ip_2)\alpha$	\bar{b}	$\bar{e}_2^{(2)}$	$\bar{e}_2^{(2)}$	$\bar{e}_2^{(2)}$	$\bar{e}_2^{(1)}$	${}^a\bar{e}_1$	\bar{e}_2	\bar{e}_3	\bar{e}_3
$p_1\beta$	\bar{a}_u	$e^{(1)}$	$e^{(1)}$	\bar{e}	\bar{e}	$(p_1 - ip_2)\beta$	\bar{b}	$\bar{e}_2^{(1)}$	$\bar{e}_2^{(1)}$	$\bar{e}_2^{(1)}$	$\bar{e}_2^{(2)}$	${}^a\bar{e}_1$	\bar{e}_2	\bar{e}_3	\bar{e}_3
$p_2\alpha$	\bar{a}_u	$e^{(2)}$	$e^{(2)}$	\bar{e}	\bar{e}	$(p_1 - ip_2)\alpha$	$\bar{e}^{(1)}$	$\bar{e}_1^{(1)}$	$\bar{e}_1^{(1)}$	$\bar{e}_1^{(1)}$	$\bar{e}_1^{(2)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_2	\bar{e}_1
$p_2\beta$	\bar{a}_u	$e^{(1)}$	$e^{(1)}$	\bar{e}	\bar{e}	$(p_1 + ip_2)\beta$	$\bar{e}^{(2)}$	$\bar{e}_1^{(2)}$	$\bar{e}_1^{(2)}$	$\bar{e}_1^{(2)}$	$\bar{e}_1^{(1)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_2	\bar{e}_1

${}^a(p_1 + ip_2)\alpha \mp i(p_1 - ip_2)\beta$ преобразуются по НП $\bar{e}_1^{(1)}$ и $\bar{e}_1^{(2)}$ группы \bar{C}_{3v} .

ТАБЛИЦА 4. Симметрия s - и p -спиноров при классификации по НП двойных точечных групп $\bar{D}_3, \bar{D}_4, \bar{D}_5, \bar{D}_6, \bar{D}_{3h}, \bar{D}_{5h}, \bar{D}_{2d}, \bar{D}_{4d}, \bar{D}_{6d}$

БСНП	\bar{D}_3	\bar{D}_4	\bar{D}_5	\bar{D}_6	\bar{D}_{3h}	\bar{D}_{5h}	\bar{D}_{2d}	\bar{D}_{4d}	\bar{D}_{6d}
$s\alpha$	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_3	\bar{e}_3	\bar{e}_1	\bar{e}_3	\bar{e}_4
$s\beta$	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_3	\bar{e}_3	\bar{e}_1	\bar{e}_3	\bar{e}_4
$p_0\alpha$	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_3
$p_0\beta$	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_3
$(p_1 + ip_2)\alpha$	${}^a\bar{e}_1$	\bar{e}_2	\bar{e}_3	\bar{e}_3	\bar{e}_1	\bar{e}_5	\bar{e}_1	\bar{e}_4	\bar{e}_5
$(p_1 - ip_2)\beta$	${}^a\bar{e}_1$	\bar{e}_2	\bar{e}_3	\bar{e}_3	\bar{e}_1	\bar{e}_5	\bar{e}_1	\bar{e}_4	\bar{e}_5
$(p_1 - ip_2)\alpha$	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_3
$(p_1 + ip_2)\beta$	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_3

${}^a(p_1 + ip_2)\alpha \pm i(p_1 - ip_2)\beta$ преобразуются по НП $\bar{e}_1^{(1)}$ и $\bar{e}_1^{(2)}$ группы \bar{D}_3 .

ТАБЛИЦА 5. Симметрия d -спиноров при классификации по НП двойных точечных групп \bar{C}_i , \bar{C}_s , \bar{C}_2 , \bar{C}_{2v} , \bar{D}_2 , \bar{C}_4 , \bar{S}_4 , \bar{D}_4 , \bar{D}_{2d}

БСНП	\bar{C}_i	\bar{C}_s	\bar{C}_2	\bar{C}_{2v}	\bar{D}_2	БСНП	\bar{C}_4	\bar{S}_4	\bar{D}_4	\bar{D}_{2d}
$d_0\alpha$	\bar{a}_g	$\bar{e}^{(2)}$	$\bar{e}^{(2)}$	\bar{e}	\bar{e}	$d_0\alpha$	$\bar{e}_1^{(2)}$	$\bar{e}_2^{(2)}$	\bar{e}_1	\bar{e}_1
$d_0\beta$	\bar{a}_g	$\bar{e}^{(1)}$	$\bar{e}^{(1)}$	\bar{e}	\bar{e}	$d_0\beta$	$\bar{e}_1^{(1)}$	$\bar{e}_2^{(1)}$	\bar{e}_1	\bar{e}_1
$d_1\alpha$	\bar{a}_g	$\bar{e}^{(2)}$	$e^{(2)}$	\bar{e}	\bar{e}	$d_1\alpha$	$\bar{e}_2^{(1)}$	$\bar{e}_1^{(2)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_2
$d_1\beta$	\bar{a}_g	$\bar{e}^{(1)}$	$e^{(1)}$	\bar{e}	\bar{e}	$d_1\beta$	$\bar{e}_2^{(2)}$	$\bar{e}_1^{(1)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_2
$d_2\alpha$	\bar{a}_g	$\bar{e}^{(2)}$	$e^{(2)}$	\bar{e}	\bar{e}	$d_2\alpha$	$\bar{e}_2^{(1)}$	$\bar{e}_1^{(2)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_2
$d_2\beta$	\bar{a}_g	$\bar{e}^{(1)}$	$e^{(1)}$	\bar{e}	\bar{e}	$d_2\beta$	$\bar{e}_2^{(2)}$	$\bar{e}_1^{(1)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_2
$d_3\alpha$	\bar{a}_g	$\bar{e}^{(1)}$	$e^{(1)}$	\bar{e}	\bar{e}	$(d_3 + id_4)\alpha$	$\bar{e}_2^{(2)}$	$\bar{e}_1^{(1)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_2
$d_3\beta$	\bar{a}_g	$\bar{e}^{(2)}$	$e^{(2)}$	\bar{e}	\bar{e}	$(d_3 - id_4)\beta$	$\bar{e}_2^{(1)}$	$\bar{e}_1^{(2)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_2
$d_4\alpha$	\bar{a}_g	$\bar{e}^{(1)}$	$e^{(1)}$	\bar{e}	\bar{e}	$(d_3 - id_4)\alpha$	$\bar{e}_1^{(1)}$	$\bar{e}_2^{(2)}$	\bar{e}_1	\bar{e}_1
$d_4\beta$	\bar{a}_g	$\bar{e}^{(2)}$	$e^{(2)}$	\bar{e}	\bar{e}	$(d_3 + id_4)\beta$	$\bar{e}_1^{(2)}$	$\bar{e}_2^{(1)}$	\bar{e}_1	\bar{e}_1

 ТАБЛИЦА 6. Симметрия d -спиноров при классификации по НП двойных точечных групп \bar{C}_3 , \bar{C}_5 , \bar{C}_6 , \bar{C}_{3v} , \bar{C}_{4v} , \bar{C}_{5v} , \bar{C}_{6v} , \bar{D}_3 , \bar{D}_5 , \bar{D}_6 , \bar{D}_{3h} , \bar{D}_{5h} , \bar{D}_{4d} , \bar{D}_{6d}

БСНП	\bar{C}_3	\bar{C}_5	\bar{C}_6	\bar{C}_{3v}	\bar{C}_{4v}	\bar{C}_{5v}	\bar{C}_{6v}	\bar{D}_3	\bar{D}_5	\bar{D}_6	\bar{D}_{3h}	\bar{D}_{5h}	\bar{D}_{4d}	\bar{D}_{6d}
$d_0\alpha$	$\bar{e}^{(2)}$	$\bar{e}_1^{(2)}$	$\bar{e}_1^{(2)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_3	\bar{e}_3	\bar{e}_3	\bar{e}_4
$d_0\beta$	$\bar{e}^{(1)}$	$\bar{e}_1^{(1)}$	$\bar{e}_1^{(1)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_3	\bar{e}_3	\bar{e}_3	\bar{e}_4
$(d_1 + id_2)\alpha$	$\bar{e}^{(1)}$	\bar{b}	$\bar{e}_3^{(2)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_2	${}^c\bar{e}_1$	\bar{e}_2	\bar{e}_2	${}^c\bar{e}_1$	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_4	\bar{e}_6
$(d_1 - id_2)\beta$	$\bar{e}^{(2)}$	\bar{b}	$\bar{e}_3^{(1)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_2	${}^c\bar{e}_1$	\bar{e}_2	\bar{e}_2	${}^c\bar{e}_1$	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_4	\bar{e}_6
$(d_1 - id_2)\alpha$	\bar{b}	$\bar{e}_2^{(1)}$	$\bar{e}_2^{(1)}$	${}^a\bar{e}_1$	\bar{e}_2	\bar{e}_3	\bar{e}_3	${}^a\bar{e}_1$	\bar{e}_3	\bar{e}_3	\bar{e}_1	\bar{e}_4	\bar{e}_1	\bar{e}_2
$(d_1 + id_2)\beta$	\bar{b}	$\bar{e}_2^{(2)}$	$\bar{e}_2^{(2)}$	${}^a\bar{e}_1$	\bar{e}_2	\bar{e}_3	\bar{e}_3	${}^a\bar{e}_1$	\bar{e}_3	\bar{e}_3	\bar{e}_1	\bar{e}_4	\bar{e}_1	\bar{e}_2
$(d_3 + id_4)\alpha$	\bar{b}	$\bar{e}_2^{(2)}$	$\bar{e}_2^{(2)}$	${}^b\bar{e}_1$	\bar{e}_2	\bar{e}_3	\bar{e}_3	${}^b\bar{e}_1$	\bar{e}_3	\bar{e}_3	\bar{e}_1	\bar{e}_4	\bar{e}_1	\bar{e}_2
$(d_3 - id_4)\beta$	\bar{b}	$\bar{e}_2^{(1)}$	$\bar{e}_2^{(1)}$	${}^b\bar{e}_1$	\bar{e}_2	\bar{e}_3	\bar{e}_3	${}^b\bar{e}_1$	\bar{e}_3	\bar{e}_3	\bar{e}_1	\bar{e}_4	\bar{e}_1	\bar{e}_2
$(d_3 - id_4)\alpha$	$\bar{e}^{(1)}$	$\bar{e}_1^{(1)}$	$\bar{e}_1^{(1)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_3	\bar{e}_3	\bar{e}_3	\bar{e}_4
$(d_3 + id_4)\beta$	$\bar{e}^{(2)}$	$\bar{e}_1^{(2)}$	$\bar{e}_1^{(2)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_3	\bar{e}_3	\bar{e}_3	\bar{e}_4

^a $(d_1 - id_2)\alpha \mp i(d_1 + id_2)\beta$ преобразуются по НП $\bar{e}_1^{(1)}$ и $\bar{e}_1^{(2)}$ групп \bar{C}_{3v} и \bar{D}_3 .

^b $(d_3 + id_4)\alpha \mp i(d_3 - id_4)\beta$ преобразуются по НП $\bar{e}_1^{(1)}$ и $\bar{e}_1^{(2)}$ групп \bar{C}_{3v} и \bar{D}_3 .

^c $(d_1 + id_2)\alpha \mp (d_1 - id_2)\beta$ преобразуются по НП $\bar{e}_1^{(1)}$ и $\bar{e}_1^{(2)}$ групп \bar{C}_{5v} и \bar{D}_5 .

ТАБЛИЦА 7. Симметрия f -спиноров при классификации по НП двойных точечных групп $\bar{C}_i, \bar{C}_s, \bar{C}_2, \bar{C}_{2v}, \bar{D}_2, \bar{C}_6, \bar{C}_{3v}, \bar{C}_{6v}, \bar{D}_3, \bar{D}_6, \bar{D}_{3h}$

БСНП	\bar{C}_i	\bar{C}_s	\bar{C}_2	\bar{C}_{2v}	\bar{D}_2	БСНП	\bar{C}_6	\bar{C}_{3v}	\bar{C}_{6v}	\bar{D}_3	\bar{D}_6	\bar{D}_{3h}
$f_0\alpha$	\bar{a}_u	$\bar{e}^{(2)}$	$\bar{e}^{(2)}$	\bar{e}	\bar{e}	$f_0\alpha$	$\bar{e}_1^{(2)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_2
$f_0\beta$	\bar{a}_u	$\bar{e}^{(1)}$	$\bar{e}^{(1)}$	\bar{e}	\bar{e}	$f_0\beta$	$\bar{e}_1^{(1)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_2
$f_1\alpha$	\bar{a}_u	$\bar{e}^{(1)}$	$\bar{e}^{(1)}$	\bar{e}	\bar{e}	$(f_1 + if_2)\alpha$	$\bar{e}_2^{(2)}$	${}^a\bar{e}_1$	\bar{e}_3	${}^a\bar{e}_1$	\bar{e}_3	\bar{e}_1
$f_1\beta$	\bar{a}_u	$\bar{e}^{(2)}$	$\bar{e}^{(2)}$	\bar{e}	\bar{e}	$(f_1 - if_2)\beta$	$\bar{e}_2^{(1)}$	${}^a\bar{e}_1$	\bar{e}_3	${}^a\bar{e}_1$	\bar{e}_3	\bar{e}_1
$f_2\alpha$	\bar{a}_u	$\bar{e}^{(1)}$	$\bar{e}^{(1)}$	\bar{e}	\bar{e}	$(f_1 - if_2)\alpha$	$\bar{e}_1^{(1)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_2
$f_2\beta$	\bar{a}_u	$\bar{e}^{(2)}$	$\bar{e}^{(2)}$	\bar{e}	\bar{e}	$(f_1 + if_2)\beta$	$\bar{e}_1^{(2)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_2	\bar{e}_1	\bar{e}_2
$f_3\alpha$	\bar{a}_u	$\bar{e}^{(2)}$	$\bar{e}^{(2)}$	\bar{e}	\bar{e}	$(f_3 + if_4)\alpha$	$\bar{e}_3^{(2)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_3
$f_3\beta$	\bar{a}_u	$\bar{e}^{(1)}$	$\bar{e}^{(1)}$	\bar{e}	\bar{e}	$(f_3 - if_4)\beta$	$\bar{e}_3^{(1)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_3
$f_4\alpha$	\bar{a}_u	$\bar{e}^{(2)}$	$\bar{e}^{(2)}$	\bar{e}	\bar{e}	$(f_3 - if_4)\alpha$	$\bar{e}_2^{(1)}$	${}^b\bar{e}_1$	\bar{e}_3	${}^b\bar{e}_1$	\bar{e}_3	\bar{e}_1
$f_4\beta$	\bar{a}_u	$\bar{e}^{(1)}$	$\bar{e}^{(1)}$	\bar{e}	\bar{e}	$(f_3 + if_4)\beta$	$\bar{e}_2^{(2)}$	${}^b\bar{e}_1$	\bar{e}_3	${}^b\bar{e}_1$	\bar{e}_3	\bar{e}_1
$f_5\alpha$	\bar{a}_u	$\bar{e}^{(1)}$	$\bar{e}^{(1)}$	\bar{e}	\bar{e}	$f_5\alpha$	$\bar{e}_3^{(1)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_3
$f_5\beta$	\bar{a}_u	$\bar{e}^{(2)}$	$\bar{e}^{(2)}$	\bar{e}	\bar{e}	$f_5\beta$	$\bar{e}_3^{(2)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_3
$f_6\alpha$	\bar{a}_u	$\bar{e}^{(1)}$	$\bar{e}^{(1)}$	\bar{e}	\bar{e}	$f_6\alpha$	$\bar{e}_3^{(1)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_3
$f_6\beta$	\bar{a}_u	$\bar{e}^{(2)}$	$\bar{e}^{(2)}$	\bar{e}	\bar{e}	$f_6\beta$	$\bar{e}_3^{(2)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_3

^a $(f_1 + if_2)\alpha \mp i(f_1 - if_2)\beta$ преобразуются по НП $\bar{e}_1^{(1)}$ ($\bar{e}_1^{(2)}$) и $\bar{e}_1^{(2)}$ ($\bar{e}_1^{(1)}$) группы \bar{C}_{3v} (\bar{D}_3).

^b $(f_3 - if_4)\alpha \mp i(f_3 + if_4)\beta$ преобразуются по НП $\bar{e}_1^{(1)}$ ($\bar{e}_1^{(2)}$) и $\bar{e}_1^{(2)}$ ($\bar{e}_1^{(1)}$) группы \bar{C}_{3v} (\bar{D}_3).

ТАБЛИЦА 8. Симметрия f -спиноров при классификации по НП двойных точечных групп $\bar{C}_4, \bar{S}_4, \bar{C}_{4v}, \bar{D}_4, \bar{D}_{2d}, \bar{C}_3, \bar{C}_5, \bar{C}_{5v}, \bar{D}_5, \bar{D}_{5h}, \bar{D}_{4d}, \bar{D}_{6d}$

БСНП	\bar{C}_4	\bar{S}_4	\bar{C}_{4v}	\bar{D}_4	\bar{D}_{2d}	БСНП	\bar{C}_3	\bar{C}_5	\bar{C}_{5v}	\bar{D}_5	\bar{D}_{5h}	\bar{D}_{4d}	\bar{D}_{6d}
$f_0\alpha$	$\bar{e}_1^{(2)}$	$\bar{e}_1^{(1)}$	\bar{e}_1	\bar{e}_1	\bar{e}_2	$f_0\alpha$	$\bar{e}^{(2)}$	$\bar{e}_1^{(2)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_3
$f_0\beta$	$\bar{e}_1^{(1)}$	$\bar{e}_1^{(2)}$	\bar{e}_1	\bar{e}_1	\bar{e}_2	$f_0\beta$	$\bar{e}^{(1)}$	$\bar{e}_1^{(1)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_3
$(f_1 + if_2)\alpha$	$\bar{e}_2^{(2)}$	$\bar{e}_2^{(1)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_1	$(f_1 + if_2)\alpha$	\bar{b}	$\bar{e}_2^{(2)}$	\bar{e}_3	\bar{e}_3	\bar{e}_5	\bar{e}_4	\bar{e}_5
$(f_1 - if_2)\beta$	$\bar{e}_2^{(1)}$	$\bar{e}_2^{(2)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_1	$(f_1 - if_2)\beta$	\bar{b}	$\bar{e}_2^{(1)}$	\bar{e}_3	\bar{e}_3	\bar{e}_5	\bar{e}_4	\bar{e}_5
$(f_1 - if_2)\alpha$	$\bar{e}_1^{(1)}$	$\bar{e}_1^{(2)}$	\bar{e}_1	\bar{e}_1	\bar{e}_2	$(f_1 - if_2)\alpha$	$\bar{e}^{(1)}$	$\bar{e}_1^{(1)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_3
$(f_1 + if_2)\beta$	$\bar{e}_1^{(2)}$	$\bar{e}_1^{(1)}$	\bar{e}_1	\bar{e}_1	\bar{e}_2	$(f_1 + if_2)\beta$	$\bar{e}^{(2)}$	$\bar{e}_1^{(2)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_3
$f_3\alpha$	$\bar{e}_2^{(1)}$	$\bar{e}_2^{(2)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_1	$(f_3 + if_4)\alpha$	$\bar{e}^{(1)}$	\bar{b}	${}^a\bar{e}_1$	${}^a\bar{e}_1$	\bar{e}_1	\bar{e}_1	\bar{e}_1
$f_3\beta$	$\bar{e}_2^{(2)}$	$\bar{e}_2^{(1)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_1	$(f_3 - if_4)\beta$	$\bar{e}^{(2)}$	\bar{b}	${}^a\bar{e}_1$	${}^a\bar{e}_1$	\bar{e}_1	\bar{e}_1	\bar{e}_1
$f_4\alpha$	$\bar{e}_2^{(1)}$	$\bar{e}_2^{(2)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_1	$(f_3 - if_4)\alpha$	\bar{b}	$\bar{e}_2^{(1)}$	\bar{e}_3	\bar{e}_3	\bar{e}_5	\bar{e}_4	\bar{e}_5
$f_4\beta$	$\bar{e}_2^{(2)}$	$\bar{e}_2^{(1)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_1	$(f_3 + if_4)\beta$	\bar{b}	$\bar{e}_2^{(2)}$	\bar{e}_3	\bar{e}_3	\bar{e}_5	\bar{e}_4	\bar{e}_5
$(f_5 - if_6)\alpha$	$\bar{e}_2^{(2)}$	$\bar{e}_2^{(1)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_1	$(f_5 - if_6)\alpha$	$\bar{e}^{(2)}$	\bar{b}	${}^b\bar{e}_1$	${}^b\bar{e}_1$	\bar{e}_1	\bar{e}_1	\bar{e}_1
$(f_5 + if_6)\beta$	$\bar{e}_2^{(1)}$	$\bar{e}_2^{(2)}$	\bar{e}_2	\bar{e}_2	\bar{e}_1	$(f_5 + if_6)\beta$	$\bar{e}^{(1)}$	\bar{b}	${}^b\bar{e}_1$	${}^b\bar{e}_1$	\bar{e}_1	\bar{e}_1	\bar{e}_1
$(f_5 + if_6)\alpha$	$\bar{e}_1^{(1)}$	$\bar{e}_1^{(2)}$	\bar{e}_1	\bar{e}_1	\bar{e}_2	$(f_5 + if_6)\alpha$	$\bar{e}^{(2)}$	$\bar{e}_2^{(1)}$	\bar{e}_3	\bar{e}_3	\bar{e}_4	\bar{e}_3	\bar{e}_6
$(f_5 - if_6)\beta$	$\bar{e}_1^{(2)}$	$\bar{e}_1^{(1)}$	\bar{e}_1	\bar{e}_1	\bar{e}_2	$(f_5 - if_6)\beta$	$\bar{e}^{(1)}$	$\bar{e}_2^{(2)}$	\bar{e}_3	\bar{e}_3	\bar{e}_4	\bar{e}_3	\bar{e}_6

^a $(f_3 + if_4)\alpha \mp (f_3 - if_4)\beta$ преобразуются по НП $\bar{e}_1^{(1)}$ ($\bar{e}_1^{(2)}$) и $\bar{e}_1^{(2)}$ ($\bar{e}_1^{(1)}$) группы \bar{C}_{5v} (\bar{D}_5).

^b $(f_5 - if_6)\alpha \pm (f_5 + if_6)\beta$ преобразуются по НП $\bar{e}_1^{(1)}$ ($\bar{e}_1^{(2)}$) и $\bar{e}_1^{(2)}$ ($\bar{e}_1^{(1)}$) группы \bar{C}_{5v} (\bar{D}_5).

5. Базисные спиноры НП кубических двойных точечных групп и группы \bar{Y}

В этом разделе структура таблиц иная, так как оказалось невозможным составить одинаковые линейные комбинации спиноров для всех групп этого раздела. Поэтому для каждой группы составлена отдельная таблица. Первый столбец таблицы содержит символы НП двойных точечных групп (в скобках указаны их размерности), а во втором столбце приведены преобразующиеся по ним линейные комбинации спиноров. Партнеры по представлению разделены запятыми, а независимые базисы, если их несколько, разделены точками с запятой.

ТАБЛИЦА 9. Симметрия s -, p -, d -, f - спиноров для двойной точечной группы \bar{T}

НП	Базисные спиноры НП группы \bar{T}
$\bar{e}(2)$	$s_0\alpha, s_0\beta; f_4\alpha, f_4\beta; p_0\alpha + (p_1 + ip_2)\beta, p_0\beta - (p_1 - ip_2)\alpha;$ $d_2\alpha + (id_3 + d_4)\beta, d_2\beta + (id_3 - d_4)\alpha;$ $\sqrt{8}f_0\alpha + [-\sqrt{3}(f_1 + if_2) + \sqrt{5}(f_5 - if_6)]\beta,$ $\sqrt{8}f_0\beta + [\sqrt{3}(f_1 - if_2) - \sqrt{5}(f_5 + if_6)]\alpha;$ $\sqrt{8}f_3\alpha + [-\sqrt{5}(f_1 - if_2) - \sqrt{3}(f_5 + if_6)]\beta,$ $\sqrt{8}f_3\beta + [\sqrt{5}(f_1 + if_2) + \sqrt{3}(f_5 - if_6)]\alpha;$
$\bar{g}^{(1)}(2)$	$2p_0\alpha - [(1 + i\sqrt{3})p_1 + (\sqrt{3} + i)p_2]\beta, 2p_0\beta + [(1 + i\sqrt{3})p_1 - (\sqrt{3} + i)p_2]\alpha;$ $(d_0 - id_1)\alpha, (d_0 - id_1)\beta;$ $2d_2\alpha - [(\sqrt{3} + i)d_3 + (1 + i\sqrt{3})d_4]\beta, 2d_2\beta + [-(\sqrt{3} + i)d_3 + (1 + i\sqrt{3})d_4]\alpha;$ $\sqrt{32}f_0\alpha + \{\sqrt{3}[(1 + i\sqrt{3})f_1 + (\sqrt{3} + i)f_2] - \sqrt{5}[(1 + i\sqrt{3})f_5 - (\sqrt{3} + i)f_6]\}\beta,$ $\sqrt{32}f_0\beta - \{\sqrt{3}[(1 + i\sqrt{3})f_1 - (\sqrt{3} + i)f_2] - \sqrt{5}[(1 + i\sqrt{3})f_5 + (\sqrt{3} + i)f_6]\}\alpha;$ $\sqrt{32}f_3\alpha + \{\sqrt{3}[(1 + i\sqrt{3})f_5 + (\sqrt{3} + i)f_6] + \sqrt{5}[(1 + i\sqrt{3})f_1 - (\sqrt{3} + i)f_2]\}\beta,$ $\sqrt{32}f_3\beta - \{\sqrt{3}[(1 + i\sqrt{3})f_5 - (\sqrt{3} + i)f_6] + \sqrt{5}[(1 + i\sqrt{3})f_1 + (\sqrt{3} + i)f_2]\}\alpha;$
$\bar{g}^{(2)}(2)$	$2p_0\alpha + [(-1 + i\sqrt{3})p_1 + (\sqrt{3} - i)p_2]\beta, 2p_0\beta + [(1 - i\sqrt{3})p_1 + (\sqrt{3} - i)p_2]\alpha;$ $(d_0 + id_1)\alpha, (d_0 + id_1)\beta;$ $2d_2\alpha + [(\sqrt{3} - i)d_3 - (1 - i\sqrt{3})d_4]\beta, 2d_2\beta + [(\sqrt{3} - i)d_3 + (1 - i\sqrt{3})d_4]\alpha;$ $\sqrt{32}f_0\alpha + \{\sqrt{3}[(1 - i\sqrt{3})f_1 - (\sqrt{3} - i)f_2] - \sqrt{5}[(1 - i\sqrt{3})f_5 - (\sqrt{3} - i)f_6]\}\beta,$ $\sqrt{32}f_0\beta - \{\sqrt{3}[(1 - i\sqrt{3})f_1 + (\sqrt{3} - i)f_2] - \sqrt{5}[(1 - i\sqrt{3})f_5 - (\sqrt{3} - i)f_6]\}\alpha;$ $\sqrt{32}f_3\alpha + \{\sqrt{3}[(1 - i\sqrt{3})f_5 - (\sqrt{3} - i)f_6] + \sqrt{5}[(1 - i\sqrt{3})f_1 + (\sqrt{3} - i)f_2]\}\beta,$ $\sqrt{32}f_3\beta - \{\sqrt{3}[(1 - i\sqrt{3})f_5 + (\sqrt{3} - i)f_6] + \sqrt{5}[(1 - i\sqrt{3})f_1 - (\sqrt{3} - i)f_2]\}\alpha;$

ТАБЛИЦА 10. Симметрия s -, p -, d -, f -спиноров для двойной точечной группы \overline{T}_d

НП	Базисные спиноры НП группы \overline{T}_d
$\overline{e}_1(2)$	$s_0\alpha, s_0\beta; f_4\alpha, f_4\beta; \sqrt{8}f_3\alpha + [-\sqrt{5}(f_1 - if_2) - \sqrt{3}(f_5 + if_6)]\beta,$ $\sqrt{8}f_3\beta + [\sqrt{5}(f_1 + if_2) + \sqrt{3}(f_5 - if_6)]\alpha;$
$\overline{e}_2(2)$	$(p_1 - ip_2)\alpha - p_0\beta, (p_1 + ip_2)\beta + p_0\alpha;$ $d_2\alpha + i(d_3 - id_4)\beta, d_2\beta + i(d_3 + id_4)\alpha;$ $\sqrt{8}f_0\alpha + [-\sqrt{3}(f_1 + f_2) + \sqrt{5}(f_5 - if_6)]\beta,$ $\sqrt{8}f_0\beta + [\sqrt{3}(f_1 - if_2) - \sqrt{5}(f_5 + if_6)]\alpha;$
$\overline{g}(4)$	$p_1\alpha + p_0\beta, p_1\beta - p_0\alpha, (p_1 + 2ip_2)\alpha - p_0\beta, (p_1 - 2ip_2)\beta + p_0\alpha;$ $d_0\alpha, d_0\beta, d_1\alpha, d_1\beta;$ $2d_2\alpha - i(d_3 - id_4)\beta, 2d_2\beta - i(d_3 + id_4)\alpha, (d_3 - id_4)\alpha, (d_3 + id_4)\beta;$ $\sqrt{32}f_0\alpha + [\sqrt{3}(f_1 + if_2) - \sqrt{5}(f_5 - if_6)]\beta,$ $\sqrt{32}f_0\beta + [-\sqrt{3}(f_1 - if_2) + \sqrt{5}(f_5 + if_6)]\alpha,$ $[\sqrt{3}(f_1 + if_2) - \sqrt{5}(f_5 - if_6)]\alpha, [\sqrt{3}(f_1 - if_2) - \sqrt{5}(f_5 + if_6)]\beta;$ $\sqrt{32}f_3\alpha + [\sqrt{5}(f_1 - if_2) + \sqrt{3}(f_5 + if_6)]\beta,$ $\sqrt{32}f_3\beta + [-\sqrt{5}(f_1 + if_2) - \sqrt{3}(f_5 - if_6)]\alpha,$ $[\sqrt{5}(f_1 - if_2) + \sqrt{3}(f_5 + if_6)]\alpha, [\sqrt{5}(f_1 + if_2) + \sqrt{3}(f_5 - if_6)]\beta;$

ТАБЛИЦА 11. Симметрия s -, p -, d -, f -спиноров для двойной точечной группы \overline{O}

НП	Базисные спиноры НП группы \overline{O}
$\overline{e}_1(2)$	$s_0\alpha, s_0\beta; p_0\alpha + (p_1 + ip_2)\beta, p_0\beta - (p_1 - ip_2)\alpha;$ $\sqrt{8}f_0\alpha + [-\sqrt{3}(f_1 + f_2) + \sqrt{5}(f_5 - if_6)]\beta,$ $\sqrt{8}f_0\beta + [\sqrt{3}(f_1 - if_2) - \sqrt{5}(f_5 + if_6)]\alpha$
$\overline{e}_2(2)$	$d_2\alpha + i(d_3 - id_4)\beta, d_2\beta + i(d_3 + id_4)\alpha; f_4\alpha, f_4\beta;$ $\sqrt{8}f_3\alpha + [-\sqrt{5}(f_1 - if_2) - \sqrt{3}(f_5 + if_6)]\beta,$ $\sqrt{8}f_3\beta + [\sqrt{5}(f_1 + if_2) + \sqrt{3}(f_5 - if_6)]\alpha$
$\overline{g}(4)$	$p_0\alpha - p_1\beta, p_0\beta + p_1\alpha, p_0\alpha + (p_1 - 2ip_2)\beta, p_0\beta - (p_1 + 2ip_2)\alpha;$ $d_0\alpha, d_0\beta, d_1\alpha, d_1\beta;$ $(2d_2\alpha - (id_3 + d_4)\beta, (2d_2\beta - (id_3 - d_4)\alpha, (d_3 - id_4)\alpha, (d_3 + id_4)\beta);$ $\sqrt{32}f_0\alpha + [\sqrt{3}(f_1 + if_2) - \sqrt{5}(f_5 - if_6)]\beta,$ $\sqrt{32}f_0\beta + [-\sqrt{3}(f_1 - if_2) + \sqrt{5}(f_5 + if_6)]\alpha,$ $[\sqrt{3}(f_1 + if_2) - \sqrt{5}(f_5 - if_6)]\alpha, [\sqrt{3}(f_1 - if_2) - \sqrt{5}(f_5 + if_6)]\beta;$ $\sqrt{32}f_3\alpha + [\sqrt{5}(f_1 - if_2) + \sqrt{3}(f_5 + if_6)]\beta,$ $\sqrt{32}f_3\beta + [-\sqrt{5}(f_1 + if_2) - \sqrt{3}(f_5 - if_6)]\alpha,$ $[\sqrt{5}(f_1 - if_2) + \sqrt{3}(f_5 + if_6)]\alpha, [\sqrt{5}(f_1 + if_2) + \sqrt{3}(f_5 - if_6)]\beta;$

ТАБЛИЦА 12. Симметрия s -, p -, d -, f -спиноров для двойной точечной группы \bar{Y}

НП	Базисные спиноры НП группы \bar{Y}
$\bar{e}_1(2)$	$s_0\alpha, s_0\beta; p_0\alpha + (p_1 + ip_2)\beta, p_0\beta - (p_1 - ip_2)\alpha;$
$\bar{e}_2(2)$	$\sqrt{5}(f_1 + if_2)\alpha - [\sqrt{2}(f_3 + if_4) + \sqrt{3}(f_5 - if_6)]\beta,$ $\sqrt{5}(f_1 - if_2)\beta + [\sqrt{2}(f_3 - if_4) + \sqrt{3}(f_5 + if_6)]\alpha;$
$\bar{g}(4)$	$(p_0\alpha - p_1\beta), (p_0\beta + p_1\alpha), p_0\alpha + (p_1 - 2ip_2)\beta, p_0\beta - (p_1 + 2ip_2)\alpha;$ $2d_0\alpha + \sqrt{3}(d_3 + id_4)\beta, 2d_0\beta - \sqrt{3}(d_3 - id_4)\alpha,$ $2(d_1 - id_2)\alpha - (d_3 - id_4)\beta, 2(d_1 + id_2)\beta + (d_3 + id_4)\alpha;$
$\bar{i}(6)$	$\sqrt{3}d_0\alpha - (d_3 + id_4)\beta, \sqrt{3}d_0\beta + (d_3 - id_4)\alpha, (d_1 + id_2)\alpha, (d_1 - id_2)\beta,$ $(d_1 - id_2)\alpha + 2(d_3 - id_4)\beta, (d_1 + id_2)\beta - 2(d_3 + id_4)\alpha;$ $f_0\alpha, f_0\beta, (\sqrt{3}f_3 - \sqrt{2}f_5)\alpha, (\sqrt{3}f_3 - \sqrt{2}f_5)\beta,$ $(\sqrt{3}f_4 + \sqrt{2}f_6)\alpha, (\sqrt{3}f_4 + \sqrt{2}f_6)\beta;$ $(f_1 - if_2)\alpha, (f_1 + if_2)\beta,$ $[\sqrt{2}(f_3 + if_4) + \sqrt{3}(f_5 - if_6)]\alpha, [\sqrt{2}(f_3 - if_4) + \sqrt{3}(f_5 + if_6)]\beta,$ $\sqrt{5}(f_1 + if_2)\alpha + [\sqrt{2}(f_3 + if_4) + \sqrt{3}(f_5 - if_6)]\beta,$ $\sqrt{5}(f_1 - if_2)\beta - [\sqrt{2}(f_3 - if_4) + \sqrt{3}(f_5 + if_6)]\alpha;$

Литература

- [1] Шифф Л. Квантовая механика. — Москва: Изд. иностранной литературы, 1959. — 475 с.
- [2] Блохнцев Д.И. Основы квантовой механики. — Москва—Ленинград: Изд. технико-теоретической литературы, 1949. — 588 с.
- [3] Мессиа А. Квантовая механика, том 2. — Москва: «Наука», 1979. — 584 с.
- [4] Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике. — Москва: «Наука», 1986. — 544 с.
- [5] Ландау Л.Д., Лифшиц И.М. Квантовая механика. — Москва: «Наука», 1963. — 703 с.
- [6] Эллиот Дж., Добер П. Симметрия в физике, том 1. — Москва: «Мир», 1983. — 366 с.
- [7] Мотт Н., Снеддон И. Волновая механика и ее применения. — Москва: «Наука», 1966. — 428 с.
- [8] Фларри Р. Группы симметрии. Теория и химические приложения. — Москва: «Мир», 1983. — 396 с.
- [9] Баличева Т.Г., Лобанева О.А. Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений. — Ленинград: Изд-во Ленинградского университета, 1983. — 119 с.
- [10] Эварестов Р.А., Смирнов В.П. Методы теории групп в квантовой химии твердого тела. — Ленинград: Издательство Ленинградского университета, 1987. — 376 с.
- [11] Evarestov R.A., Smirnov V.P. Site Symmetry in Crystals. Theory and Applications. — Berlin: Springer-Verlag, 1993. — 275 p.
- [12] Эварестов Р.А., Смирнов В.П. Локальная симметрия в молекулах и кристаллах. — Санкт-Петербург: Издательство С.-Петербургского университета, 1997. — 372 с.
- [13] Bilbao Crystallographic Server // URL: <http://www.cryst.ehu.es/cryst/>

УДК 535.34

РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СЛОИСТЫХ НАНОСИСТЕМАХ С ШЕРОХОВАТЫМИ ИНТЕРФЕЙСАМИ

С. В. Ульянов^{1,2}, В. П. Романов¹, В. М. Уздин^{1,3}

¹Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет,
Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский торгово-экономический институт, Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных
технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

ulyanov_sv@mail.ru, vpromanov@mail.ru, v_uzdin@mail.ru

PACS 61.05.cf, 61.05.cm, 73.21.Ac, 78.70.Ck

Развита теория рассеяния рентгеновского излучения на слоистых структурах с шероховатыми интерфейсами. Рассмотрено как кинематическое (борновское), так и динамическое приближения (борновское с искаженными волнами). Выполнены расчеты рентгеновских спектров зеркального рассеяния для сверхрешеток с разными периодами, амплитудами и корреляционными длинами шероховатостей интерфейсов. Результаты расчетов в разных приближениях сравниваются с экспериментом.

Ключевые слова: слоистые наноструктуры, сверхрешетки, шероховатость интерфейсов, рассеяние синхротронного и рентгеновского излучения.

1. Введение

При практическом использовании наносистем важной задачей является неразрушающий контроль качества их внутренней структуры. Среди систем, имеющих многочисленные приложения в спинтронике, особое значение имеют слоистые структуры, в которых были открыты гигантское магнитосопротивление, туннельное магнитосопротивление, осциллирующее межслойное обменное взаимодействие и целый ряд других новых эффектов [1]. Важно отметить, что в этих системах электронные и магнитные свойства в значительной степени определяются микроскопической структурой интерфейса на различных пространственных масштабах. Рассеяние рентгеновского излучения под малыми углами является традиционным методом изучения интерфейсов многослойных наноструктур, позволяющим определять как геометрические параметры системы, так и статистические характеристики шероховатости интерфейсов.

Диэлектрическая проницаемость ε и показатель преломления n на частотах, соответствующих рентгеновскому излучению, очень мало отличаются от единицы, причем их вещественные части меньше единицы:

$$\varepsilon \approx 1 - 2\delta + 2i\beta, \quad n = 1 - \delta + i\beta. \quad (1.1)$$

где величины δ и β порядка $10^{-6} - 10^{-5}$. На плоской границе вакуум-среда для луча, прошедшего в среду, нормальная компонента волнового вектора имеет вид

$$k_z = -k_0 \sqrt{\varepsilon - \cos^2 \theta_0} = -k_0 \sqrt{\sin^2 \theta_0 - 2\delta + 2i\beta}. \quad (1.2)$$

Здесь ось z направлена в вакуум перпендикулярно границе, зависимость поля от времени предполагается гармонической $\exp(-i\omega t)$. Через k_0 обозначено волновое число падающей волны в вакууме $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$, где λ - длина волны падающего излучения; θ_0 - угол скольжения падающего луча. При углах скольжения, меньших критического значения θ_c , которое определяется соотношением

$$\sin \theta_c = \sqrt{2\delta}, \quad (1.3)$$

происходит полное внешнее отражение. При углах значительно превышающих критическое значение θ_c , луч проходит в среду практически не преломляясь и сохраняя интенсивность из-за очень малых значений δ и β . При углах скольжения, близких к θ_c , луч, прошедший в среду существенно отличается от падающего луча как по интенсивности, так и по характеру распространения.

При описании рассеяния рентгеновского излучения многослойными структурами с неидеальными интерфейсами традиционно применяют два основных подхода. В первом подходе, «кинематическом» используется борновское приближение, в рамках которого падающее поле во всех точках рассматривается как вакуумное, а вся многослойная пленка вместе с подложкой - как источник рассеяния. Во втором, «динамическом» подходе, используется борновское приближение с искаженными волнами. При этом падающее поле находится как точное решение задачи распространения волны в многослойной пленке с идеальными интерфейсами. Отклонения интерфейсов от идеальных рассматриваются как возмущения, на которых рассеивается падающее поле, а рассеянное поле ищется в борновском приближении.

В спектрах зеркального рассеяния периодических многослойных систем наблюдаются брэгговские пики. Положение этих пиков приближенно может быть получено из уравнения

$$q_z = \sqrt{q_c^2 + \left(\frac{2\pi l}{d}\right)^2}, \quad l = 1, 2, \dots \quad (1.4)$$

Здесь q_z - перпендикулярная к плоским слоям составляющая вектора рассеяния, q_c - критическое значение вектора рассеяния, $q_c = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta_c$, d - пространственный период слоистой структуры. В кинематическом приближении положение брэгговских пиков определяется формулой (1.4) при $q_c = 0$. Это приводит к тому, что в этом приближении брэгговские пики оказываются смещенными в сторону меньших q_z , то есть меньших углов скольжения по сравнению с их истинным положением.

Настоящая работа посвящена исследованию зеркального рассеяния рентгеновского излучения многослойными пленками с учетом диффузного вклада, вносимого шероховатостями интерфейсов. Особое внимание уделяется сопоставлению результатов расчетов, выполненных в рамках борновского приближения и борновского приближения с искаженными волнами.

2. Основные уравнения

Рассмотрим рассеяние волны, падающей из вакуума на многослойную пленку. В декартовой системе координат с осью z , направленной в вакуум по нормали к средним положениям слоев, будем считать, что пленка на подложке расположена в области $z \leq 0$. Уравнения $z = z_n$, $n = 1, 2, \dots, N + 1$ описывают средние положения интерфейсов в пленке, содержащей N слоев на подложке. Из-за наличия шероховатостей истинные положения интерфейсов отклоняются от средних, и могут быть описаны уравнением

$$z = z_n + h_n(\rho), \quad (2.1)$$

где $\rho = (x, y)$, $\langle h_n \rangle = 0$. Усреднение проводится по поверхности интерфейса.

Для монохроматической волны, в которой зависимость поля от времени определяется множителем $e^{-i\omega t}$, имеем

$$(\Delta + k^2 \varepsilon(\mathbf{r}))\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla((\nabla \ln \varepsilon(\mathbf{r})) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r})), \quad (2.2)$$

где Δ - оператор Лапласа. Рассмотрим рассеяние волны, поляризованной перпендикулярно плоскости рассеяния. В этом случае, учитывая, что $\ln \varepsilon(\mathbf{r}) \approx -2\delta + 2i\beta$ очень мало, а характерное расстояние, на котором в плоскостях интерфейсов меняется $\varepsilon(\mathbf{r})$, много больше длины волны рентгеновского излучения, можно пренебречь правой частью уравнения (2.2). Само уравнение (2.2) становится скалярным

$$(\Delta + k^2 \varepsilon(\mathbf{r}))E(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.3)$$

Диэлектрическую проницаемость $\varepsilon(\mathbf{r})$ в многослойных системах удобно разбить на два слагаемых

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = \bar{\varepsilon}(\mathbf{r}) + \delta\varepsilon(\mathbf{r}), \quad (2.4)$$

где $\bar{\varepsilon}(\mathbf{r})$ - диэлектрическая проницаемость в идеальной слоистой структуре с плоскими интерфейсами

$$\bar{\varepsilon}(\mathbf{r}) = \theta(z) + \sum_{n=1}^N \varepsilon_n [\theta(z - z_{n+1}) - \theta(z - z_n)] + \varepsilon_{N+1} \theta(z_{N+1} - z), \quad (2.5)$$

В этом выражении ε_n , $n = 1, 2, \dots, N+1$ - диэлектрические проницаемости N слоев и подложки. Отклонение $\varepsilon(\mathbf{r})$ от $\bar{\varepsilon}(\mathbf{r})$, возникающее из-за шероховатостей интерфейсов, дается выражением

$$\delta\varepsilon(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{N+1} \Delta\varepsilon_n [\theta(z - z_n) - \theta(z - z_n - h_n(\rho))], \quad (2.6)$$

где $\Delta\varepsilon_n = \varepsilon_n - \varepsilon_{n-1}$, $\theta(z)$ - функция Хевисайда.

Уравнение (2.3) перепишем в виде

$$[\Delta + k^2 \bar{\varepsilon}(\mathbf{r})]E(\mathbf{r}) = -k^2 \delta\varepsilon(\mathbf{r})E(\mathbf{r}), \quad (2.7)$$

или в интегральной форме

$$E(\mathbf{r}) = E_{Fr}(\mathbf{r}) - k^2 \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta\varepsilon(\mathbf{r}') E(\mathbf{r}'), \quad (2.8)$$

где $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ - функция Грина, удовлетворяющая уравнению

$$[\Delta + k^2 \bar{\varepsilon}(\mathbf{r})]G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.9)$$

и условию излучения. Здесь $\delta(\mathbf{r})$ - δ -функция, $E_{Fr}(\mathbf{r})$ - решение однородного уравнения

$$[\Delta + \bar{\varepsilon}(\mathbf{r})k^2]E_{Fr}(\mathbf{r}) = 0. \quad (2.10)$$

По смыслу $E_{Fr}(\mathbf{r})$ - решение задачи Френеля о нахождении поля в каждой точке пространства в случае многослойной пленки с плоскими интерфейсами.

При описании рассеяния рентгеновского излучения в борновском приближении с искаженными волнами для поля $E_{Fr}(\mathbf{r})$ также удобно написать интегральное уравнение

$$E_{Fr}(\mathbf{r}) = E_0(\mathbf{r}) + k^2 \int d\mathbf{r}' G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') [1 - \bar{\varepsilon}(\mathbf{r}')] E_{Fr}(\mathbf{r}'), \quad (2.11)$$

где $E_0(\mathbf{r})$ - поле, а $G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ - функция Грина в вакууме

$$[\Delta + k^2]G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.12)$$

Интегральный член уравнения (2.11) может быть переписан с использованием функции Грина $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ из уравнения (2.8). Действительно, уравнение распространения волны в вакууме

$$[\Delta + k^2]E_0(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.13)$$

формально может быть переписано в виде

$$[\Delta + k^2\bar{\varepsilon}(\mathbf{r})]E_0(\mathbf{r}) = k^2[\bar{\varepsilon}(\mathbf{r}) - 1]E_0(\mathbf{r}). \quad (2.14)$$

В интегральной форме уравнение (2.14) примет вид

$$E_0(\mathbf{r}) = E_{Fr}(\mathbf{r}) + k^2 \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') [\bar{\varepsilon}(\mathbf{r}') - 1] E_0(\mathbf{r}'). \quad (2.15)$$

Подставляя $E_0(\mathbf{r})$ из (2.15) в (2.11), получаем [2]

$$\int d\mathbf{r}' G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') [1 - \bar{\varepsilon}(\mathbf{r}')] E_{Fr}(\mathbf{r}') = \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') [1 - \bar{\varepsilon}(\mathbf{r}')] E_0(\mathbf{r}'). \quad (2.16)$$

Подставляя (2.16) в (2.11) и в (2.8), имеем

$$E(\mathbf{r}) = E_0(\mathbf{r}) + k^2 \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') [1 - \bar{\varepsilon}(\mathbf{r}')] E_0(\mathbf{r}') - k^2 \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta\varepsilon(\mathbf{r}') E(\mathbf{r}'). \quad (2.17)$$

Интегральное уравнение (2.17) является точным. В борновском приближении с искаженными волнами в последнем слагаемом правой части уравнения (2.17) поле $E(\mathbf{r})$ заменяется на $E_{Fr}(\mathbf{r})$. Таким образом, рассеянное поле $E_{sc}(\mathbf{r})$ в этом приближении складывается из регулярного поля

$$E_{reg}(\mathbf{r}) = k^2 \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') [1 - \bar{\varepsilon}(\mathbf{r}')] E_0(\mathbf{r}') \quad (2.18)$$

и стохастического, зависящего от шероховатостей интерфейсов

$$E_{fl}(\mathbf{r}) = -k^2 \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta\varepsilon(\mathbf{r}') E_{Fr}(\mathbf{r}'). \quad (2.19)$$

Дифференциальное сечение рассеяния имеет вид

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\langle |E_{reg} + E_{fl}|^2 \rangle}{E_0^2} r^2 \quad (2.20)$$

где E_0 амплитуда падающего поля, r - расстояние до точки наблюдения. Выделяя в (2.20) чисто зеркальный и диффузный вклады в рассеяние, имеем [3]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{|E_{reg} + \langle E_{fl} \rangle|^2}{E_0^2} r^2 + \frac{\langle |E_{fl}|^2 \rangle - |\langle E_{fl} \rangle|^2}{E_0^2} r^2. \quad (2.21)$$

В задачах рассеяния при $r \gg D$, где D - характерный размер пленки, для функции Грина можно использовать приближение дальней зоны, и она может быть записана в виде [4]

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{e^{ikr}}{4\pi r} \mathcal{E}_{Fr}(\mathbf{r}', -\mathbf{k}_s), \quad (2.22)$$

где $\mathcal{E}_{Fr}(\mathbf{r}', -\mathbf{k}_s)$ - решение задачи Френеля для плоской волны единичной амплитуды вида $e^{-i\omega t - i\mathbf{k}_s \mathbf{r}'}$, где $\mathbf{k}_s = k_0 \frac{\mathbf{r}}{r}$ - волновой вектор рассеянной волны.

В экспериментах по рассеянию рентгеновского излучения измеряется интенсивность излучения, прошедшая через приемное отверстие детектора. которое в силу конечности

размеров приемной щели детектора регистрирует как чисто зеркальное, так и диффузное рассеяние. Для коэффициента отражения R имеем

$$R = \frac{1}{S \sin \theta_0} \int_{\Delta\Omega} d\Omega \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right). \quad (2.23)$$

Здесь S - освещенная площадь пленки, $\Delta\Omega$ - телесный угол, под которым видна щель детектора из точки на поверхности пленки. Дифференциал $d\Omega$ может быть представлен в виде [3]

$$d\Omega = \frac{dq_x dq_y}{k_0^2 \sin \theta_{sc}}. \quad (2.24)$$

Здесь θ_{sc} угол скольжения рассеянного луча, \mathbf{q} - вектор рассеяния, $\mathbf{q} = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i$, где \mathbf{k}_i - волновой вектор падающей плоской волны в вакууме.

В приближении дальней зоны для регулярной и стохастической частей рассеянного поля из формул (2.18), (2.19), (2.22) имеем

$$E_{reg}(\mathbf{r}) = -k^2 \frac{e^{ikr}}{4\pi r} E_0 \int d\mathbf{r}' \mathcal{E}_{Fr}(\mathbf{r}', -\mathbf{k}_s) [1 - \bar{\varepsilon}(\mathbf{r}')] e^{i\mathbf{k}_i \mathbf{r}'} \quad (2.25)$$

$$E_{fl}(\mathbf{r}) = k^2 \frac{e^{ikr}}{4\pi r} \int d\mathbf{r}' \mathcal{E}_{Fr}(\mathbf{r}', -\mathbf{k}_s) \delta\varepsilon(\mathbf{r}') E_{Fr}(\mathbf{r}'). \quad (2.26)$$

Для выполнения интегрирования в формулах (2.25), (2.26) необходимо знать поле $E_{Fr}(\mathbf{r})$ и $\mathcal{E}_{Fr}(\mathbf{r}', -\mathbf{k}_s)$ во всех точках пленки на подложке. Поле $E_{Fr}(\mathbf{r})$ в случае падения на многослойную пленку плоской монохроматической волны с амплитудой E_0 , может быть представлено в виде

$$E_{Fr}(\boldsymbol{\rho}, z) = \sum_{n=1}^N E_n(\boldsymbol{\rho}, z, \mathbf{k}_i) [\theta(z - z_{n+1}) - \theta(z - z_n)] + E_{N+1}(\boldsymbol{\rho}, z, \mathbf{k}_i) \theta(z_{N+1} - z), \quad (2.27)$$

где

$$E_n(\boldsymbol{\rho}, z, \mathbf{k}_i) = e^{i\mathbf{k}_\perp \boldsymbol{\rho}} [T_n e^{-ik_{n,z}(z-z_n)} + R_n e^{ik_{n,z}(z-z_n)}] E_0 \quad (2.28)$$

Формула (2.28) представляет поле в каждом слое в виде суперпозиции двух волн с волновыми векторами $(\mathbf{k}_\perp, \mp k_{n,z})$, где $k_{n,z} = k\sqrt{\varepsilon_n - \cos^2 \theta_0}$. В формуле (2.28) $T_n E_0$ и $R_n E_0$ - комплексные амплитуды поля на нижней стороне n -го интерфейса для волн, распространяющихся в направлении подложки и вакуума соответственно. Эти амплитуды могут быть найдены матричным методом [4, 5]. Поле $\mathcal{E}_{Fr}(\mathbf{r}, -\mathbf{k}_s)$ дается выражением

$$\mathcal{E}_{Fr}(\mathbf{r}, -\mathbf{k}_s) = \sum_{n=1}^N \mathcal{E}_n(\boldsymbol{\rho}, z, -\mathbf{k}_s) [\theta(z - z_{n+1}) - \theta(z - z_n)] + \mathcal{E}_{N+1}(\boldsymbol{\rho}, z, -\mathbf{k}_s) \theta(z_{N+1} - z), \quad (2.29)$$

где

$$\mathcal{E}_n(\boldsymbol{\rho}, z, -\mathbf{k}_s) = e^{-i\mathbf{k}_\perp \boldsymbol{\rho}} [\tilde{T}_n e^{-ik'_{n,z}(z-z_n)} + \tilde{R}_n e^{ik'_{n,z}(z-z_n)}] \quad (2.30)$$

Здесь $k'_{n,z} = k\sqrt{\varepsilon_n - \cos^2 \theta_{sc}}$, \tilde{T}_n и \tilde{R}_n - комплексные амплитуды полей под n -ым интерфейсом при единичной амплитуде поля с волновым вектором $-\mathbf{k}_{sc}$, падающего из вакуума на пленку.

Как регулярное, так и стохастическое рассеянные поля могут быть представлены в виде суммы по интерфейсам [6, 7]

$$E_{reg}(\mathbf{r}) = k^2 \frac{e^{ikr}}{4\pi r} E_0 \sum_{n=1}^{N+1} \int d\boldsymbol{\rho}' e^{-i\mathbf{q}_\perp \boldsymbol{\rho}'} \alpha_n, \quad (2.31)$$

где

$$\alpha_n = (\varepsilon_n - 1) \left[\frac{i}{q_{n,z}^+} \tilde{T}_n e^{ik_{n,z}z_n} (e^{-iq_{n,z}^+z_n} - e^{-iq_{n,z}^+z_{n+1}}) - \frac{i}{q_{n,z}^-} \tilde{R}_n e^{-ik_{n,z}z_n} (e^{-iq_{n,z}^-z_n} - e^{-iq_{n,z}^-z_{n+1}}) \right], \quad (2.32)$$

$$q_{n,z}^\pm = k_{n,z} \pm k \sin \theta_0,$$

В формуле (2.32) в амплитудах \tilde{T}_n и \tilde{R}_n угол $\theta_{sc} = \theta_0$.

Для стохастической части рассеянного поля

$$E_{Fl}(\mathbf{r}) = k^2 \frac{e^{ikr}}{4\pi r} E_0 \sum_{n=1}^{N+1} \int d\rho' e^{-i\mathbf{q}_\perp \rho'} \Delta \varepsilon_n \tilde{n} \hat{F}_n(\rho') \quad n, \quad (2.33)$$

где

$$n = \begin{pmatrix} T_n \\ R_n \end{pmatrix}; \quad \tilde{n} = (\tilde{T}_n, \tilde{R}_n) \quad (2.34)$$

$$\hat{F}_n(\rho) = i \begin{pmatrix} \frac{1}{q_{n,z}^{(1)}} \left(e^{-iq_{n,z}^{(1)}h_n(\rho)} - 1 \right); & \frac{1}{q_{n,z}^{(2)}} \left(e^{-iq_{n,z}^{(2)}h_n(\rho)} - 1 \right) \\ -\frac{1}{q_{n,z}^{(2)}} \left(e^{iq_{n,z}^{(2)}h_n(\rho)} - 1 \right); & -\frac{1}{q_{n,z}^{(1)}} \left(e^{iq_{n,z}^{(1)}h_n(\rho)} - 1 \right) \end{pmatrix}$$

Здесь

$$q_{n,z}^{(1)} = k'_{n,z} + k_{n,z}, \quad q_{n,z}^{(2)} = k'_{n,z} - k_{n,z}. \quad (2.35)$$

При получении формулы (2.33) для поля в окрестности каждого интерфейса использовалось аналитическое выражение для поля E_{Fr} под интерфейсом.

В коэффициенте отражения (2.23) выделим чисто зеркальный и диффузный вклады

$$R = R_1 + R_2, \quad (2.36)$$

$$R_1 = \frac{k^4}{q_z^2} \left| \sum_{n=1}^{N+1} (\alpha_n + \langle A_n \rangle) \right|^2, \quad (2.37)$$

$$R_2 = \frac{k^4}{16\pi^2 \sin^2 \theta_0} \int_{\Delta\Omega} d\Omega \int d\rho e^{-i\mathbf{q}_\perp \rho} \sum_{n,m=1}^{N+1} (\langle A_n(\rho) A_m^*(0) \rangle - \langle A_n \rangle \langle A_m^* \rangle), \quad (2.38)$$

где

$$A_n(\rho) = \Delta \varepsilon_n \tilde{n} \hat{F}_n(\rho) \quad n, \quad (2.39)$$

а верхний индекс «*» означает комплексное сопряжение. В формулах (2.37) и (2.38) использовалось предположение о пространственной однородности шероховатостей пленки, и поэтому

$$A_n(\rho) = \langle A_n \rangle. \quad (2.40)$$

В диффузной части коэффициента отражения R_2 при выполнении статистического усреднения будем предполагать, что шероховатости интерфейсов $h_n(\rho)$ имеют гауссово распределение и поэтому статистическое усреднение переносится в показатель экспоненты. В результате получаем

$$R_2 = \frac{k^4}{16\pi^2 \sin^2 \theta_0} \int_{\Delta\Omega} d\Omega \sum_{n,m=1}^{N+1} \Delta \varepsilon_n \Delta \varepsilon_m^* \sum_{j,l=1}^4 H_n^{(j)} H_m^{(l)*} e^{-\frac{1}{2} [(q_{n,z}^{(j)})^2 \sigma_n^2 + (q_{m,z}^{(l)*})^2 \sigma_m^2]} \times \int d\rho e^{-i\mathbf{q}_\perp \rho} \left(e^{q_{n,z}^{(j)} q_{m,z}^{(l)*} \langle h_n(\rho) h_m(0) \rangle} - 1 \right) \quad (2.41)$$

Здесь σ_n - среднеквадратичная шероховатость n -го интерфейса, $q_{n,z}^{(3)} = -q_{n,z}^{(2)}$, $q_{n,z}^{(4)} = -q_{n,z}^{(1)}$,

$$H_n^{(1)} = \frac{\tilde{T}_n T_n}{q_{n,z}^{(1)}}, \quad H_n^{(2)} = \frac{\tilde{T}_n R_n}{q_{n,z}^{(2)}}, \quad (2.42)$$

$$H_n^{(3)} = \frac{\tilde{R}_n T_n}{q_{n,z}^{(3)}}, \quad H_n^{(4)} = \frac{\tilde{R}_n R_n}{q_{n,z}^{(4)}}.$$

Если предположить, что шероховатости изотропны в плоскостях интерфейсов, то интегрирование по угловой переменной в $\int d\rho$ может быть выполнено, что формально приведет в формуле (2.41) к замене

$$\int d\rho e^{-i\mathbf{q}_\perp \rho} \rightarrow 2\pi \int_0^\infty d\rho \rho J_0(q_\perp \rho), \quad (2.43)$$

где $J_0(x)$ - функция Бесселя нулевого порядка.

Выражение (2.41) описывает диффузное рассеяние в борновского приближения с искаженными волнами. Если в формуле (2.41) положить $T_n = \tilde{T}_n = 1$, $R_n = \tilde{R}_n = 0$, $q_{n,z} = q_z$, то получим диффузный вклад в рассеяние в борновском приближении.

3. Анализ спектров зеркального рассеяния

В работах [8, 9] был предложен метод выделения в спектрах зеркального рассеяния чисто зеркального R_1 и диффузного вклада R_2 , обусловленного конечностью ширины щели детектора. Оба вклада анализировались в рамках первого борновского приближения. Было показано, что при малых углах рассеяния вклад диффузного рассеяния пренебрежимо мал, в то время как с ростом угла рассеяния его вклад возрастает, а в области брэгговских пиков высоких порядков становится определяющим. Для пленок с большими толщинами слоев определение параметров шероховатостей с использованием первого борновского приближения может приводить к большим погрешностям из-за того, что в этом приближении положение брэгговских пиков, как следует из формулы (1.4) искажено. В частности, при описании спектров зеркального рассеяния в таких пленках в кинематическом приближении получаются заниженные толщины слоев. Использование этих значений приводит к неверным значениям таких параметров шероховатостей как среднеквадратичная амплитуда и корреляционные длины. Использование борновского приближения с искаженными волнами позволяет применять способ анализа спектров зеркального рассеяния, предложенный в [8, 9] не только для тонких пленок с тонкими слоями, но и для пленок произвольной толщины.

Остановимся подробнее на диффузном вкладе. Из-за конечности ширины щели детектора рассеянное излучение собирается из телесного угла $\Delta\Omega$, величина которого определяется геометрией щели. В частности, для прямоугольной щели шириной a и длиной b

$$\Delta\Omega = \frac{ab}{r^2}, \quad (3.1)$$

где r — расстояние от рассеивающей пленки до детектора. Это приводит к тому, что в детектор попадают лучи, рассеянные с волновыми векторами $\mathbf{q} = (q_x, q_y, q_z)$, где

$$q_{0x} - \Delta q_x \leq q_x \leq q_{0x} + \Delta q_x, \quad -\Delta q_y \leq q_y \leq \Delta q_y. \quad (3.2)$$

Для зеркального рассеяния $q_{0x} = 0$. При углах рассеяния, при которых становится заметным диффузный вклад, изменением q_z из-за конечности размеров щели детектора можно

пренебречь. Телесный угол $\Delta\Omega$ связан с Δq_x и Δq_y соотношением

$$\Delta\Omega = \frac{4\Delta q_x \Delta q_y}{k^2 \sin \theta_{sc}}, \quad (3.3)$$

Характерный интервал изменения q_{\perp} можно оценить как

$$\Delta q_{\perp} \approx \frac{k}{2} \sqrt{\Delta\Omega \sin \theta_{sc}} \quad (3.4)$$

В экспериментах по рассеянию рентгеновского излучения типичными являются следующие параметры: $\Delta\Omega \sim 10^{-6}$ стерад, $\lambda \sim 0.15$ нм, $\theta_{sc} \sim 3^\circ$. В этом случае

$$\Delta q_{\perp} \sim 0.5 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}, \quad (3.5)$$

В диффузном вкладе в рассеяние, даваемом выражением (2.41), область интегрирования по переменной ρ фактически ограничена радиусом корреляции шероховатостей в плоскости интерфейсов l_{xy} . Для не слишком больших корреляционных длин, удовлетворяющих условию

$$\Delta q_{\perp} l_{xy} \ll 1, \quad (3.6)$$

выражение (2.41), (2.43) может быть существенно упрощено, т.к. при этом можно положить

$$J_0(q_{\perp} \rho) \approx J_0(0) = 1. \quad (3.7)$$

Как следует из оценок (3.5), (3.6), это справедливо для корреляционных длин l_{xy} , удовлетворяющих условию $l_{xy} \ll 200$ нм.

Интегрирование по $\Delta\Omega$ в формулах (2.41), (2.43) при этом может быть заменено на умножение на величину телесного угла $\Delta\Omega$. Корреляционную функцию шероховатостей будем учитывать в виде

$$\langle h_n(\rho) h_m(0) \rangle = \sigma_n \sigma_m e^{-\frac{(z_n - z_m)^2}{l_z^2}} e^{-\frac{\rho^2}{l_{xy}^2}} \quad (3.8)$$

В этом случае

$$R_2 = \frac{k^4 l_{xy}^2 \Delta\Omega}{16\pi \sin \theta_0} \sum_{n,m=1}^{N+1} \Delta\varepsilon_n \Delta\varepsilon_m^* \sum_{j,l=1}^4 H_n^{(j)} H_m^{(l)*} \exp \left\{ -\frac{1}{2} [(q_{n,z}^{(j)})^2 \sigma_n^2 + (q_{m,z}^{(l)*})^2 \sigma_m^2] \right\} \times \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(B_{n,m,j,l})^p}{pp!}, \quad (3.9)$$

где

$$B_{n,m,j,l} = q_{n,z}^{(j)} q_{m,z}^{(l)*} \sigma_n \sigma_m e^{-\frac{(z_n - z_m)^2}{l_z^2}} \quad (3.10)$$

Если условие (3.6) не выполнено, то в формуле (2.41) необходимо выполнить интегрирование по телесному углу $\Delta\Omega$.

Мы провели сравнительный анализ рассчитанных спектров зеркального рассеяния рентгеновского излучения многослойными пленками. Расчеты были выполнены для трех типов сверхрешеток: для сверхрешеток с тонкими слоями и относительно гладкими интерфейсами, для сверхрешеток с тонкими слоями и шероховатыми интерфейсами и сверхрешеток с толстыми слоями. Для каждого типа структур расчеты проводились как в борновском приближении, так и в борновском приближении с искаженными волнами. Слои можно считать тонкими, если в подкоренном выражении в формуле (1.4) можно пренебречь первым

слагаемым при определении положения любого брэгговского пика. При этом пространственный период многослойной пленки d должен удовлетворять условию

$$d \ll \frac{\lambda}{2 \sin \theta_c} = \frac{\lambda}{2\sqrt{2\delta}}. \quad (3.11)$$

Взяв типичные значения параметров системы в экспериментах по рассеянию рентгеновского излучения: $\lambda = 0.15 \text{ nm}$, $\delta = 10^{-5}$, получим условие $d \ll 17 \text{ nm}$.

Для сверхрешеток с тонкими слоями и малыми шероховатостями спектры зеркального рассеяния, рассчитанные в кинематическом и динамическом приближениях дают при углах больше угла полного внешнего отражения практически совпадающие результаты. Это показано на рисунке 1, где для системы $[Fe(2ML)/V(16ML)]_{30}$ приведены результаты эксперимента (зеленая кривая, 1), расчет в борновском приближении (красная кривая, 3) и в борновском приближении с искаженными волнами (синяя кривая, 2). Для наглядности кривые сдвинуты друг относительно друга по оси ординат. Нетрудно видеть, что для данного типа наноструктур результаты, полученные в двух использованных приближениях, практически идентичны.

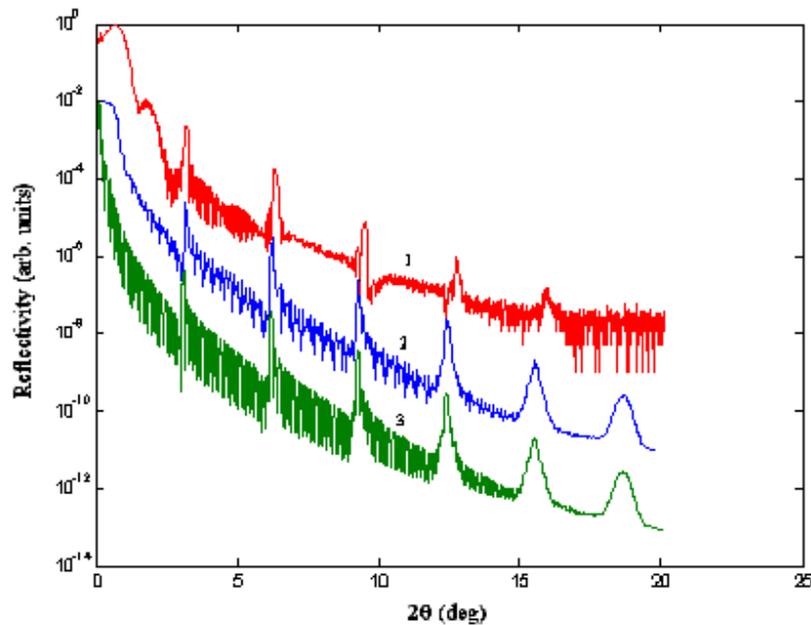


РИС. 1. Спектры зеркального рассеяния рентгеновского излучения с длиной волны $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ на сверхрешетке $[Fe(2ML)/V(16ML)]_{30}$, нанесенной на подложку $MgO(0,0,1)$. 1, красная кривая - экспериментальные данные [8]; 2, синяя кривая - результаты расчетов в борновском приближении с искаженными волнами; 3, зеленая кривая - результаты расчетов в борновском приближении. При расчетах использовались следующие значения параметров: среднеквадратичная шероховатость $\sigma = 0.23 \text{ nm}$, корреляционные длины $l_z = l_{xy} = 25 \text{ nm}$. Кривые сдвинуты по вертикали для наглядности

На рисунке 2 приведены экспериментальные данные и результаты расчетов в обоих приближениях для многослойных пленок с тонкими слоями с периодом $d = 4.35 \text{ nm}$ и существенными шероховатостями интерфейсов. Прежде всего, видно, что результаты этих подходов различаются при малых углах, близких к углу полного внешнего отражения. Это

связано с тем, что пространственный период в данной многослойной системе в два раза больше, чем у рассмотренной выше. Если расчет в динамическом приближении практически описывает положение брегговских пиков в эксперименте, то в кинематическом приближении есть заметные отличия. В частности, положение первого брегговского пика в борновском приближении несколько сдвинуто в область меньших углов. В области больших углов результаты обоих расчетов практически совпадают. Отметим, что на экспериментальном спектре отсутствуют промежуточные осцилляции после первого брегговского пика, а сами брегговские пики постепенно расширяются при увеличении угла скольжения. Этот эффект можно объяснить, если допустить, что толщины отдельных слоев многослойной пленки имеют некоторый разброс.

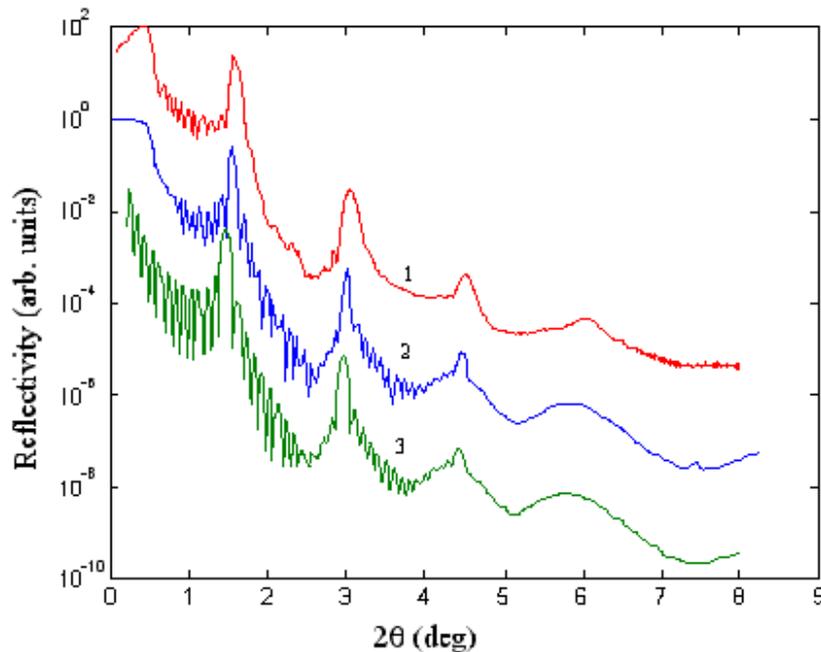


РИС. 2. Спектры зеркального рассеяния рентгеновского излучения с длиной волны $\lambda = 0.1127 \text{ nm}$ на сверхрешетке $[CoFeB(2.55 \text{ nm})/MgO(1.8 \text{ nm})]_{15}$, нанесенной на подложку Si/SiO_2 . 1, красная кривая - экспериментальные данные [9]; 2, синяя кривая - результаты расчетов в борновском приближении с искаженными волнами; 3, зеленая кривая - результаты расчетов в борновском приближении. При расчетах использовались следующие значения параметров: среднеквадратичная шероховатость интерфейсов $\sigma = 0.62 \text{ nm}$, подложки $\sigma_s = 0.5 \text{ nm}$ корреляционные длины $l_z = 12 \text{ nm}$, $l_{xy} = 25 \text{ nm}$. Кривые сдвинуты по вертикали для наглядности

Особенно заметно расхождение результатов расчетов в кинематическом и динамическом приближениях в случае толстых многослойных пленок. Это проиллюстрировано на рисунках 3 и 4, где приведены результаты расчетов для двух модельных систем с сильно различающимися значениями корреляционных длин шероховатостей интерфейсов. Видно, что спектры зеркального рассеяния, рассчитанные в борновском приближении, имеют равноотстоящие брегговские пики, тогда, как в приближении искаженных волн расстояние между пиками, в согласии с формулой, (1.4) меняется. Кроме того само положение брегговских пиков в борновском приближении особенно для пиков с малыми номерами сильно

сдвинуто в область малых углов относительно пиков, рассчитанных в приближении искаженных волн.

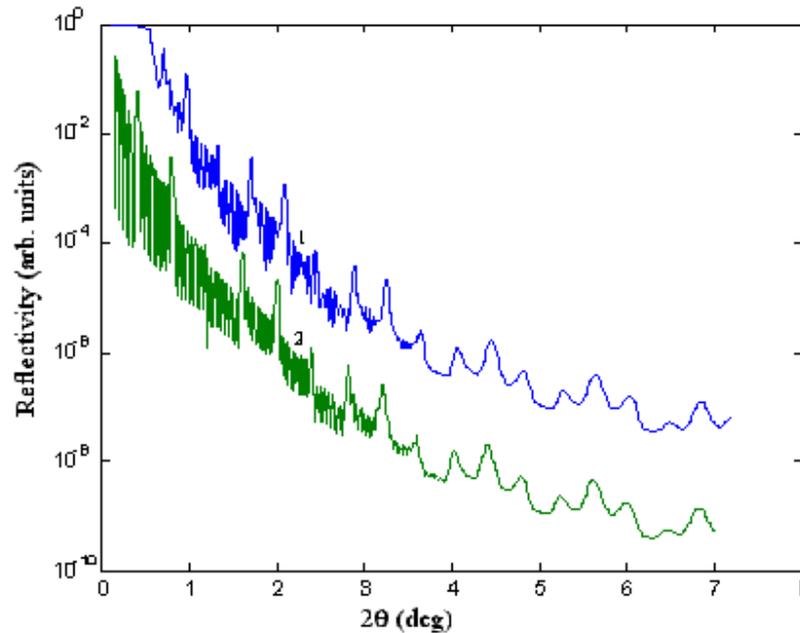


Рис. 3. Спектры зеркального рассеяния рентгеновского излучения с длиной волны $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ на сверхрешетке $[GaAs(7\text{nm})/AlAs(15\text{nm})]_{10}$. 1, синяя кривая - результаты расчетов в борновском приближении с искаженными волнами; 2, зеленая кривая - результаты расчетов в борновском приближении. При расчетах использовались следующие значения параметров: среднеквадратичная шероховатость интерфейсов $\sigma = 1 \text{ nm}$, корреляционные длины $l_z = l_{xy} = 30 \text{ nm}$. Кривые сдвинуты по вертикали для наглядности

Что касается диффузного вклада в зеркальное рассеяние, то они в обоих подходах очень близки. Однако определение корреляционных длин шероховатости по ближней части спектра, где подавляющий вклад вносит чисто зеркальное рассеяние, не представляется возможным. Тем не менее именно по этой части спектра зеркального рассеяния в динамическом приближении можно определить межслоевое расстояние и амплитуду шероховатостей интерфейсов, необходимые для моделирования брэгговских пиков высокого порядка. Кинематическое приближение при малых углах скольжения приводит к заметным ошибкам в определении параметров.

4. Заключение

В настоящей работе выполнены расчеты спектров зеркального рассеяния рентгеновского излучения на слоистых наносистемах в кинематическом и динамическом приближениях. Установлены условия, при которых оба приближения дают практически совпадающие результаты. Для толстых пленок, для систем с большими корреляционными длинами и амплитудами шероховатостей интерфейсов и для малых углов скольжения, близких к углу полного внешнего отражения, кинематического подхода недостаточно для адекватного описания эксперимента. Конечная ширина щели детектора приводит к тому, что спектры зеркального рассеяния от систем с шероховатыми интерфейсами содержит диффузные вклады.

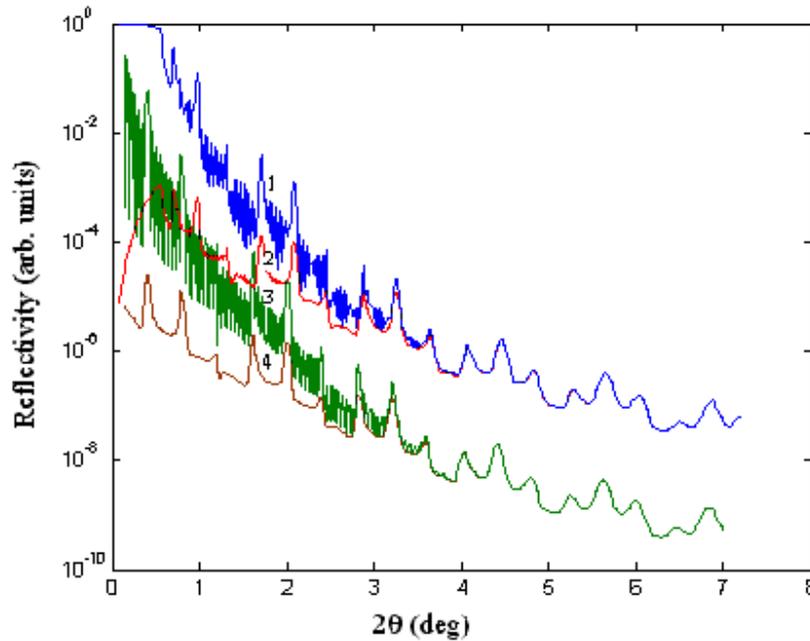


Рис. 4. Спектры зеркального рассеяния рентгеновского излучения с длиной волны $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ на сверхрешетке $[GaAs(7\text{nm})/AlAs(15\text{nm})]_{10}$. 1, синяя кривая - результаты расчетов в борновском приближении с искаженными волнами; 2, красная кривая - диффузный вклад, вычисленный в борновском приближении с искаженными волнами; 3, зеленая кривая - результаты расчетов в борновском приближении; 4, коричневая кривая - диффузный вклад, вычисленный в борновском приближении. При расчетах использовались следующие значения параметров: среднеквадратичная шероховатость интерфейсов $\sigma = 1 \text{ nm}$, корреляционные длины $l_z = l_{xy} = 120 \text{ nm}$. Кривые сдвинуты по вертикали для наглядности

Это проявляется в уширении брэгговских пиков высоких порядков и в замедлении спада интенсивности с ростом угла рассеяния. В экспериментах с варьируемой шириной щели это позволяет получить информацию о корреляционных длинах шероховатостей интерфейсов непосредственно из спектров зеркального рассеяния [8, 9]. При этом обработку спектров можно проводить как в кинематическом, так и в динамическом приближениях. При малых углах рассеяния, когда спектры, рассчитанные в кинематическом и динамическом подходах заметно различаются, относительный вклад диффузного рассеяния в зеркальные спектры мал. Здесь преимущество динамического подхода проявляется в более точном определении параметров сверхрешетки при обработке экспериментальных спектров.

Работа выполнена при поддержке грантами СПбГУ № 11.38.45.2011, РФФИ № 12-02-01016-а и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» (контракты Р 689, НК-526Р, 14.740.11.0879, 16.740.11.0030).

Литература

- [1] Грюнберг П.А. // УФН. — 2008. — V. 178. — P. 1349.
- [2] Rodberg L.S., Thaler R.M. Introduction to the quantum theory of scattering, 2nd ed.— New-York and London: Academic Press, 1967.— 400 p.
- [3] Sinha S.K., Sirota E.B., Garoff S., Stanley H.B. // Phys. Rev. B. — 1988. — V.38. — P.2297.

- [4] Renaud G., Lazzari R., Leroy F. // *Serf. Sci. Rep. B.* — 2009. — V.64. — P.255.
- [5] Борн М., Вольф Э. Основы оптики. — 2-е изд., М.: Наука, 1973. — 720 с.
- [6] Holy V., Baumbach T. // *Rev. B.* — 1994. — V. 49. — 10668.
- [7] Pietsch U., Holy V., Baumbach T. *High-resolution X-ray scattering: From thin films to lateral nanostructures*, 2nd ed. — New-York: Springer-Verlag, 2004. — 409 p.
- [8] Romanov V. P., Ulyanov S. V., Uzdin V. M., Nowak G., Vadala M., Zabel H.// *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2008. — V.41. — P. 115401.
- [9] Romanov V. P., Ulyanov S. V., Uzdin V. M., Nowak G., Shokuie K., Zabel H. // *Phys. Rev. B.* — 2010. — V.82. — P. 165416.

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОКОМПОЗИТЕ $ZrO_2 - Al_2O_3$ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

И. С. Кучук, О. В. Альмяшева

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет)

almjasheva@mail.ru

PACS 61.46.+w; 81.07.-b

Исследованы структурные превращения в нанокompозите ZrO_2 -аморфный Al_2O_3 в ходе термической обработки. Показано, что ключевым процессом, приводящим к началу активных изменений в структуре композита, является плавление неавтономной фазы.

Ключевые слова: наночастицы, нанокompозиты, неавтономная фаза, структурные превращения, ZrO_2 , Al_2O_3 , гидротермальный синтез.

1. Введение

Несмотря на большое число публикаций посвященных результатам исследований фазообразования в системе $ZrO_2 - Al_2O_3 - H_2O$ (см., например, [1–13]), интерес к изучению данной системы не затухает. Значительное внимание в последнее время уделяется исследованиям данной системы для случаев, когда компоненты представлены наночастицами [5–8, 10–13]. В основном это работы, в которых рассматриваются химические и фазовые превращения, протекающие в ходе золь-гель процессов, при некоторых высокотемпературных и других методах получения нанокompозиционных материалов в системе $ZrO_2 - Al_2O_3$. Исследования по получению композиционных нанопорошков на основе оксидов циркония и алюминия гидротермальным методом представлены достаточно ограниченным числом работ [5, 6, 15–18]. Анализ результатов работ посвященных различным способам получения субмикронных и наноразмерных порошковых композиций на основе оксидов циркония и алюминия [1, 2, 5–14], показал различную степень взаимного влияния оксидов циркония и алюминия на химический состав, кристаллическую и микроструктуру, морфологию образующихся частиц в зависимости от способа их получения. В работах [5, 6] показано, что при гидротермальной обработке композиций в $ZrO_2 - Al_2O_3 - H_2O$, полученных осаждением гидроксида одного из компонентов на оксидные наночастицы другого обнаружена возможность образования аморфного оксида алюминия в гидротермальных условиях. Данное явление было объяснено влиянием на процесс кристаллизации Al_2O_3 наночастиц диоксида циркония [17–19]. Кроме того, было показано, что полученная композиция устойчива к действию высоких температур и проявляет значительную каталитическую активность [21]. Однако в связи с отсутствием систематического исследования поведения композиции наночастицы ZrO_2 -аморфный Al_2O_3 при термообработке представляет значительный интерес изучение изменения морфологии, фазового состава, строения данного нанокompозита с повышением температуры.

2. Экспериментальная часть

Исходные для гидротермальной обработки композиции были получены осаждением гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ из 1.5 М раствора хлорида алюминия (AlCl_3 квалификации чда) в суспензии наночастиц диоксида циркония. Наночастицы ZrO_2 синтезировали в гидротермальных условиях по методике, описанной в работе [22]. Для предотвращения агломерирования наночастиц ZrO_2 применяли ультразвуковое диспергирование в течение 10 минут с использованием УЗ-диспергатора ($H = 22$ МГц). Гидротермальная обработка указанных композиций проводилась при температуре 350, 400 и 475°C, давлении – 2 МПа, в течение 5 ч.

Полученные образцы подвергались термической обработке в режиме «обжиг – закалка». Температуру обжига образцов на основе системы $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ варьировали от 100 до 1300°C с шагом 100°C. Продолжительность изотермической выдержки составляла 1 ч.

Элементный состав образцов определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с помощью сканирующего электронного микроскопа FEI Quanta 200 с энергодисперсионным анализатором EDAX.

Структурные изменения в образцах после термообработки определяли по данным рентгеновской дифрактометрии. Дифрактограммы снимали на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 ($\text{CuK}\alpha = 0,154056$ нм). Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли по уширению линий на рентгеновских дифрактограммах образцов (расчет по формуле Шеррера).

Удельную площадь поверхности образцов $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (100 – 1300°C) и средний диаметр пор определяли по анализу изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, полученных на анализаторе ASAP (Micromeritics). Расчет проводили с использованием метода BET. Пикнометрическую плотность измеряли методом гелиевой пикнометрии на газовом пикнометре Ultra Pycnometer 1000 (Quanta Chrome). Для измерений все образцы были предварительно просушены при температуре 100°C в течение 30 минут.

Размер и форму наночастиц определяли методом просвечивающей электронной микроскопии.

Термические эффекты и изменение массы образцов определяли методом комплексного термического анализа на термоанализаторе STA 429 (Netzsch).

3. Результаты и обсуждение

Результаты элементного анализа образца показали, что отношение элементов $\text{Al} : \text{Zr}$ соответствует составу, заданному при синтезе композиций, и в пересчете на оксиды $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ составляет 53 мол. % : 47 мол. %.

На рентгеновских дифрактограммах образцов, полученных в результате гидротермальной обработки исходной композиции при температуре $T = 350^\circ\text{C}$ и 400°C помимо рентгеновских максимумов, отвечающих оксиду циркония в соотношении $t(c) - \text{ZrO}_2 - 76\%$, $m - \text{ZrO}_2 - 24\%$ с размером ОКР 16 ± 3 и 17 ± 3 нм соответственно, имевших место и на дифрактограмме исходной композиции, фиксируются пики бемита, что, свидетельствует о начале процесса дегидратации $\text{Al}(\text{OH})_3$. Повышение температуры обработки до 475°C приводит исчезновению рентгеновских максимумов отвечающих бемиту, однако появление пиков какой-либо кристаллической алюминийсодержащей фазы, образование которой, можно было бы ожидать при дальнейшей дегидратации, не наблюдается (рис. 1). Данный факт, по-видимому, объясняется тем, что размер образующихся при дегидратации бемита частиц оксида алюминия меньше размера критического зародыша кристаллических фаз

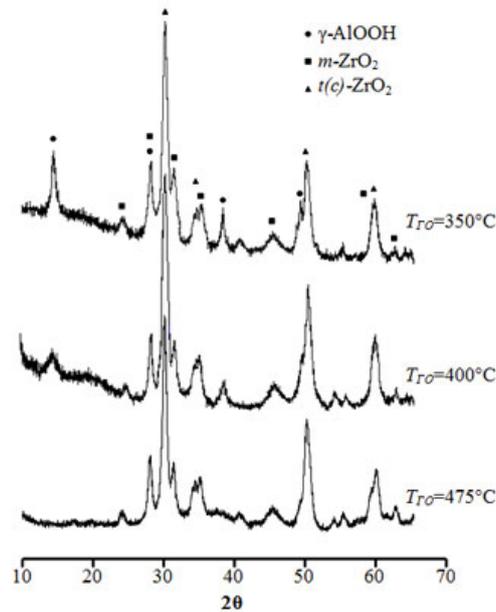


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы нанокompозита $ZrO_2 - Al(OH)_3$ после гидротермальной обработки

Al_2O_3 [19, 20, 23], а увеличению размеров частиц аморфного Al_2O_3 , по-видимому, препятствуют нанокристаллы диоксида циркония, между которыми и локализуется основная часть оксида алюминия, образующегося при разложении $\gamma - AlOOH$.

Результаты комплексного термического анализа образцов полученных в ходе гидротермальной обработки при температуре 350 и $400^\circ C$ (рис. 2) свидетельствуют, что в ходе нагревания образца на дифрактограмме, которого присутствовали дифракционные максимумы бемита ($T_{GO} = 400^\circ C$), в диапазоне $450 - 550^\circ C$ фиксируется достаточно интенсивный эндотермический эффект, сопровождающийся значительной потерей массы, что, по-видимому, обусловлено процессом дегидратации $\gamma - AlOOH$. Тогда как процесс нагревания образца после гидротермальной обработки при $T_{GO} = 475^\circ C$ не сопровождается ни каким-либо заметным тепловым эффектом в диапазоне температур отвечающих дегидратации бемита, ни заметной потерей массы на термогравиметрической кривой. Этот факт, подтверждает предположение, сделанное в работах [5, 6, 23], о том, что в результате дегидратации в гидротермальных условиях композиции «наночастицы $ZrO_2 - Al(OH)_3$ » образуется аморфный оксид алюминия.

Результаты анализа кристаллической структуры и размера ОКР наночастиц ZrO_2 , анализа удельной площади поверхности системы и размера пор свидетельствуют о том, что при термообработке образцов в диапазоне температур от 100 до $500^\circ C$ (рис. 3, область I) заметных изменений указанных параметров системы не наблюдается. При температуре обработки $600^\circ C$ (рис. 3, область II) наблюдается незначительное уменьшение размера ОКР как $t(c) - ZrO_2$, так и $m - ZrO_2$. Это может быть связано с тем, что при данной температуре для наночастиц диоксида циркония начинается процесс огранки рис. 4, на который указывалось в работе [23], что может приводить к уменьшению эффективного размера ОКР. Наблюдаемое при этом уменьшение размеров пор в системе так же может быть вызвано появлением огранки и, как следствие, изменением поровой структуры, проявляющемся в незначительном уменьшении эффективного диаметра пор. При этом величина удельной площади поверхности остается на том же уровне. Следует обратить внимание, на то, что, не

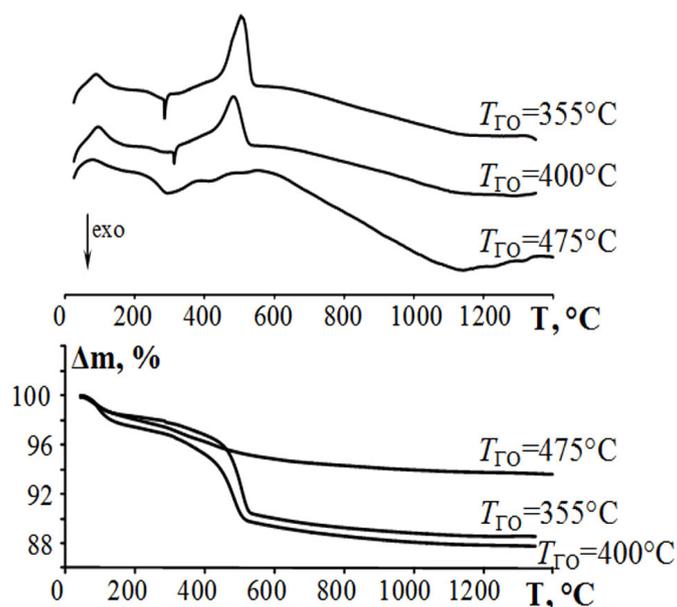


Рис. 2. Результаты дифференциально-термического анализа нанокompозита $ZrO_2 - Al_2O_3$, полученного в ходе гидротермальной обработки

смотря на изменения, происходящие в рассматриваемом температурном диапазоне ($T = 600 - 800^\circ C$) изменения фазового состава образцов не происходит (рис. 3).

Повышение температуры обработки до $900^\circ C$ приводит к изменению соотношения $t(c) - ZrO_2$ и $m - ZrO_2$, довольно заметному увеличению размеров ОКР наночастиц диоксида циркония, размеров пор и соответственно уменьшению удельной площади поверхности. Такое изменение параметров, может быть связано с тем, что при данной температуре, во-первых, начинается фазовый переход $t(c) - ZrO_2 \rightarrow m - ZrO_2$, а во-вторых, по-видимому, начинают активироваться процессы поверхностной диффузии, приводящие к росту зерен ZrO_2 , входящих в состав агломератов присутствующих в исследуемом нанокompозите.

Дальнейшее увеличение температуры обработки ($T = 1000 - 1300^\circ C$) (рис. 3, область III) приводит к уменьшению удельной площади поверхности, значение которой при температуре $1300^\circ C$ достигает приблизительно до $5 \text{ м}^2/\text{г}$. Начавшееся при $T = 900^\circ C$ увеличение размера пор, размеров ОКР ZrO_2 , а также изменение соотношения модификаций ZrO_2 происходит более активно, что, по-видимому, вызвано значительной активацией массопереноса в нанокompозите, инициированного плавлением неавтономной фазы ($T_{\text{пл. неавт. фазы}} = 1000 - 1200^\circ C$) [24, 25].

Следует отметить, что в случае термообработки наночастиц диоксида циркония без каких-либо добавок, заметный рост ОКР начинается уже при температуре $700^\circ C$, причем при температуре $1100 - 1200^\circ C$ размер ОКР ZrO_2 составляет около 100 нм и выше, тогда как в случае рассматриваемого композита размер ОКР ZrO_2 возрастает лишь до $30 - 35 \text{ нм}$.

При температуре $1200^\circ C$ на дифрактограмме появляются слабые рефлексы, отвечающие Al_2O_3 , что свидетельствует о начале процесса кристаллизации оксида алюминия, коррелирующего с увеличением расстояния между наночастицами ZrO_2 , связанным с их ростом. Следует отметить, что данный факт находится в полном соответствии с механизмом стабилизации аморфного состояния вещества в нанокompозитах, предложенного в [19, 20].

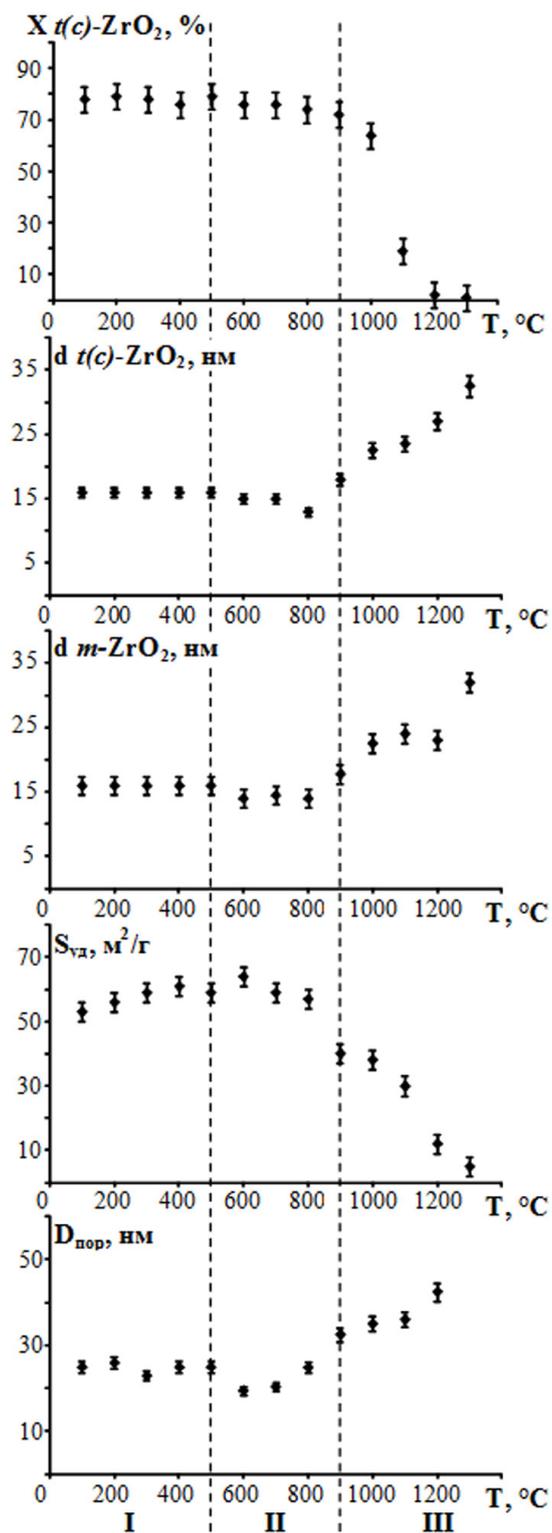


Рис. 3. Зависимость структурных характеристик нанокompозита $ZrO_2 - Al_2O_3$ от температуры обработки

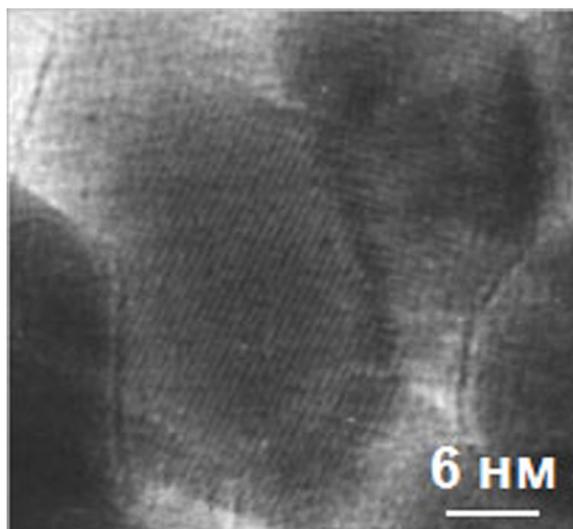


Рис. 4. Микрофотграфия наночастиц диоксида циркония после термообработки при температуре 700°C

4. Заключение

Полученные в работе результаты показывают возможность устойчивого существования аморфного Al_2O_3 , локализованного между наночастицами дисперсной фазы, до температуры плавления неавтономной фазы. Таким образом, плавление неавтономной фазы является ключевым процессом для начала активных изменений в структуре композита.

Авторы выражают благодарность В.В. Гусарову за участие в обсуждении результатов и помощь в их трактовке.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00889-а) и федеральной целевой программы Минобрнауки РФ «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» (ГК № 16.516.11.6073).

Литература

- [1] Ульянова Т.М., Зуб Е.М., Крутько Н.П. Рентгенографическое исследование фазовых переходов и взаимодействия компонентов в системе $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2002. — Т. 7. — С. 49-53.
- [2] Gao L., Liu Q., Hong J.S., Miyamoto H., De PersonNameProductIDLa Torre S.DLa Torre S.D., Kakitsuji A., Liddell K., Thompson D.P. Phase Transformation in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ system // J. Materials Science. — 1998. — V. 33. — P. 1399-1403.
- [3] Gandhi A.S., Jayaram V. Plastically deforming amorphous $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ // Acta materialia. — 2003. — V. 51. — P. 1641-1649.
- [4] Анциферов В.Н., Климов Л.А., Халтурин В.Г. Ближний порядок в нанокристаллических порошках на основе диоксида циркония // Неорган. матер. — 1999. — Т. 35. № 10. — С. 1165-1168.
- [5] Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Образование наночастиц и аморфного оксида алюминия в системе $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в гидротермальных условиях // Журн. неорган. химии. — 2007. — Т. 52. — № 8. — С. 1194-1196.
- [6] Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Влияние нанокристаллов ZrO_2 на стабилизацию аморфного состояния оксидов алюминия и кремния в системах $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ // Физика и химия стекла. — 2006. — Т. 32. — № 2. — С. 224-229.
- [7] Mondal A. Ram S. Controlled phase transformations in Al^{3+} stabilized ZrO_2 nanoparticles via forced hydrolysis of metal cations in water // Materials Letter. — 2003. — V. 57. — P. 1696-1706.

- [8] Ram S., Mondal A. X-ray photoelectron spectroscopic studies of Al^{3+} stabilized t- ZrO_2 nanoparticles // Appl. Surf. Sci. — 2004. — V. 221. — P. 237-247.
- [9] Moon R.J., Bowman K.J., Trumble K.P., Rodel J. Fracture resistance curve behavior of multilayered alumina-zirconia composites produced by centrifugation // Acta mater. — 2001. — V. 49. — P. 995-1003.
- [10] Kim H.-J., Kim Y.-J. Amorphous phase formatting of the pseudo-binary $Al_2O_3 - ZrO_2$ alloy during plasma spray processing // J. Mater. Sci. — 1999. — V. 34. — P. 29-33.
- [11] Pinggen Rao P., Iwasa M., Wu J., Ye J., Wang Y. Effect of Al_2O_3 addition on ZrO_2 phase composition in the $Al_2O_3 - ZrO_2$ system // Ceramics International. — 2004. — V. 30. — P. 923-926.
- [12] Ульянова Т.М., Зуськова Т.А., Крутько Н.П. Получение порошка ZrO_2 и композиций на его основе // Неорганические материалы. — 1996. — Т. 32. — № 3. — С. 335-338.
- [13] Ильичева А.А., Куцев С.В., Подзорова Л.И., Артемов В.В., Волченкова В.А., Пенькова О.И., Шворнева Л.И. Морфологические особенности нанопорошков системы $ZrO_2 - Al_2O_3 - CeO_2$ в зависимости от условий получения прекурсоров // Стекло и керамика. — 2009. — Т. 10. — С. 26-29.
- [14] Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Шворнева Л.И. Влияние последовательности осаждения компонентов на фазообразование в системе $ZrO_2 - CeO_2 - Al_2O_3$ // Неорганические материалы. — 2007. — Т. 43. — № 9. — С. 1086-1089.
- [15] Yang Chunsheng, Wu Qisheng, Liu Yuanyuan. Stabilized Y - Ce - ZrO_2 nano-powder prepared by alcohol-aqueous heating and hydrothermal synthesis // Journal of Rare Earths. — 2007. — V. 25. — No. 2. — P. 250-253.
- [16] Томкович М.В., Андриевская Е.Р., Гусаров В.В. Образование в гидротермальных условиях и особенности строения наночастиц на основе системы $ZrO_2 - Gd_2O_3$ // Наносистемы: физика, химия, математика. — 2011. — Т. 2. — № 2. — С. 6-14.
- [17] Wei Shi, Hai-yan Liu, Dong-mei Ren, Zhuo Ma, Wen-dong Sun Hydrothermal synthesis, characterization and catalytic properties of nanoporous MoO_3/ZrO_2 mixed oxide // Chemical Research in Chinese Universities. — 2006. — V. 22. — No. 3. — P. 364-367.
- [18] Stefanic G., Popovic S., Music S. Influence of pH on the hydrothermal crystallization kinetics and crystal structure of ZrO_2 // Thermochemical Acta. — 1997. — V. 303. — No. 1. — P. 31-39.
- [19] Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Зародышеобразование в средах с распределенными в них наночастицами другой фазы // ДАН. — 2009. — Т. 424. — № 5. — С. 641-643.
- [20] Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Особенности процесса фазообразования в нанокompозитах // Журн. общей химии. — 2010. — Т. 80. — № 3. — С. 359-364.
- [21] Альмяшева О.В., Власов Е.А., Хабенский В.Б., Гусаров В.В. Термическая устойчивость и каталитические свойства композита аморфный Al_2O_3 -нанокристаллы ZrO_2 // Журн. прикл. химии. — 2009. — Т. 82. — № 2. — С. 224-229.
- [22] Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В. Влияние условий гидротермального синтеза на фазовое состояние и размер частиц ультрадисперсного диоксида циркония // Журн. общей химии. — 1999. — Т. 69. — № 8. — С. 1265-1269.
- [23] Альмяшева О.В. Гидротермальный синтез, структура и свойства нанокристаллов и нанокompозитов в системе $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$: Автореф. дисс. канд. хим. наук // ИХС РАН. Санкт-Петербург. — 2007. — 24 с.
- [24] Гусаров В.В. Быстропротекающие твердофазные химические реакции // Журн. общей химии. — 1997. — Т. 67. — № 12. — С. 1959-1964.
- [25] Gusarov V.V. The thermal effect of melting in polycrystalline systems // Thermochem. Acta. — 1995. — V. 256. — No. 2. — P. 467-472.

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`, `jpeg`, `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

VARIATIONAL ESTIMATIONS OF THE EIGENVALUES FOR 3D QUANTUM WAVEGUIDES IN A TRANSVERSE ELECTRIC FIELD

D. G. Matveev, I.Yu. Popov

It is shown that an eigenvalue of the Laplacian exists below the continuous spectrum for a system of three-dimensional quantum waveguides laterally coupled via a small window and placed in a transverse electric field, and the estimation for the eigenvalue is obtained. A field induced shift of the eigenvalue is estimated by using a variation.

Keywords: variational method, spectrum estimations, quantum waveguides, external field.

D. G. Matveev – Microsoft, Software Development Engineer in Test (SDET) II, Redmond, WA, USA, d.g.matveev@gmail.com

I.Yu. Popov – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, professor, D.Sc., popov1955@gmail.com

SPECTRAL PROBLEM FOR THE CHAINS OF WEAKLY COUPLED CONGLOBATE RESONATORS

A.S. Anikevich

In this paper we consider the spectral problem for two kinds of chains of weakly coupled conglobate resonators: a direct one and one with a kink. Equations for spectrum of these chains are derived by using of the theory of self-adjoint extensions of symmetric operators, Bloch's theory and approach of the transfer-matrices. The paper shows that the system of direct-type chain of weakly coupled conglobate resonators has a continuous energy spectrum with a band structure. And for the chain with a kink we prove the existence of point spectrum.

Keywords: spectrum, theory of extensions, self-adjoint, transfer-matrices, existence theorem.

A.S.Anikevich – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, student, shadowpoos@gmail.com

ELECTROCHEMICAL METHODS OF SYNTHESIS OF HYPERBOLIC METAMATERIALS

A.V. Atrashchenko, A.A. Krasilin, I.S. Kuchuk,
E.M. Aryslanova, S.A. Chivilikhin, P.A. Belov

Metamaterials are artificially created structures owning electromagnetic characteristics typical of traditional materials. The most promising metamaterials are hyperbolic media. Such systems are uniaxial materials with different signs of major components of the dielectric constant. Successful realization of such materials in optical frequency range is a metal nanowire medium formed in porous dielectric matrices by filling them with metal. The review considers the creation processes of dielectrics matrices with an ordered structure based on Al_2O_3 fabricated by means of anodization and filling of these matrices with various metals by electrochemical methods.

Keywords: hyperbolic metamaterials, porous aluminum oxide, anodizing, electro-chemical deposition, metals, nanowires.

A.V. Atrashchenko – National Research University of Information Technologies, Mechanics, and Optics (ITMO); St. Petersburg, Russia, Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia, astron86@mail.ru.

A.A. Krasilin – National Research University of Information Technologies, Mechanics, and Optics (ITMO), St. Petersburg, Russia; Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia.

I.S. Kuchuk – National Research University of Information Technologies, Mechanics, and Optics (ITMO), St. Petersburg, Russia; Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia.

E.M. Aryslanova – National Research University of Information Technologies, Mechanics, and Optics (ITMO), St. Petersburg, Russia.

S.A. Chivilikhin – National Research University of Information Technologies, Mechanics, and Optics (ITMO), St. Petersburg, Russia.

P.A. Belov – National Research University of Information Technologies, Mechanics, and Optics (ITMO), St. Petersburg, Russia; Queen Mary University of London, London, UK.

SINGLE-PARTICLE POTENTIALS FOR ADSORBENTS WITH SPHERICAL AND CYLINDRICAL GEOMETRY

V.V. Zubkov, I.V. Grinev, V.M. Samsonov

The single-particle potentials for the different adsorbents with spherical and cylindrical geometry were obtained. A comparative analysis of these potentials was performed. Limitations relating the implementation of the proposed model potentials were discussed.

Keywords: adsorption potential, adsorption, nanostructure.

Victor Zubkov – Tver State University, Tver, Russia, Assistant Professor, zvvictor@mail.ru.

Ilya Grinev – Neftegazgeofizika, Engineer

Vladimir Samsonov – Tver State University, Tver, Russia, Head of Department of Theoretical Physics, samsonoff@inbox.ru

ENERGY TRANSFER IN A MOLECULE OF NADH

E.P. Kon'kova, M.B. Belonenko

The role of excitonic interaction between chromophores in a molecule of NADH at its excitation is determined. The data obtained are indicative of the presence of nonradiative singlet-singlet energy transfer in a molecule of NADH.

Keywords: NADH, excitonic interaction, energy transfer.

Elena Kon'kova – Volgograd State University, Volgograd, Russia, postgraduate, konelepet@mail.ru

Mikhail Belonenko – NEE HPE VIB, researcher, DSc, Professor, mbelonenko@yandex.ru

**THE COMPUTATION OF THE NANOPARTICLES VOLUME DISTRIBUTION
FUNCTION AND THE SPECIFIC SURFACE AREA
BASED ON THE SMALL-ANGLE X-RAY SCATTERING INDICATRIX
BY THE METHOD OF THE STATISTICAL REGULARIZATION**

A.V. Kuchko, A.V. Smirnov

A modification of the method of statistical regularization to restore the volume distribution function of the particle radius of gyration given by small-angle X-ray scattering indicatrix is developed. The criteria to select grid nodes along the radius of gyration together with the choice of the optimal value of the regularization parameter is described.

The effectiveness of the method is confirmed in tests of the particle distribution of the three shapes with symmetrical cross-section (ellipsoid, rectangular parallelepiped, right cylinder) and anisotropy in the range 0,5...2. Integral ambiguity of reconstruction of the distribution function does not exceeds 4%.

The method of calculating the specific surface area on the basis of the reconstructed distribution function is represented. The obtained specific surface depends weakly on the assumed anisotropy and is depends strongly on different proposed forms of the particles.

Keywords: small-angle scattering, scattering of the dispersed system, size distribution function, specific surface area, method of the statistical regularization.

Kuchko Artem Vledimirovich – National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, postgraduate, artemkav@gmail.ru

Smirnov Alexander Vitalijevich – National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Associate Professor, Ph.D., smirnav@phd.ifmo.ru

**MATHEMATICAL DESCRIPTION OF POLARIZATION DISTORTION
OF SIGNAL IN QUANTUM CRYPTOGRAPHY SYSTEMS**

S.M. Kynev, A.E. Ivanova, V.I. Egorov, A.V. Gleim, A.V. Rupasov, S.A. Chivilikhin

We discuss an analytical model that describes polarization distortion of an optical signal that appears during its propagation in a fiber optics line. The model is applied for illustrating the principles of weak signal distortion compensation in different types of quantum cryptography systems.

Keywords: quantum cryptography, birefringence, Faraday mirrors.

Sergey Kynev – National Research University of Information Technologies, Mechanics, and Optics, St. Petersburg, Russia, student, skynev.ifmo@gmail.com.

Aliona Ivanova – National Research University of Information Technologies, Mechanics, and Optics, St. Petersburg, Russia, student, newiva@mail.ru.

Vladimir Egorov – National Research University of Information Technologies, Mechanics, and Optics, St. Petersburg, Russia, engineer, egorovvl@gmail.com.

Artur Gleim – National Research University of Information Technologies, Mechanics, and Optics, St. Petersburg, Russia, engineer, aglejm@yandex.ru.

Andrey Rupasov – “Concern “CSRI “Elektropribor” JSC, St. Petersburg, Russia, engineer, a.v.rupasov@gmail.com.

Sergey Chivilikhin – National Research University of Information Technologies, Mechanics, and Optics, St. Petersburg, Russia, associate professor, PhD, senior staff scientist, sergey.chivilikhin@gmail.com.

SYMMETRIZED COMBINATIONS OF s-, p-, d-, f-SPINORS FOR STUDY OF ELECTRONIC STRUCTURE OF PHYSICAL SYSTEMS

V.P. Smirnov

Usually, atom-like functions of s-, p- and d-type (linear combinations of atom-like orbitals – LCAO method) are used for study of electronic structure of molecules, crystals and nano-objects. It is necessary to enlarge the basis by including atom-like functions of f-type for more precise calculations and for study of compounds with heavy atoms. Taking into account the spin-orbit interaction, the basis ought to be composed by the products of coordinate and spin functions (or spinors). Symmetrized combinations of s-, p-, d-, f-type functions are built and presented in this article (with and without spin multiplier) by means of compact tables. The symmetrization is made according to irreducible representations of usual and double point groups with axes up to six order.

Keywords: point groups, two-digit irreducible representations of point groups, symmetrized basis.

Vyacheslav Smirnov – National Research University of Information Technologies, Mechanics, and Optics, St. Petersburg, Russia, Professor, D.Sc., smirnov36@mail.ru

X-RAY SCATTERING FROM LAYERED NANOSYSTEMS WITH ROUGH INTERFACES

S.V. Ulyanov, V.P. Romanov, V.M. Uzdin

The theory of X-ray scattering from the multilayers with rough interfaces is developed. Both kinematic (Born) and dynamic (the distorted wave Born) approaches are considered. Modeling of x-ray specular scattering for the superlattices with different periods as well as amplitudes and correlation lengths of interface roughness are performed. The results of calculations in different approximations are compared with experiment.

Keywords: layered nanosystems, superlattices, interface roughness, x-ray and synchrotron radiation scattering

S. V. Ulyanov – Saint Petersburg State University, Department of Physics, Saint Petersburg, Russia; St. Petersburg Institute Commerce and Economics, Saint Petersburg, Russia, Professor, D.Sc., ulyanov_sv@mail.ru

V. P. Romanov – Saint Petersburg State University, Department of Physics, Saint Petersburg, Russia, Professor, D.Sc., vpromanov@mail.ru

V.M. Uzdin – Saint Petersburg State University, Department of Physics, Saint Petersburg, Russia, Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, Professor, D.Sc., v_uzdin@mail.ru

**STRUCTURAL TRANSFORMATIONS
IN THE ZrO_2 - Al_2O_3 NANOCOMPOSITE BY HEATING**

I. Kuchuk, O. Almjasheva

The transformations of structures in the nanocomposite ZrO_2 - amorphous Al_2O_3 in the process of heat treatment were investigated. It is shown that melting of non-autonomous phase is the key process leading to starting of active transformations in the structure of the composite.

Keywords: nanoparticles, nanocomposites, nonautonomous phase, structural transformations, ZrO_2 , Al_2O_3 , hydrothermal synthesis

Irina Kuchuk – Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), student, i.ku4uk@gmail.com

Oksana Almjasheva – Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Senior Researcher, Ph.D. in Chemistry, almjasheva@mail.ru



НАНОСИСТЕМЫ: **ФИЗИКА, ХИМИЯ, МАТЕМАТИКА**

Журнал зарегистрирован

Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций

(свидетельство ПИ № ФС 77 - 49048 от 22.03.2012 г.)

ISSN 2220-8054

Учредитель: федеральное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики»

Издатель: федеральное 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»