

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

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

2012, том 3, № 2

Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics
2012, volume 3(2)



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*).

Иностранные члены редколлегии:

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

Редакторы:

к.т.н., доц. И.В. Блинова; 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: porov@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

И.С. Лобанов, И.Ю. Попов

Рассеяние на стыке нанотрубок «зигзаг» и «кресло»

I.S. Lobanov, I.Yu. Popov

Scattering by a junction of “zig-zag” and “armchair” nanotubes

6

ФИЗИКА / PHYSICS

А.П. Алехин

Квазифракталы: Новые возможности при описании самоподобных кластеров

A.P. Alekhin

Quasi-fractals: New possibilities in describing of the self-similar clusters

29

В.М. Анискин, К.В. Адаменко, А.А. Маслов

Измерение давления внутри микроканалов различной формы

V.M. Aniskin, K.V. Adamenko, A.A. Maslov

Internal pressure measurements in microchannels of different shapes

37

О.К. Гаришин

Моделирование взаимодействия зонда атомно-силового микроскопа с полимерной поверхностью с учетом сил Ван-дер-Ваальса и поверхностного натяжения

O.K. Garishin

Modelling of interaction between the Atomic force microscope probe with a polymer surface with account of van der Waals forces and surface tension

47

А.П. Коузов, Н.И. Егорова, М. Кризос, Ф. Раше

Нелинейно-оптические каналы индукции поляризуемости в паре взаимодействующих молекул

A.P. Kouzov, N.I. Egorova, M. Chrysos, F. Racht

Non-linear optical channels of the polarizability induction in a pair of interacting molecules

55

А.В. Смирнов, Б.А. Федоров, Д.Э. Темнов, Е.Е. Фомичева

Структурные и электрические свойства полипропилена с различным содержанием аморфного диоксида кремния

A.V. Smirnov, B.A. Fedorov, D.E. Temnov, E.E. Fomicheva

Structure and electrets properties of polypropylene films with amorphous dioxide of silicon

65

И. Ю. Честнов, А. П. Алоджанц, С. М. Аракелян

«Сверхизлучательный» фазовый переход в условиях оптических столкновений

I.Yu. Chestnov, A.P. Alodjants, S.M. Arakelian

“Superradiant” phase transition in the presence of optical collisions

73

Н.А. Шурпо, Д.В. Тимонин, Н.В. Каманина

Некоторые свойства нанокомпозитов с полупроводниковыми квантовыми точками

N.A. Shurpo, D.V. Timonin, N.V. Kamanina

Features of nanocomposites with quantum dots

85

ХИМИЯ / CHEMISTRY

А.И. Гаврилов, А.Н. Баранов, Б.Р. Чурагулов, Б.П. Михайлов

Получение гидротермальным методом массивов ориентированных наностержней оксида цинка на подложках из металлического цинка, допированного алюминием и сурьмой

A.I. Gavrilov, A.N. Baranov, B.R. Churagulov, B.P. Mihaylov

Aluminum and antimony-doped zinc oxide nanorod arrays synthesized on zinc foil by hydrothermal route

90

С.А. Кириллова, В.И. Альмяшев, В.В. Гусаров

Спинодальный распад в системе $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ и формирование иерархически организованных наноструктур

S.A. Kirillova, V.I. Almjashhev, V.V. Gusarov

Spinodal decomposition in the $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ system and hierarchically organized nanostructures formation

100

И.Я. Миттова, Е.В. Томина, А.А. Лапенко, Б.В. Сладкопеевцев

Каталитическое действие ванадия и его оксида (V) в процессах оксидирования полупроводников $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$

I.Ya. Mittova, E.V. Tomina, A.A. Lapenko, B.V. Sladkopevtcev

The catalytic action of vanadium and its oxide (V) in the oxidation processes of $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ semiconductors

116

Информация и правила для авторов

139

Summaries

142

РАССЕЯНИЕ НА СТЫКЕ НАНОТРУБОК «ЗИГЗАГ» И «КРЕСЛО»

И. С. Лобанов¹, И. Ю. Попов¹

¹Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

lobanov.igor@gmail.com, popov1955@gmail.com

Рассматривается модель квантовых графов сочленения однослойных нанотрубок типа «зигзаг» и «кресло». Дается полное описание спектра. Находятся условия возникновения связанного состояния на соединении нанотрубок. Приводится полное описание всех локализованных состояний.

Ключевые слова: соединение нанотрубок, однослойные углеродные нанотрубки, квантовый граф.

1. Введение

Общепризнанно, что углеродные нанотрубки являются одним из наиболее многообещающих материалов в нанoeлектронике. В настоящее время проводится много работ по различным соединениям нанотрубок вместе, что позволяет создавать диоды, транзисторы и более сложные электронные приборы [9]. Наиболее простым нетривиальным соединением является соединения однослойный углеродных нанотрубок типа «зигзаг» $(2N, 0)$ и «кресло» (N, N) , которое было недавно синтезировано [2], [10]. Соединение нанотрубок приводит к нарушению кристаллической структуры на месте соединения (интерфейсе), что приводит к ухудшению проводимости (часть электронов отражается), а также к возникновению локализованных состояний [6]. За последние несколько лет появилось несколько математических моделей такого сочленения, призванных объяснить наблюдаемые эффекты [7], [8]. В настоящей статье мы предлагаем модель такого сочленения на основе квантовых графов. В отличие от дискретных моделей, квантовый граф обладает большим числом параметров, позволяющих отделить эффекты, возникающие из-за ограниченности модели, от эффектов, связанных с геометрией системы. В отличие от пертурбативных моделей модель квантовых графов является явнорешаемой, что позволяет всесторонне исследовать систему. В этой работе мы подробно излагаем математический аппарат моделей квантовых графов для однослойных трубок типа «зигзаг» и «кресло», а также для построения сочленений. Мы находим в явном виде операторы монодромии и перечисляем все локализованные состояния для указанных нанотрубок. Следует отметить, что этот результат перекликается с полученными нами ранее результатами в работах [1], [5], однако здесь мы рассматриваем другой потенциал и группу симметрий, более подходящие для исследования сочленения. Наконец мы предлагаем необходимые и достаточные условия на возникновение локализованных состояний на интерфейсе, и проверяем их на сочленении квантовых графов «зигзаг» и «кресло». Для соединения кристаллов с более простой геометрией критерий возникновения локализованных состояний был получен ранее в работах [3], [4].

2. Оператор Хилла

Напомним необходимые сведения об операторе Хилла. Рассмотрим уравнение

$$-f''(x) + V(x)f(x) = \lambda f(x) \forall x \in \mathbb{R}, \quad (1)$$

где $\lambda \in \mathbb{C}$, $V \in L^1(\mathbb{R}, \mathbb{R})$ и $V(x+1) = V(x)$ для всех x . Обозначим через $\theta_x(\lambda)$ и $\phi_x(\lambda)$ два фундаментальных решения уравнения (1), удовлетворяющих следующим граничным условиям

$$\theta_0 = \phi'_0 = 1, \quad \theta'_0 = \phi_0 = 0.$$

Общее решение уравнения можно записать в виде

$$f(x) = f(0)\theta_x + f'(0)\phi_x. \quad (2)$$

Отметим, что вронскиан

$$W(f, g) = \begin{vmatrix} f(x) & g(x) \\ f'(x) & g'(x) \end{vmatrix},$$

не зависит от x . В частности

$$\theta_x \phi'_x - \theta'_x \phi_x = 1, \quad (3)$$

и для каждого решения f уравнения (1),

$$f(0) = f(x)\phi'_x - f'(x)\phi_x, \quad (4)$$

$$f'(0) = -f(x)\theta'_x + f'(x)\theta_x. \quad (5)$$

Воспользовавшись (2), (3) мы вычисляем производные через значения в концах интервала:

$$f'(0) = -\frac{\theta_x}{\phi_x} f(0) + \frac{1}{\phi_x} f(x), \quad (6)$$

$$f'(x) = \theta'_x f(0) + \phi'_x f'(0) = f(0) \left[\theta'_x - \frac{\theta_x \phi'_x}{\phi_x} \right] + f(x) \frac{\phi'_x}{\phi_x} = -\frac{1}{\phi_x} f(0) + \frac{\phi'_x}{\phi_x} f(x), \quad (7)$$

за исключением случая λ , принадлежащих спектру Дирихле $\sigma_D = \{\lambda \in \mathbb{R} : \phi_1(\lambda) = 0\}$.

Если f является решением уравнения (1), трансляция на 1 действует на f как линейный оператор, называемый матрицей монодромии $M_0(\lambda)$, а именно

$$\begin{pmatrix} f(1) \\ f'(1) \end{pmatrix} = M_0(\lambda) \begin{pmatrix} f(0) \\ f'(0) \end{pmatrix}, \quad M_0(\lambda) = \begin{pmatrix} \theta_1 & \phi_1 \\ \theta'_1 & \phi'_1 \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Матрица $M_0(\lambda)$ оказывается симплектической.

Для $\lambda \notin \sigma_D$ мы вводим новый базис с матрицей перехода $R = \text{diag}(1, \phi_1)$, который удобен при анализе графов типа «зигзаг» и «кресло». Всюду далее мы используем буквенное обозначение, например, A для матрицы оператора A в стандартном базисе, и обозначение с крышкой для $\tilde{A} = RAR^{-1}$. В этих обозначениях

$$\tilde{M}_0 = \begin{pmatrix} \theta_1 & \phi_1 \\ \theta'_1 \phi_1 & \phi_1 \phi'_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \phi_1^{-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \theta_1 & 1 \\ \theta'_1 \phi_1 & \phi'_1 \end{pmatrix}, \quad \tilde{M}_0^{-1} = \begin{pmatrix} \theta_1 & -1 \\ -\theta'_1 \phi_1 & \phi'_1 \end{pmatrix}.$$

Если $\theta_1 = \phi'_1 = \alpha$, то справедливо

$$\tilde{M}_0 = \begin{pmatrix} \alpha & 1 \\ \alpha^2 - 1 & \alpha \end{pmatrix}, \quad \tilde{M}_0^{-1} = \begin{pmatrix} \alpha & -1 \\ 1 - \alpha^2 & \alpha \end{pmatrix}.$$

Предположим, что потенциал V четен, т.е. $V(1-x) = V(x)$. Тогда уравнение Хилла инвариантно относительно замены координат $x \mapsto 1-x$. Следовательно, если f является решением уравнения Хилла, то g , определённое как $g(x) = f(1-x)$, также является решением. Следовательно,

$$\begin{pmatrix} f(0) \\ -f'(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g(1) \\ g'(1) \end{pmatrix} = M_0(\lambda) \begin{pmatrix} g(0) \\ g'(0) \end{pmatrix} = M_0(\lambda) \begin{pmatrix} f(1) \\ -f'(1) \end{pmatrix},$$

или

$$\begin{pmatrix} f(0) \\ f'(0) \end{pmatrix} = KM_0(\lambda)K \begin{pmatrix} f(1) \\ f'(1) \end{pmatrix}, \quad K = \text{diag}(1, -1).$$

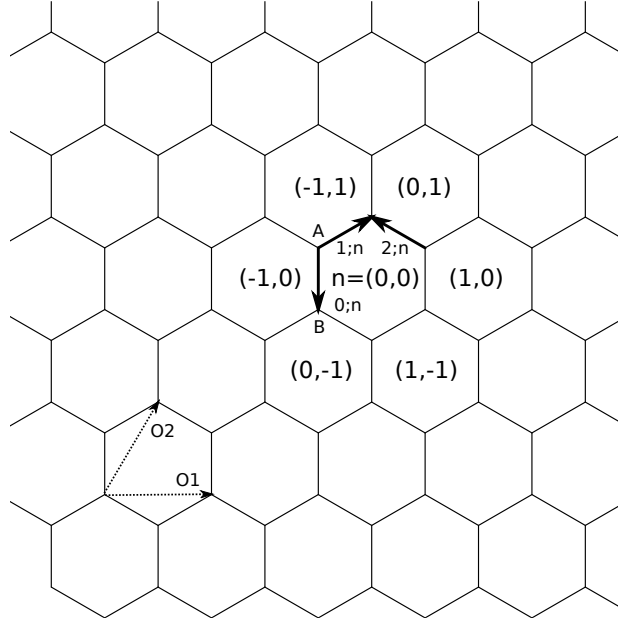


Рис. 1. Гексагональный граф

Используя эти уравнения вместе с (8), мы заключаем, что

$$M_0^{-1}(\lambda) = K M_0(\lambda) K,$$

т.е. K сплетает M_0 с его обратным. В стандартном базисе

$$\begin{pmatrix} \phi'_1 & -\phi_1 \\ -\theta'_1 & \theta_1 \end{pmatrix} = M_0^{-1} = K M_0 K = \begin{pmatrix} \theta_1 & -\phi_1 \\ -\theta'_1 & \phi'_1 \end{pmatrix},$$

следовательно $\phi'_1 = \theta_1 =: \alpha$. Более того,

$$\tilde{M}_0 = \begin{pmatrix} \alpha & 1 \\ \alpha^2 - 1 & \alpha \end{pmatrix}, \quad \tilde{M}_0^{-1} = \begin{pmatrix} \alpha & -1 \\ 1 - \alpha^2 & \alpha \end{pmatrix}.$$

3. Гексагональная решетка

Все рассматриваемые в данной заметке графы получаются некоторым преобразованием гексагонального графа, который определяется в этом разделе. *Гексагональный граф* Γ – это квантовый граф, такой что его множество вершин совпадает с узлами гексагональной решётки, а его множество ребер состоит из всех сегментов, соединяющих соседние узлы гексагональной решётки (см. рисунок 1). Подобно гексагональной решётке, гексагональный граф $\mathbb{Z}^2$ -периодический, мы будем обозначать образующие группы трансляций через векторы O_1 и O_2 . Наш граф можно разбить на подграфы (называемые *ячейками*), которые пересекаются лишь по граничным вершинам, и любую ячейку можно получить из другой, подействовав на нее элементом группы трансляций. Ячейки графа занумеруем парами $n = (n_1, n_2) \in \mathbb{Z}^2$, причем ячейка n получается трансляцией фундаментальной ячейки, имеющей индексы $(0, 0)$, на вектор $n_1 O_1 + n_2 O_2$. Ячейка n состоит в точности из четырёх вершин $A_n, B_n, B_{n+(0,1)}, B_{n+(-1,1)}$ и содержит ровно три ребра $e_{0;n} = A_n - B_n$, $e_{1;n} = A_n - B_{n+(0,1)}$, $e_{2;n} = A_{n+(1,0)} - B_{n+(0,1)}$, где $V_1 - V_2$ обозначает ребро с началом в V_1 и концом в V_2 . Если не принимать в рассмотрение магнитное поле, нет необходимости фиксировать вложение нашего графа в трёхмерное пространство, так как вся метрическая информация кодируется в длинах ребер, которые мы будем считать равными единице,

так как изменение длины приводит лишь к перенормировке энергетической оси. По техническим причинам нам удобно зафиксировать ориентацию на графе. Пусть все ребра начинаются в вершинах A и заканчиваются в вершинах B ; очевидно, что таким образом мы получаем двудольный граф.

Пусть f некоторая функция на гексагональном графе Γ . Это означает, что функция f определена на ребрах $e_{j;n}$, где $f_{j;n}$ суть сужения f на $e_{j;n}$, являющиеся комплекснозначными функциями на отрезке $[0, 1]$, причем значению в нуле отвечает значение в начале ребра. Пространство $C^1(\Gamma)$ непрерывно дифференцируемых функций на Γ состоит из функций f , таких что

- Все сужения $f_{j;n}$ суть непрерывно дифференцируемые функции на $[0, 1]$.
- Значения в вершинах совпадают для всех сужений, т.е. $f_{0;n}(0) = f_{1;n}(0) = f_{2;n-(1,0)}(0)$, $f_{0;n+(1,0)}(1) = f_{1;n}(1) = f_{2;n}(1)$ для всех n .
- Сумма внешних производных во всех вершинах равна нулю, т.е. $f'_{0;n}(0) + f'_{1;n}(0) + f'_{2;n-(1,0)}(0) = 0$, $f'_{0;n+(1,0)}(1) + f'_{1;n}(1) + f'_{2;n}(1) = 0$ для всех n .

Эти условия обычно называются *условиями Кирхгофа*. Пространство $L^2(\Gamma)$ квадратично интегрируемых функций определено обычным образом и состоит из функций f , таких что

- $f_{j;n} \in L^2([0, 1])$ для всех j, n .
- $\sum_{j,n} \|f_{j;n}\|^2 < \infty$, где $\|\cdot\|$ обозначает L^2 -норму функций на $[0, 1]$.

Рассмотрим оператор S , действующий на функции $f \in C^1(\Gamma)$ по правилу

$$Sf_{j;n}(x) = -f''_{j;n}(x) + V(x)f_{j;n}(x),$$

для всех j, n и $x \in (0, 1)$. Будем считать, что потенциал V является вещественнозначной интегрируемой функцией на $[0, 1]$. Гамильтониан H на гексагональном графе Γ определен как сужение оператора S на $\text{dom } H = \text{dom } S \cap L^2(\Gamma)$. Легко убедиться, что оператор H самосопряжен.

Далее мы работаем с так называемыми фактор-графами, которые мы сейчас и определим. Отношение эквивалентности $\sim$ на множестве вершин графа Γ называется *отношением эквивалентности на графе* Γ , если σ сохраняет ребра, т.е. если для каждого ребра $v_1 \rightarrow v_2$, и вершин $v'_1 \sim v_1$, $v'_2 \sim v_2$, ребро $v'_1 \rightarrow v'_2$ также принадлежит множеству ребер графа Γ , более того $v_1 \rightarrow v_2$ и $v'_1 \rightarrow v'_2$ имеют одинаковую длину. По определению, *фактор-графом* $\Gamma/\sim$ называют квантовый граф, множество ребер и вершин которого образовано классами эквивалентности множеств ребер и вершин графа Γ , задаваемыми отношением эквивалентности $\sim$. *Киральным графом типа* (N_1, N_2) называется фактор-граф $\Gamma/\sim$, где Γ — гексагональный граф, и $v_1 \sim v_2$, если и только если v_2 является трансляцией v_1 на вектор, кратный вектору киральности $N_1O_1 + N_2O_2$. Так как мы задали одинаковые граничные условия во всех вершинах гексагонального графа, так же как и одинаковые потенциалы на всех ребрах графа, ясно, что мы имеем оператор гамильтона на каждом киральном графе, действующий на каждом ребре как оператор S , и определенный на функциях, удовлетворяющий граничным условиям Кирхгофа.

4. Граф типа «зигзаг»

Графом типа зигзаг Γ_N^z называют квантовый граф, получаемый из гексагональной решетки Γ отождествлением всех вершин и ребер, получаемых трансляцией на вектор $2NO_1$. Следует отметить, что граф типа «зигзаг» имеет ту же структуру, что и однослойная углеродная нанотрубка с киральностью $(2N, 0)$. Развертка графа «зигзаг» показана на рисунке 2.

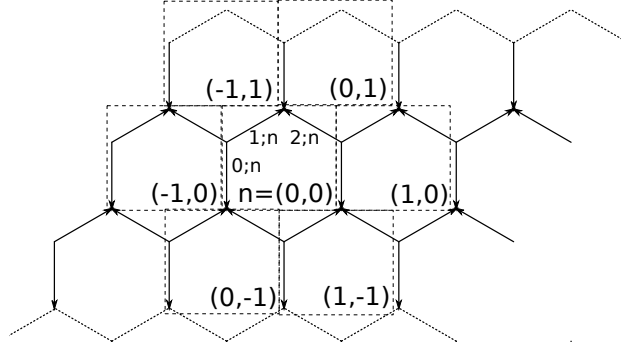


Рис. 2. Граф типа зигзаг

Для произвольной функции f на Γ_N^z , мы определяем вектор-функцию $F_{j;k}(x) = (f_{j;n,k}(x))_{n=0}^{2N-1}$. Далее все действия с индексом n выполняются по модулю $2N$, т.е. $2N = 0$. В терминах F условия Кирхгофа можно записать так

$$F_{0;k}(0) = F_{1;k}(0) = LF_{2;k}(0), \quad F'_{0;k}(0) + F'_{1;k}(0) + LF'_{2;k}(0) = 0. \quad (9)$$

$$F_{0;k+1}(1) = F_{1;k}(1) = F_{2;k}(1), \quad F'_{0;k+1}(1) + F'_{1;k}(1) + F'_{2;k}(1) = 0, \quad (10)$$

где S – оператор циклического сдвига $Lf_{j;n,k} = f_{j;n-1,k}$. Так как граф «зигзаг» инвариантен относительно вращений на угол $\frac{\pi}{N}$, условия Кирхгофа могут быть разделены переходом к собственным подпространствам оператора L . Однако, так как рассматриваемый в следующем разделе гамильтониан на графе типа «кресло» инвариантен лишь относительно вращений на угол $\frac{2\pi}{N}$, мы будем принимать во внимание лишь эту меньшую группу инвариантности. Введем функции

$$\tilde{F}_{j;n,k}(x) = \begin{pmatrix} F_{j;2n,k}(x) \\ F_{j;2n+1,k}(x) \end{pmatrix}, \quad \tilde{F}_{j;k}(x) = (\tilde{F}_{j;n,k}(x))_{n=0}^{N-1}.$$

Тогда условия Кирхгофа имеют вид

$$\tilde{F}_{0;k}(0) = \tilde{F}_{1;k}(0) = \tilde{L}\tilde{F}_{2;k}(0), \quad \tilde{F}'_{0;k}(0) + \tilde{F}'_{1;k}(0) + \tilde{L}\tilde{F}'_{2;k}(0) = 0.$$

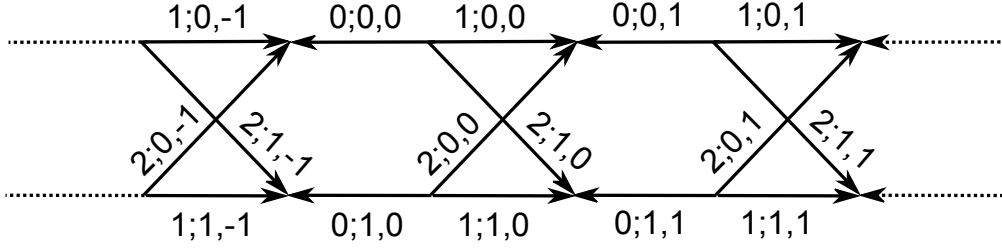
$$\tilde{F}_{0;k+1}(1) = \tilde{F}_{1;k}(1) = \tilde{F}_{2;k}(1), \quad \tilde{F}'_{0;k+1}(1) + \tilde{F}'_{1;k}(1) + \tilde{F}'_{2;k}(1) = 0,$$

где все матричные элементы матрицы $\tilde{L}$ зануляются, кроме

$$\tilde{L}_{n,n} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad L_{n,n-1} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Рассмотрим преобразование Фурье $\mathcal{F}: \mathbb{C}^N \rightarrow \mathbb{C}^N$, матричные элементы которого в стандартном базисе задаются $\mathcal{F}_{n,n'} = N^{-\frac{1}{2}} s^{-nn'}$, где $s = \exp(-\frac{2\pi}{N}i)$. Так как $\hat{L}$ действует как свертка ($\hat{L}_{n,k} = \hat{L}_{n-k,0}$), ее преобразование Фурье $\hat{L}$ имеет диагональную матрицу, в самом деле,

$$\begin{aligned} \hat{L}_{n,k} &= (\mathcal{F}L\tilde{\mathcal{F}}^{-1})_{n,k} = \frac{1}{N} \sum_{n',k'=0}^{N-1} s^{-nn'+kk'} \tilde{L}_{n',k'} = \frac{1}{N} \sum_{n',k'=0}^{N-1} s^{-nn'+kk'} \tilde{L}_{n'-k',0} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{n',k'=0}^{N-1} s^{-n(n'+k')+kk'} \tilde{L}_{n',0} = \frac{1}{N} \sum_{n'=0}^{N-1} \tilde{L}_{n',0} s^{-nn'} \sum_{k'=0}^{N-1} s^{(n-k)k'} = \delta_{n,k} \hat{L}_n, \end{aligned} \quad (11)$$

РИС. 3. Граф типа «зигзаг» Γ_1^z . Тройки $j; n, k$ нумеруют носители функций $\hat{f}_{j;n,k}$

таким образом $\hat{L} = \text{diag}_n(\hat{L}_n)$, где

$$\hat{L}_n = \sum_{n'=0}^{N-1} s^{-nn'} \tilde{L}_{n',0} = \begin{pmatrix} 0 & s^{-n} \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Переходя к образам Фурье

$$\hat{F}_{j;k}(x) = (\mathcal{F} \otimes 1_2) \tilde{F}_{j;k}(x) = \begin{pmatrix} \mathcal{F}(F_{j;2n,k}(x))_{n=0}^{N-1} \\ \mathcal{F}(F_{j;2n+1,k}(x))_{n=0}^{N-1} \end{pmatrix},$$

условия Кирхгофа переписываются в виде

$$\hat{F}_{0;k}(0) = \hat{F}_{1;k}(0) = \hat{L} \hat{F}_{2;k}(0), \quad \hat{F}'_{0;k}(0) + \hat{F}'_{1;k}(0) + \hat{L} \hat{F}'_{2;k}(0) = 0.$$

$$\hat{F}_{0;k+1}(1) = \hat{F}_{1;k}(1) = \hat{F}_{2;k}(1), \quad \hat{F}'_{0;k+1}(1) + \hat{F}'_{1;k}(1) + \hat{F}'_{2;k}(1) = 0.$$

Так как $\hat{L}$ разложено в прямую сумму, естественно переписать условия Кирхгофа для каждого значения квазиимпульса p отдельно. Обозначим

$$\hat{f}_{j;k;p}(x) = \begin{pmatrix} \hat{f}_{j;0,k;p}(x) \\ \hat{f}_{j;1,k;p}(x) \end{pmatrix}, \quad \hat{f}_{j;l,k;p}(x) = (\mathcal{F}(f_{j;l+2n,k})_{n=0}^{N-1})_p, \quad \hat{F}_{j;k}(x) = (\hat{f}_{j;k;p}(x))_{p=0}^{N-1}.$$

Мы окончательно переписываем условия Кирхгофа в виде: для всех k, p ,

$$\hat{f}_{0;k;p}(0) = \hat{f}_{1;k;p}(0) = \hat{L}_p \hat{f}_{2;k;p}(0), \quad \hat{f}'_{0;k;p}(0) + \hat{f}'_{1;k;p}(0) + \hat{L}_p \hat{f}'_{2;k;p}(0) = 0, \quad (12)$$

$$\hat{f}_{0;k+1;p}(1) = \hat{f}_{1;k;p}(1) = \hat{f}_{2;k;p}(1), \quad \hat{f}'_{0;k+1;p}(1) + \hat{f}'_{1;k;p}(1) + \hat{f}'_{2;k;p}(1) = 0. \quad (13)$$

Следовательно, гамильтониан H на графе «зигзаг» унитарно эквивалентен прямой сумме операторов H_p по $p = 0..N-1$, где H_p действует на графе «зигзаг» Γ_1^z с $N=1$ (см. рисунок 3), т.е. действующий на функциях $(\hat{f}_{j;k;p})_{j,k}$, удовлетворяющих (12) и (13), следующим образом

$$H_p f_{j;k;p} = -f''_{j;k;p}(x) + V(x) f_{j;k;p}(x).$$

Далее мы фиксируем и выбрасываем (для краткости) из обозначений p , т.е. $\hat{f}_{j;k;p} = \hat{f}_{j;k}$. Перейдем к анализу уравнения

$$-\hat{f}''_{j;k}(x) + V(x) \hat{f}_{j;k}(x) = \lambda \hat{f}_{j;k}(x), \quad (14)$$

где $\hat{f} \in C^1(\Gamma_1^z)$ и $\hat{f}$ удовлетворяют (12), (13), т.е. мы ищем обобщённые собственные функции оператора H_p . Покажем, как можно исключить из рассмотрения сужения $\hat{f}_{j;k}$ с

$j = 1, 2$. Для этого выпишем условия Кирхгофа (12), (13) для каждой компоненты $\hat{f}_{j;k}(x) = (\hat{f}_{j;0,k}(x), \hat{f}_{j;1,k}(x))^T$. А именно,

$$\begin{aligned} \hat{f}_{0;0,k}(0) &= \hat{f}_{1;0,k}(0) = s^p \hat{f}_{2;1,k}(0), & \hat{f}'_{0;0,k}(0) + \hat{f}'_{1;0,k}(0) + s^p \hat{f}'_{2;1,k}(0) &= 0, \\ \hat{f}_{0;1,k}(0) &= \hat{f}_{1;1,k}(0) = \hat{f}_{2;0,k}(0), & \hat{f}'_{0;1,k}(0) + \hat{f}'_{1;1,k}(0) + \hat{f}'_{2;0,k}(0) &= 0, \\ \hat{f}_{0;j,k+1}(1) &= \hat{f}_{1;j,k}(1) = \hat{f}_{2;j,k}(1), & \hat{f}'_{0;j,k+1}(1) + \hat{f}'_{1;j,k}(1) + \hat{f}'_{2;j,k}(1) &= 0, \quad \forall j, k. \end{aligned} \quad (15)$$

Положим $\lambda \notin \sigma_D$. Воспользовавшись (2), (4), (5), (6), (7), получим

$$\begin{aligned} \hat{f}_{j;k}(x) &= \hat{f}_{j;k}(0)\theta_x + \hat{f}'_{j;k}(0)\phi_x, & \hat{f}'_{j;k}(1) &= \hat{f}_{j;k}(0)\theta'_1 + \hat{f}'_{j;k}(0)\phi'_1, \\ \hat{f}'_{j;k}(0) &= \frac{1}{\phi_1} \hat{f}_{j;k}(1) - \frac{\theta_1}{\phi_1} \hat{f}_{j;k}(0), & \hat{f}'_{j;n}(1) &= -\frac{1}{\phi_1} \hat{f}_{j;n}(0) + \frac{\phi'_1}{\phi_1} \hat{f}_{j;k}(1). \end{aligned}$$

В силу (12),

$$\begin{aligned} \hat{f}'_{0;0}(0) + \hat{f}'_{1;0}(0) + \hat{L}_p \hat{f}'_{2;0}(0) &= \hat{f}'_{0;0}(0) + \frac{1}{\phi_1} (\hat{f}_{1;0}(1) + \hat{L}_p \hat{f}_{2;0}(1) - (\hat{f}_{1;0}(0) + \hat{L}_p \hat{f}_{0;1}(0))\theta_1) \\ &= \hat{f}'_{0;0}(0) + \frac{1}{\phi_1} (\hat{f}_{0;1}(1) + \hat{L}_p \hat{f}_{0;1}(1) - (\hat{f}_{0;0}(0) + \hat{f}_{0;0}(0))\theta_1) = 0 \end{aligned}$$

Следовательно

$$(1 + \hat{L}_p) \hat{f}_{0;1}(1) + \phi_1 \hat{f}'_{0;0}(0) - 2\theta_1 \hat{f}_{0;0}(0) = 0. \quad (16)$$

В силу (13),

$$\begin{aligned} \hat{f}'_{0;1}(1) + \hat{f}'_{1;0}(1) + \hat{f}'_{2;0}(1) &= \hat{f}'_{0;1}(1) + \frac{1}{\phi_1} (-\hat{f}_{1;0}(0) - \hat{f}_{2;0}(0) + \phi'_1 (\hat{f}_{1;0} + \hat{f}_{2;0}(1))) \\ &= \hat{f}'_{0;1}(1) - \frac{1}{\phi_1} (1 + \hat{L}^{-1}) \hat{f}_{0;0}(0) + \frac{2\phi'_1}{\phi_1} \hat{f}_{0;1}(1). \end{aligned}$$

Поэтому

$$\phi_1 \hat{f}'_{0;1}(1) - (1 + \hat{L}_p^{-1}) \hat{f}_{0;0}(0) + 2\phi'_1 \hat{f}_{0;1}(1) = 0. \quad (17)$$

Таким образом, уравнения (16), (17) дают граничные условия на $\hat{f}_{0;k}$, следовательно компоненты $\hat{f}_{1;k}$, $\hat{f}_{2;k}$ можно исключить из рассмотрения.

Заметим, что для $p \neq 0$ решения уравнения (14) однозначно восстанавливаются, если известны $\hat{f}_{0;0}$; с другой стороны для $p = 0$ решение уравнения (14) на ячейке не зависит от его поведения на других ячейках. Рассмотрим сначала случай $p \neq 0$. Непосредственные вычисления доказывают, что

$$\begin{aligned} 1 + \hat{L}_p &= \begin{pmatrix} 1 & s^{-p} \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, & \hat{L}_p^{-1} &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ s^p & 0 \end{pmatrix}, & (1 + \hat{L}_p)^{-1} &= \frac{1}{1 - s^{-p}} \begin{pmatrix} 1 & -s^{-p} \\ -1 & 1 \end{pmatrix}, \\ (1 + \hat{L}_p)(1 + \hat{L}_p^{-1}) &= \begin{pmatrix} 1 & s^{-p} \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ s^p & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 1 + s^p \\ 1 + s^{-p} & 2 \end{pmatrix}, & \hat{L}_p + \hat{L}_p^{-1} &= \begin{pmatrix} 0 & 1 + s^{-p} \\ 1 + s^p & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Тогда (16), (17) равносильны соотношениям

$$\hat{f}_{0;1}(1) = 2\theta_1 (1 + \hat{L}_p)^{-1} \hat{f}_{0;0}(0) - \phi_1 (1 + \hat{L}_p)^{-1} \hat{f}'_{0;0}(0),$$

$$\begin{aligned} \hat{f}'_{0;1}(1) &= \frac{1}{\phi_1} (1 + \hat{L}_p^{-1}) \hat{f}_{0;0}(0) - 2\frac{\phi'_1}{\phi_1} \hat{f}_{0;1}(1) \\ &= \left(\frac{1}{\phi_1} (1 + \hat{L}_p^{-1}) - \frac{4\theta_1 \phi'_1}{\phi_1} (1 + \hat{L}_p)^{-1} \right) \hat{f}_{0;0}(0) + 2\phi'_1 (1 + \hat{L}_p)^{-1} \hat{f}'_{0;0}(0). \end{aligned}$$

Следовательно, существует матрица перехода $T_p^z(\lambda)$, такая что

$$\begin{pmatrix} \hat{f}_{0;1}(1) \\ \hat{f}'_{0;1}(1) \end{pmatrix} = T_p^z(\lambda) \begin{pmatrix} \hat{f}_{0;0}(0) \\ \hat{f}'_{0;0}(0) \end{pmatrix},$$

имеющая следующий явный вид

$$T_p^z = [1_2 \otimes (1 + \hat{L}_p)^{-1}] \begin{pmatrix} 2\theta_1 1_2 & -\phi_1 1_2 \\ (\hat{L}_p + \hat{L}_p^{-1} + 2(1 - 2\theta_1 \phi'_1) 1_2) \phi_1^{-1} & 2\phi'_1 1_2 \end{pmatrix}. \quad (18)$$

Так как на отрезке $(0, 1)$ функция $\hat{f}_{0;0}$ является решением уравнения (1), матрица монодромии оператора H_p имеет вид

$$M_p^z(\lambda) = [M_0(\lambda)^{-1} \otimes 1] T_p^z(\lambda).$$

Матрица T_0^z имеет полюса, однако эти особенности можно исключить с помощью преобразования подобия $R = \text{diag}(1, \phi_1)$, $\tilde{R} = R \otimes 1_2$, а именно

$$T_p^z = \tilde{R}^{-1} \tilde{T}_p^z \tilde{R}, \quad \tilde{T}_p^z = [1_2 \otimes (1 + \hat{L}_p)^{-1}] \begin{pmatrix} 2\theta_1 1_2 & -1_2 \\ \hat{L}_p + \hat{L}_p^{-1} + 2(1 - 2\theta_1 \phi'_1) 1_2 & 2\phi'_1 1_2 \end{pmatrix}. \quad (19)$$

Заметим, что матрица $\tilde{T}_p^z$, вообще говоря, не симплектическая.

Рассмотрим случай $p = 0$. Разложим $\hat{f}_{0;k}$ по собственному базису оператора $\hat{L}_0$,

$$\hat{f}_{0;k}(x) = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} g_{0;k}(x) + \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} g_{1;k}(x).$$

Очевидно, что функция $g_{0;}$ удовлетворяет (14) для всех j , и граничные условия (16), (17) принимают вид

$$2g_{0;1}(1) + \phi_1 g'_{0;0}(0) - 2\theta_1 g_{0;0}(0) = 0, \quad \phi_1 g'_{0;1}(1) - 2g_{0;0}(0) + 2\phi'_1 g_{0;1}(1) = 0. \quad (20)$$

Следовательно

$$\begin{aligned} g'_{0;1}(1) &= \frac{2}{\phi_1} g_{0;0}(0) - 2\frac{\phi'_1}{\phi_1} g_{0;1}(1) = \frac{2}{\phi_1} g_{0;0}(0) + \frac{\phi'_1}{\phi_1} (\phi_1 g'_{0;0}(0) - 2\theta_1 g_{0;0}(0)) \\ &= \frac{2}{\phi_1} g_{0;0}(0) + \phi'_1 g'_{0;0}(0) - 2\frac{\phi'_1 \theta_1}{\phi_1} g_{0;0}(0) = -2\theta'_1 g_{0;0}(0) + \phi'_2 g'_{0;0}(0) \end{aligned}$$

Таким образом, найдется матрица перехода $T_0^z(\lambda)$, такая что

$$\begin{pmatrix} g_{0;1}(1) \\ g'_{0;1}(1) \end{pmatrix} = T_0^z(\lambda) \begin{pmatrix} g_{0;0}(0) \\ g'_{0;0}(0) \end{pmatrix}, \quad T_0^z = \begin{pmatrix} \theta_1 & -\frac{\phi_1}{2} \\ -2\theta'_1 & \phi'_1 \end{pmatrix}. \quad (21)$$

Наконец, решения можно продолжить, воспользовавшись матрицей монодромии $M_0^z(\lambda)$, такой что

$$\begin{pmatrix} g_{0;1}(0) \\ g'_{0;1}(0) \end{pmatrix} = M_0^z(\lambda) \begin{pmatrix} g_{0;0}(0) \\ g'_{0;0}(0) \end{pmatrix}, \quad M_0^z(\lambda) = M_0^{-1}(\lambda) T_0^z(\lambda). \quad (22)$$

Однако, для компоненты $g_{1;k}$ ситуация в корне иная. А именно, уравнения (16), (17) влекут, что

$$\phi_1 g'_{1;k}(0) - 2\theta_1 g_{1;k}(0) = 0, \quad \phi_1 g'_{1;k}(1) + 2\phi'_1 g_{1;k}(1) = 0 \forall k. \quad (23)$$

Следовательно, мы имеем семейство независимых задач на отрезках $[0, 1]$. Очевидно, если для некоторого λ найдется решение уравнения (23), то λ будет собственным значением оператора H_0 . В силу (2), второе уравнение можно переписать в виде

$$(g_{1,k}(0)\theta'_1 + g'_{1,k}(0)\phi'_1)\phi_1 + 2(g_{1,k}(0)\theta_1 + g'_{1,k}(0)\phi_1)\phi'_1 = 0,$$

$$\begin{aligned}(\phi_1 \theta'_1 + 2\phi'_1 \theta_1)g_{1,k}(0) + 3\phi'_1 \Phi_1 g'_{1,k}(0) &= 0, \\ (3\theta_1 \phi'_1 - 1)g_{1,k}(0) + 3\phi_1 \phi'_1 g'_{1,k}(0) &= 0.\end{aligned}$$

Принимая во внимание первое уравнение, из системы (23) мы получаем

$$(9\theta_1 \phi'_1 - 1)g_{1,k}(0) = 0.$$

Множитель $g_{1,k}(0)$ зануляется лишь на $\lambda \in \sigma_D$, которые мы проанализируем ниже. Таким образом, мы получили уравнение на собственные значения оператора H_0 , отличные от σ_D :

$$9\theta_1 \phi'_1 = 1.$$

На данный момент мы описали все решения уравнения (14) для всех случаев за исключением $\lambda \in \sigma_D$. Теперь рассмотрим $\lambda \in \sigma_D$. Мы доказали, что λ является собственным значением оператора H_p для всех p и нашли собственный базис. В рассматриваемом базисе

$$\theta_1 \hat{f}_{j;k}(0) = \hat{f}_{j;k},$$

следовательно, в силу условий непрерывности, входящих в условия Кирхгофа (12), (13), мы получаем что $\hat{f}_{j,k}(0) = 0$. Следовательно $\hat{f}_{j;k}(x) = c_{j;k}\phi_x$, или в координатах:

$$\hat{f}_{j;0,k}(x) = c_{j;0,k}\phi_x, \quad \hat{f}_{j;1,k}(x) = c_{j;1,k}\phi_x.$$

Тогда вторая часть условий Кирхгофа (12), (13) принимает вид

$$\begin{aligned}c_{0;0,k} + c_{1;0,k} + s^p c_{2;1,k} &= 0, & c_{0;1,k} + c_{1;1,k} + c_{2;0,k} &= 0, \\ c_{0;0,k+1} + c_{1;0,k} + c_{2;0,k} &= 0, & c_{0;1,k+1} + c_{1;0,k} + c_{2;0,k} &= 0.\end{aligned}$$

Прямой подстановкой убеждаемся, что функции $\hat{f} = \phi_k^z$, такие что $\hat{f}_{j;\cdot,\cdot}$ зануляются, за исключением

$$\hat{f}_{2;0,k} = \hat{f}_{1;0,k+1} = \hat{f}_{0;1,k+1} = \phi, \quad \hat{f}_{0;0,k+1} = \hat{f}_{2;0,k+1} = \hat{f}_{1;1,k} = -\phi,$$

являются собственными функциями H_p для каждого p . Форма остальных собственных функций зависит от p . Рассмотрим произвольное решение $\hat{f}$, и пусть

$$\tilde{f} = \hat{f} - \sum_{k \in \mathbb{Z}} \hat{f}_{0;0,k+1}(x) \phi_k.$$

Рассмотрим $p = 0$. Тогда функции $f = \psi_k^z$, зануляющиеся всюду, кроме

$$f_{1;0,k} = f_{1;1,k} = \phi, \quad f_{2;0,k} = f_{2;1,k} = -\phi,$$

являются собственными значениями оператора H_0 (см. рисунок 4). Вычитая функции ϕ_k^z из f , получаем гораздо более простое выражение. В самом деле, сужения на $(0; 0, k)$ зануляются для всех k (см. рисунок 5 (а)). Пусть $\bar{f} = \tilde{f} - \sum_{k \in \mathbb{Z}} \tilde{f}_{1;0,k} \psi_k^z$; очевидно, $\bar{f}$ зануляются на ребрах $(1; 0, k)$ для всех k (рисунок 5 (b)). Однако, в силу условий Кирхгофа $\hat{f}_2$ равно нулю на ребрах $(2; j, k)$ для всех j, k (см. рисунок 5 (с)). Окончательно, $\bar{f}$ имеет носителями $(0; 1, k)$, $(1; 1, k)$. В силу условий Кирхгофа

$$\bar{f}_{0;1,k} = -\bar{f}_{1;1,k} = \bar{f}_{0;1,k+1} \forall k.$$

В силу включения для каждой собственной функции $\bar{f} \in L^2(\Gamma_1^z)$, мы заключаем, что $\bar{f} = 0$. Таким образом, в каждом собственном подпространстве, отвечающем собственному значению Дирихле, множество функции ϕ_k^z , ψ_k^z , $k \in \mathbb{Z}$, является базисом.

Теперь рассмотрим $p \neq 0$. Тогда мы определим собственный базис ψ_k^z следующим образом: $\hat{f} = \psi_k^z$ обнуляется всюду, кроме

$$\hat{f}_{1;0,k} = \hat{f}_{2;0,k-1} = \phi, \quad \hat{f}_{2;0,k} = \hat{f}_{1;1,k-1} = \hat{f}_{1;0,k-1} = -\phi,$$

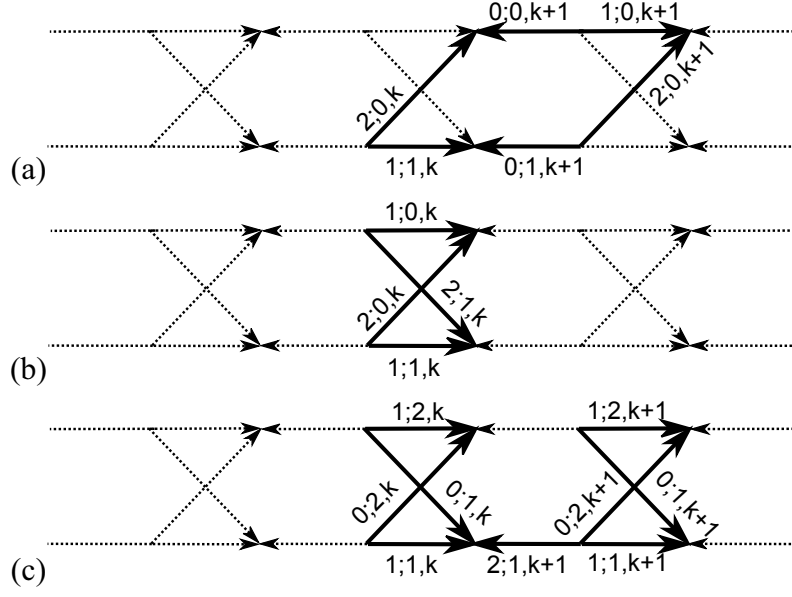


РИС. 4. Носители локализованных состояний спектра Дирихле «зигзаг» графа Γ_1^z : (а) для функций ϕ_k^z для всех p ; (б) для ψ_k^z , $p = 0$; (с) для ψ_k^z , $p \neq 0$

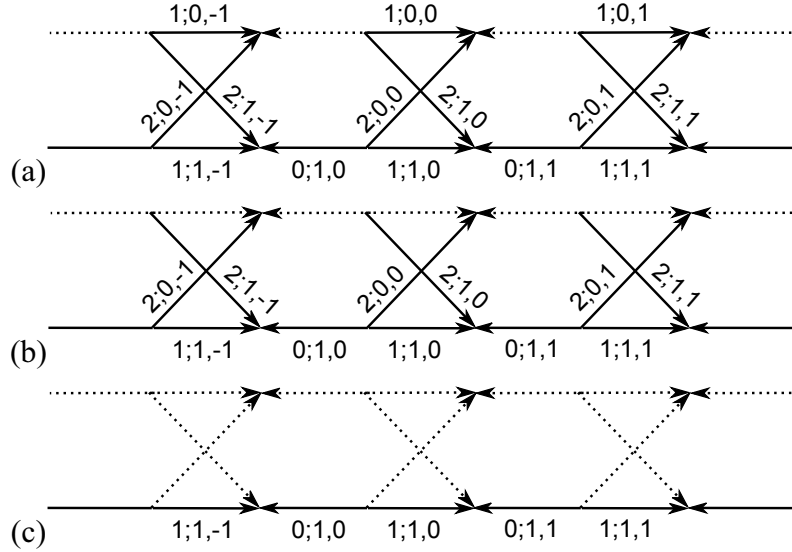


РИС. 5. Редуцированные носители собственных функций спектра Дирихле графа типа «зигзаг» Γ_1^z . (а) носители для $\hat{f}$; (б) носители для $\bar{f}$ (с) более точные носители для $\bar{f}$

$$\hat{f}_{2;1,k} = -s^{-p}\phi, \quad \hat{f}_{1;1,k} = \hat{f}_{2;1,k-1} = s^p\phi, \quad \hat{f}_{0;1,k} = (1 - s^{-p})\phi,$$

(см. рисунок 4 (с)). Доказательство того, что все ϕ_k^z и ψ_k^z образуют собственный базис, аналогично.

4.1. Симметрии

Отображение $\Lambda^z: f \rightarrow g$, определённое по правилу

$$g_{0;n,k}(x) = f_{0;-1-n,-k}(1-x), \quad g_{1;n,k}(x) = f_{1;-1-n,-k-1}(1-x), \quad g_{2;n,k}(x) = f_{2;-n,-k-1}(1-x),$$

задает действие на функциях на графе типа «зигзаг» группы центральных симметрий. В определённых выше векторных обозначениях,

$$G_{0;k}(x) = LTF_{0;-k}(1-x), \quad G_{1;k}(x) = LTF_{1;-k-1}(1-x), \quad G_{2;k}(x) = TF_{2;-k-1}(1-x),$$

где $Te_k = e_{-k}$. Воспользовавшись явным видом обратного преобразования

$$f_{0;n,k}(x) = g_{0;-1-n,-k}(1-x), \quad f_{1;n,k}(x) = g_{1;-1-n,-k-1}(1-x), \quad f_{2;n,k}(x) = g_{2;-n,-k-1}(1-x),$$

$$F_{0;k}(x) = LTG_{0;-k}(1-x), \quad F_{1;k}(x) = LTG_{1;-k-1}(1-x), \quad F_{2;k}(x) = TG_{2;-k-1}(1-x),$$

мы получаем уравнения на каждую функцию f , удовлетворяющую условиям Кирхгофа, (9), (10)

$$\begin{aligned} LTG_{0;-k}(1) &= LTG_{1;-1-k}(1) = LTG_{2;-1-k}(1), \\ -LTG'_{0;-k}(1) - LTG'_{1;-1-k}(1) - LTG'_{2;-1-k}(1) &= 0, \\ LTG_{0;-k-1}(0) &= LTG_{1;-1-k}(0) = TG_{2;-1-k}(0), \\ LTG'_{0;-k-1}(0) - LTG'_{1;-1-k}(0) - TG'_{2;-1-k}(0) &= 0. \end{aligned}$$

Так как $LT = TL^{-1}$, мы видим, что G удовлетворяет (9), (10), т.е. условия Кирхгофа инвариантны относительно Λ^z .

Предположим теперь, что V чётно, т.е. $V(x) = V(1-x)$. Тогда дифференциальное выражение $-\frac{d^2}{dx^2} + V$ инвариантно относительно замены $x \mapsto 1-x$. Следовательно, мы заключаем, что $\Lambda^z H^z = H^z \Lambda^z$. Найденная нами симметрия накладывает некоторые ограничения на матрицу монодромии. В самом деле, рассмотрим решение F уравнения $H^z F = \lambda F$. В силу отмеченной симметрии, $G = \Lambda^z F$ также является решением этого уравнения. Обозначим через Π_k^z следующий оператор, определенный

$$\Pi_k^z: F \mapsto \begin{pmatrix} F_{0;k} \\ F'_{0;k} \end{pmatrix}.$$

Предположим пока, что матрица монодромии существует, тогда

$$\Pi_{k+1}^z G(0) = M^z(\lambda) \Pi_k^z G(0).$$

Следовательно,

$$\Pi_{k+1}^z \Lambda^z F(0) = M^z(\lambda) \Pi_k^z \Lambda^z F(0).$$

Очевидно, $\Pi_k^z \Lambda^z F(x) = (K \otimes (LT)) \Pi_{-k}^z F(1-x)$ где $K = \text{diag}(1, -1)$. Тогда

$$(K \otimes LT) \Pi_{-k-1}^z F(1) = M^z(\lambda) (K \otimes LT) \Pi_{-k}^z F(1).$$

Так как $\Pi_k^z F$ является решением уравнения Хилла,

$$(KM_0(\lambda) \otimes LT) \Pi_k^z F(0) = M^z(\lambda) (KM_0(\lambda) \otimes LT) \Pi_{k+1}^z F(0),$$

Воспользовавшись снова определением матрицы монодромии, мы получаем

$$M^z(\lambda)^{-1} = K^z(\lambda)^{-1} M^z(\lambda) K^z(\lambda), \quad K^z(\lambda) = KM_0(\lambda) \otimes LT.$$

Однако, мы знаем, что матрица монодромии существует только на подпространстве пространства всех начальных условий для $p \neq 0$. Чтобы отделить это пространство мы применяем преобразование Фурье,

$$\hat{M}^z(\lambda)^{-1} = \hat{K}^z(\lambda)^{-1} \hat{M}^z(\lambda) \hat{K}^z(\lambda), \quad \hat{K}^z(\lambda) = KM_0(\lambda) \otimes \hat{L}\hat{T}. \quad (24)$$

Преобразование Фурье от L , найденное выше, представляет собой прямую сумму операторов $\hat{L}_p$, и преобразование Фурье от T может быть легко посчитано

$$\hat{L}^p = \begin{pmatrix} 0 & s^{-p} \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad I = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},$$

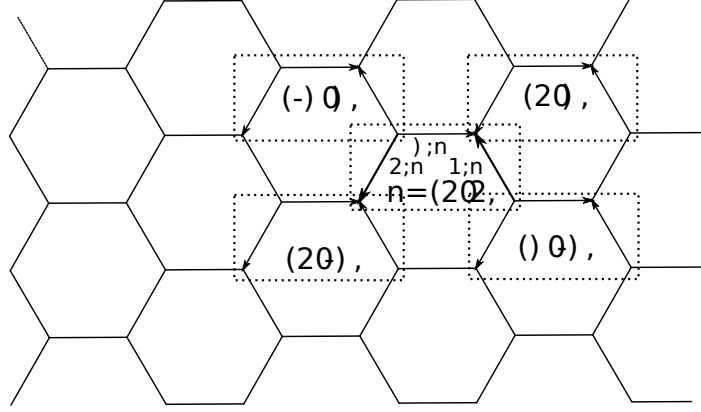


РИС. 6. Развертка графа типа «кресло»

$$\mathcal{F}T\mathcal{F}^{-1} = \frac{1}{N} \sum_{j',k'=1}^N s^{-jj'+kk'} T_{j',k'} = \frac{1}{N} \sum_{j',k'=1}^N s^{-jj'+kk'} I \delta_{j',-k'} = I \delta_{j,-k} = T.$$

Ранее мы доказали, что $\hat{M}^z = \bigoplus_{p=0}^{N-1} M_p^z$, поэтому мы окончательно получаем

$$M_p^z(\lambda)^{-1} = \hat{K}_p^z(\lambda)^{-1} M_{-p}^z(\lambda) \hat{K}_p^z(\lambda), \quad \hat{K}_p^z(\lambda) = (K M_0(\lambda)) \otimes (\hat{L}_p I). \quad (25)$$

Воспользовавшись явной формулой для $M_p^z(\lambda)$, можно доказать, что

$$M_{-p}^z(\lambda) = \bar{M}_p^z(\lambda), \quad \lambda \in \mathbb{R},$$

где $\bar{M}$ обозначает комплексно-сопряжённую к M матрицу. Наконец, для вещественных λ и четного потенциала V ,

$$\hat{K}_p^z(\lambda) M_p^z(\lambda)^{-1} = \bar{M}_p^z(\lambda) \hat{K}_p^z(\lambda).$$

5. Граф типа «кресло»

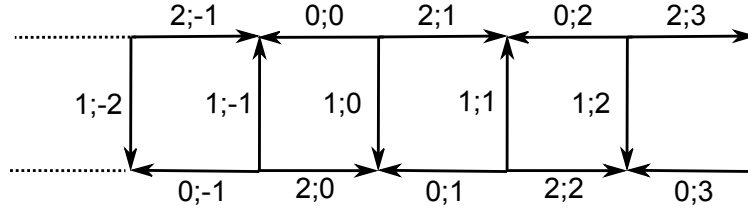
Графом типа «кресло» Γ_N^a называется киральный граф типа (N, N) . Развертка графа «кресло» состоит из ребер $(j; n, k)$, таких что $j \in \{0, 1, 2\}$, $k \in \mathbb{Z}$ и $k \leq n < k + N$ (см. рисунок 6). Фундаментальная область графа типа «кресло» состоит из трех ребер, и граф инвариантен относительно перестановки ячеек по правилу $n \mapsto n + (1, 1)$. Нам удобно рассматривать произвольную функцию f на графе типа кресло, как векторную функцию $F_{j;k}(x) = (f_{j;n,k}(x))_{n=0}^{N-1}$. Тогда условия Кирхгофа принимают следующий вид:

$$\begin{aligned} F_{0;k}(0) &= F_{1;k}(0) = L F_{2;k+1}(0), & F'_{0;k}(0) + F'_{1;k}(0) + L F'_{2;k+1}(0) &= 0, \\ F_{0;k+1}(1) &= F_{1;k}(1) = F_{2;k}(1), & F'_{0;k+1}(1) + F'_{1;k}(1) + F'_{2;k}(1) &= 0, \end{aligned}$$

где L обозначает оператор сдвига $L f_n = f_{n-1}$. Мы ищем обобщённые собственные функции гамильтониана H^a графа «кресло» Γ_N^a , т.е. мы решаем уравнение

$$-F''_{j;k}(x) + V(x) F_{j;k}(x) = \lambda F_{j;k}(x), \quad (26)$$

вместе с граничными условиями Кирхгофа. Воспользовавшись симметрией графа, мы можем расцепить данную систему уравнений. Пусть $\hat{F}_{j;k}(x) = \mathcal{F} F_{j;k}(x)$, где $\mathcal{F}$ обозначает преобразование Фурье на $\mathbb{Z}$ определённое в предыдущем разделе. Обозначим через $\hat{f}_{j;k;p}(x)$

Рис. 7. Граф типа «кресло» Γ_1^a

компоненты вектора $\hat{F}_{j;k}(x) = (\hat{f}_{j;k;p}(x))_{p=0}^{N-1}$. Очевидно, каждая функция $\hat{f}_{j;k;p}$ удовлетворяет (26), и условия Кирхгофа принимают вид

$$\hat{f}_{0;k;p}(0) = \hat{f}_{1;k;p}(0) = s^p \hat{f}_{2;k+1;p}(0), \quad (27)$$

$$\hat{f}'_{0;k;p}(0) + \hat{f}'_{1;k;p}(0) + s^p \hat{f}'_{2;k+1;p}(0) = 0, \quad (28)$$

$$\hat{f}_{0;k+1;p}(1) = \hat{f}_{1;k;p}(1) = \hat{f}_{2;k;p}(1), \quad (29)$$

$$\hat{f}'_{0;k+1;p}(1) + \hat{f}'_{1;k;p}(1) + \hat{f}'_{2;k;p}(1) = 0. \quad (30)$$

Мы видим, что функции $\hat{f}_{j;k;p}$ не связаны при различных p . Это означает, что гамильтониан H^a унитарно эквивалентен прямой сумме гамильтонианов H_p^a на графе Γ_1^a (см. рисунок 7) с чуть более сложными граничными условиями, чем условия Кирхгофа.

Далее мы фиксируем и выбрасываем (для краткости) из обозначений p , например, $\hat{f}_{j;k} = \hat{f}_{j;k;p}$. Положим $\lambda \notin \sigma_D$. В силу (29) мы имеем

$$\hat{f}_{0;k}(1) = \hat{f}_{2;k}(1) = \theta_1 \hat{f}_{2;k} + \phi_1 \hat{f}'_{2;k}(0). \quad (31)$$

Воспользовавшись (27), мы получаем

$$\hat{f}_{2;k+1}(0) - s^{-p} \hat{f}_{0;k}(0) = \phi'_1 s^{-p} \hat{f}_{0;k}(1) - \phi_1 s^{-p} \hat{f}'_{0;k}(1). \quad (32)$$

В силу (27) и (29),

$$\begin{aligned} \hat{f}'_{1;k}(0) &= \frac{1}{\phi_1} \hat{f}_{1;k}(1) - \frac{\theta_1}{\phi_1} \hat{f}_{1;k}(0) \\ &= \frac{1}{\phi_1} \hat{f}_{2;k}(1) - \frac{\theta_1}{\phi_1} \hat{f}_{0;k}(0) = \frac{1}{\phi_1} (\theta_1 \hat{f}_{2;k}(0) + \phi_1 \hat{f}'_{2;k}(0)) - \frac{\theta_1}{\phi_1} (\phi'_1 \hat{f}_{0;k}(1) - \phi_1 \hat{f}'_{0;k}(1)) \\ &= \frac{\theta_1}{\phi_1} \hat{f}_{2;k}(0) + \hat{f}'_{2;k}(0) - \left(\frac{1}{\phi_1} + \theta'_1 \right) \hat{f}_{0;k}(1) + \theta_1 \hat{f}'_{0;k}(1). \end{aligned} \quad (33)$$

Из (28) мы заключаем

$$\begin{aligned} \hat{f}'_{2;k+1}(0) &= -s^{-p} \hat{f}'_{0;0}(0) - s^{-p} \hat{f}'_{1;k}(0) \\ &= -s^{-p} (\theta_1 \hat{f}'_{0;k}(1) - \theta'_1 \hat{f}_{0;0}(1)) - s^{-p} \left(\frac{\theta_1}{\phi_1} \hat{f}_{2;k}(0) + \hat{f}'_{2;k}(0) - \left(\frac{1}{\phi_1} + \theta'_1 \right) \hat{f}_{0;k}(1) + \theta_1 \hat{f}'_{0;0}(1) \right) \\ &= (2\theta'_1 + \frac{1}{\phi_1} s^{-p} \hat{f}_{0;k}(1) - 2\theta_1 s^{-p} \hat{f}'_{0;k}(1) - \frac{\theta_1}{\phi_1} s^{-p} \hat{f}_{2;k}(0) - s^{-p} \hat{f}'_{2;k}(0)). \end{aligned} \quad (34)$$

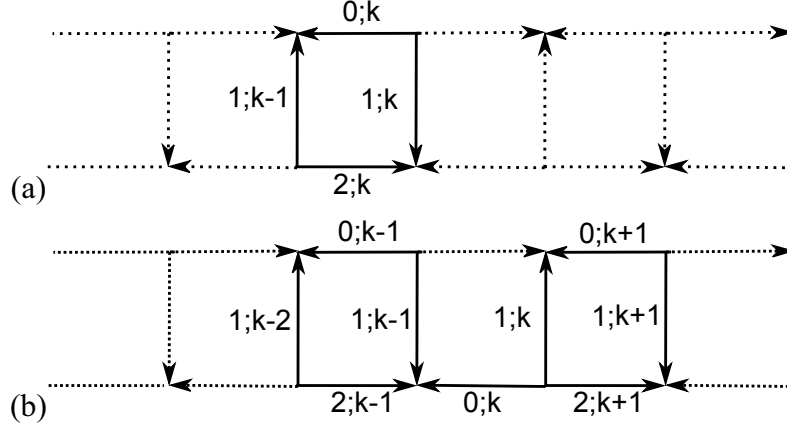


РИС. 8. Носители функций ϕ^a из собственного базиса, отвечающего спектру Дирихле: (a) для $p = 0$ (b) для $p \neq 0$

Из (30) мы получаем

$$\begin{aligned}
 \hat{f}'_{0;k+1}(1) &= -\hat{f}'_{1;0}(1) - \hat{f}'_{2;k}(1) \\
 &= \frac{\phi'_1}{\phi_1} \hat{f}_{0;k}(1) - \hat{f}'_{0;k}(1) - \left(\frac{1}{\phi_1} + \theta'_1\right) \hat{f}_{2;k}(0) - \phi'_1 \hat{f}'_{2;k}(0) - \theta'_1 \hat{f}_{2;k}(0) - \phi'_1 \hat{f}'_{2;k}(0) \\
 &= \frac{\phi'_1}{\phi_1} \hat{f}_{0;k}(1) - \hat{f}'_{0;k}(1) - \left(\frac{1}{\phi_1} + 2\theta'_1\right) \hat{f}_{2;k}(0) - 2\phi'_1 \hat{f}'_{2;k}(0). \quad (35)
 \end{aligned}$$

Таким образом, мы видим, что решение может быть продолжено из любой ячейки для каждого p , и матрица монодромии M_p^a имеет вид

$$\begin{pmatrix} \hat{f}_{0;k+1} \\ \hat{f}_{2;k+1}(0) \\ -\hat{f}'_{0;k+1}(1) \\ \hat{f}'_{2;k+1}(0) \end{pmatrix} = M_p^a(\lambda) \begin{pmatrix} \hat{f}_{0;k} \\ \hat{f}_{2;k}(0) \\ -\hat{f}'_{0;k}(1) \\ \hat{f}'_{2;k}(0) \end{pmatrix}, \quad M_p^a = \begin{pmatrix} 0 & \theta_1 & 0 & \phi_1 \\ \phi'_1 s^{-p} & 0 & \phi_1 s^{-p} & 0 \\ -\frac{\phi'_1}{\phi_1} & 2\theta'_1 \frac{1}{\phi_1} & -1 & 2\phi'_1 \\ (2\theta'_1 + \frac{1}{\phi_1}) s^{-p} & -\frac{\theta_1}{\phi_1} s^{-p} & 2\theta_1 s^{-p} & -s^{-p} \end{pmatrix}. \quad (36)$$

Следует отметить, что матрицу монодромии можно представить в виде произведения матрицы $P_p = \text{diag}(1, s^{-p}, 1, s^{-p})$, зависящий только от p , и матрицы, не зависящей от p . Более того, особенности последней матрицы можно исключить заменой базиса $R = \text{diag}(1, 1, \phi_1, \phi_1)$. А именно,

$$M_p^a = P_p R^{-1} \tilde{M}^a R, \quad \tilde{M}^a = \begin{pmatrix} 0 & \theta_1 & 0 & 1 \\ \phi'_1 & 0 & 1 & 0 \\ -\phi'_1 & 2\phi_1 \theta'_1 + 1 & -1 & 2\phi'_1 \\ 2\phi_1 \theta'_1 + 1 & -\theta_1 & 2\theta_1 & -1 \end{pmatrix}. \quad (37)$$

Остается рассмотреть $\lambda \in \sigma_D$. Покажем, что каждая $\lambda \in \sigma_D$ является собственным числом оператора H_p^a для всех p и найдем собственные базисы. Для таких λ мы имеем $\hat{f}_{j;k}(1) = \hat{f}_{j;k}(0)$, следовательно, в силу условий Кирхгофа, $\hat{f} \in L^2(\Gamma_1^a)$ влечет, что $\hat{f}_{j;k}(0) = 0$, и поэтому $\hat{f}_{j;k}(x) = c_{j;k} \phi_x$. Вид собственного базиса зависит от p .

Рассмотрим $p = 0$. Тогда, очевидно, $\hat{f} = \phi_k^a$, обнуляющаяся всюду, кроме

$$\hat{f}_{0;k} = \hat{f}_{2;k} = \phi, \quad \hat{f}_{1;k} = \hat{f}_{1;k-1} = -\phi,$$

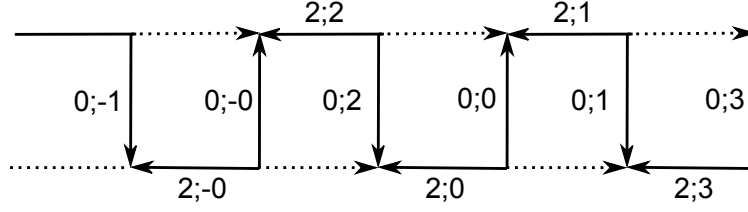


РИС. 9. Носитель разности $\tilde{f}$ между обобщенной собственной функцией гамильтониана графа типа «кресло» Γ_1^a , отвечающей спектру Дирихле, и ее проекциями на функции ϕ_k^a

является собственной функцией (см. рисунок 8 (а)). Рассмотрим $\hat{f}$, произвольную собственную функцию для этого собственного числа λ , и рассмотрим $\tilde{f} = \hat{f} - \sum_{k \in \mathbb{Z}} f'_{0;k}(0) \phi_k^a$. Функция $\tilde{f}$ тождественно равна нулю на ребрах $(0; k)$ для всех k , следовательно, ее носитель имеет вид ломаной без самопересечений (см. рисунок 9). Более того, в силу условий Кирхгофа

$$\tilde{f}_{1;k} = -\tilde{f}_{2;k} = \tilde{f}_{1;k+1} \forall k,$$

это означает, что $\tilde{f} \in L^2$ только, если $\tilde{f} = 0$. Таким образом, мы заключаем, что набор из всех ϕ_k^a образует собственный базис.

Теперь рассмотрим $p \neq 0$. В этом случае мы имеем семейство собственных функций ϕ_k^a , таких, что $\hat{f} = \phi_k^a$ обнуляется всюду, кроме

$$\begin{aligned} \hat{f}_{0;k} &= (s^p - 1)\phi, & \hat{f}_{2;k+1} &= \hat{f}_{0;k+1} = \hat{f}_{1;k-1} = \phi, \\ \hat{f}_{1;k+1} &= \hat{f}_{0;k-1} = -\phi, & \hat{f}_{1;k} &= \hat{f}_{2;k-1} = -s^p\phi, & \hat{f}_{1;k-2} &= s^p\phi. \end{aligned}$$

Процедура, аналогичная проделанной для $p = 0$, доказывает, что набор всех функций ϕ_k^a образует собственный базис.

5.1. Симметрии

Отображение $\Lambda^a: f \rightarrow g$ определение формулами

$$G_{0;k}(x) = LTF_{0;-k}(1-x), \quad G_{1;k}(x) = LTF_{1;-k-1}(1-x), \quad G_{2;k}(x) = TF_{2;-k}(1-x),$$

где $Te_k = e_{-k}$, задает действие группы центральных симметрий функций на графе типа «кресло». Во введенных ранее векторных обозначениях, пользуясь явным видом обратного преобразования,

$$F_{0;k}(x) = LTG_{0;-k}(1-x), \quad F_{1;k}(x) = LTG_{1;-k-1}(1-x), \quad F_{2;k}(x) = TG_{2;-k}(1-x),$$

мы заключаем, что для всех f , удовлетворяющих условиям Кирхгофа (27), (28), справедливы тождества

$$\begin{aligned} LTG_{0;-k}(1) &= LTG_{1;-k-1}(1) = LTG_{2;-k}(1), \\ -LTG'_{0;-k}(1) - LTG'_{1;-k-1}(1) - LTG'_{2;-k}(1) &= 0. \\ LTG_{0;-k-1}(0) &= LTG_{1;-k}(0) = TG_{2;-k}(0), \\ LTG'_{0;-k-1}(0) - LTG'_{1;-k}(0) - TG'_{2;-k}(0) &= 0. \end{aligned}$$

Так как $LT = TL^{-1}$, мы видим, что G удовлетворяет (27), (28), т.е. условия Кирхгофа инвариантны относительно Λ^a .

Теперь предположим, что V четно: $V(x) = V(1-x)$. Тогда дифференциальное выражение $-\frac{d^2}{dx^2} + V$ инвариантно относительно замены координат $x \mapsto 1-x$, откуда мы заключаем, что $\Lambda^a H^a = H^a \Lambda^a$. Найденная нами симметрия накладывает ограничения на

матрицу монодромии. В самом деле, рассмотрим решение F уравнения $H^a F = \lambda F$. В силу отмеченной нами симметрии $G = \Lambda^a F$ также является решением этого уравнения. Обозначим через Π_k^a оператор, заданный

$$\Pi_k^a: F \mapsto \begin{pmatrix} F_{0;k}(1-x) \\ F_{2;k}(x) \\ -F'_{0;k}(1-x) \\ F'_{2;k}(x) \end{pmatrix}.$$

По определению матрицы монодромии,

$$\Pi_{k+1}^a G(0) = M^a(\lambda) \Pi_k^a G(0).$$

Следовательно,

$$\Pi_{k+1}^a \Lambda^a F(0) = M^a(\lambda) \Pi_k^a \Lambda^a F(0).$$

Очевидно,

$$\Pi_k^a \Lambda^a F(x) = \begin{pmatrix} \Lambda^a F_{0;k}(1-x) \\ \Lambda^a F_{2;k}(x) \\ -(\Lambda^a F'_{0;k})(1-x) \\ (\Lambda^a F'_{2;k})(x) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} LTF_{0;-k}(x) \\ TF_{2;-k}(1-x) \\ LTF'_{0;-k}(x) \\ -TF'_{2;-k}(1-x) \end{pmatrix} = K^a \Pi^a F(1-x), \quad (38)$$

где $K^a = (K \otimes \text{diag}(LT, T))(Y \text{diag}(M_0^{-1}, M_0)Y \otimes 1_N)$, $K = \text{diag}(1, -1)$,

$$Y = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Тогда

$$K^a \Pi_{-k-1}^a F(1) = M^a(\lambda) K^a \Pi_{-k}^a F(1).$$

Воспользовавшись снова определением матрицы монодромии, получаем

$$M^a(\lambda)^{-1} = K^a(\lambda)^{-1} M^a(\lambda) K^a(\lambda).$$

Применяя преобразование Фурье, выводим

$$\begin{aligned} M_p^a(\lambda)^{-1} &= \hat{K}_p^a(\lambda)^{-1} M_{-p}^a(\lambda) \hat{K}_p^a(\lambda), \\ \hat{K}_p^a(\lambda) &= (K \otimes \text{diag}(\hat{L}_p I, I))(Y \text{diag}(M_0^{-1}, M_0)Y \otimes 1_2). \end{aligned} \quad (39)$$

Воспользовавшись явным выражением для $M_p^a(\lambda)$, заключаем, что

$$M_{-p}^a(\lambda) = \bar{M}_p^a(\lambda), \quad \lambda \in \mathbb{R},$$

где $\bar{M}$ обозначает комплексно сопряженную к M матрицу. Окончательно, для вещественных λ и четных потенциалов V ,

$$\hat{K}_p^a(\lambda) M_p^a(\lambda)^{-1} = \bar{M}_p^a(\lambda) \hat{K}_p^a(\lambda).$$

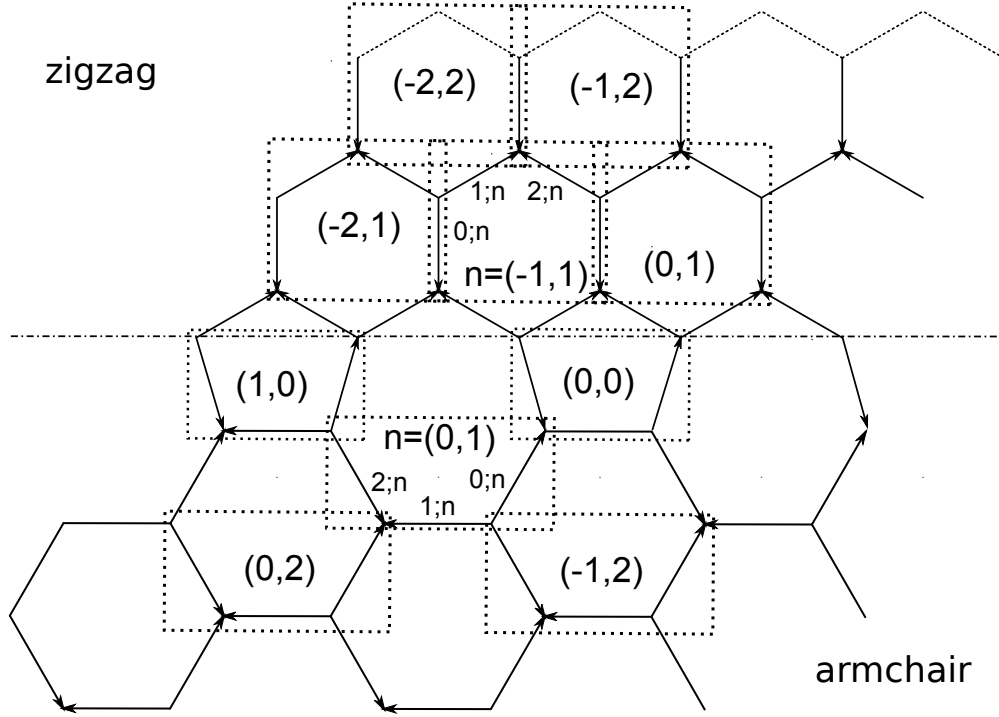


РИС. 10. Развертка сочленения графов типа «кресло» и «зигзаг»

6. Сочленение графов типа «зигзаг» и «кресло»

Пусть Γ_N^z и Γ_N^a графы типа «зигзаг» и «кресло» определенные в предыдущих разделах, соответственно. Мы рассматриваем графы разных типов с одинаковым числом ребер в фундаментальной ячейке. Далее мы будем добавлять букву z ко всем объектам, имеющим отношение к графу типа зигзаг, и букву a , к объектам, относящимся к графу «кресло», например, $(z; j; n, k)$ обозначает ребро $(j; n, k)$ графа Γ_N^z . Сочлениением Γ_N графов Γ_N^z и Γ_N^a называется квантовый граф, состоящий из всех ребер $(z; j; n, k)$ и $(a; j; n, k)$ с $n \geq 0$ и произвольными j, k , в котором ребра $(z; 0; 2k, 0)$ отождествляются с $(a; 2; -k, 0)$, и $(z; 0; 2k+1, 0)$ с противоположно направленным к $(a; 0; -k, 0)$ для всех k (см. рисунок 10). Структура графа Γ_N аналогично структуре сочленения двух однослойных трубок типа «зигзаг» и «кресло» (см. рисунок 11).

Пусть S обозначает оператор в $C^1(\Gamma_N)$, действующий на ребрах по правилу

$$Sf_{\nu;j;n,k}(x) = -f''_{\nu;j;n,k}(x) + V(x)f_{\nu;j;n,k}(x).$$

Мы определим гамильтониан H на Γ_N как сужение оператора S на $\text{dom } H = \text{dom } S \cap L^2(\Gamma_N)$. Очевидно, что H действует как H^a на функциях с носителем только на ребрах из графа Γ^a , и как H^z на функциях с носителем на ребрах из графа Γ^z .

Проверим, что непрерывный спектр оператора H совпадает с объединением спектров операторов Γ^z и Γ^a . В самом деле, пусть S_0^z обозначает сужение оператора H^z на функции f , такие что

$$f_{0;n,0}(0) = f'_{0;n,0}(0) = 0 \forall n,$$

и пусть S_0^a обозначает сужение оператора H^a на функции f , такие что

$$f_{2;n,0}(0) = f'_{2;n,0}(0) = 0, \quad f_{0;n,0}(1) = f'_{0;n,0}(1) = 0.$$

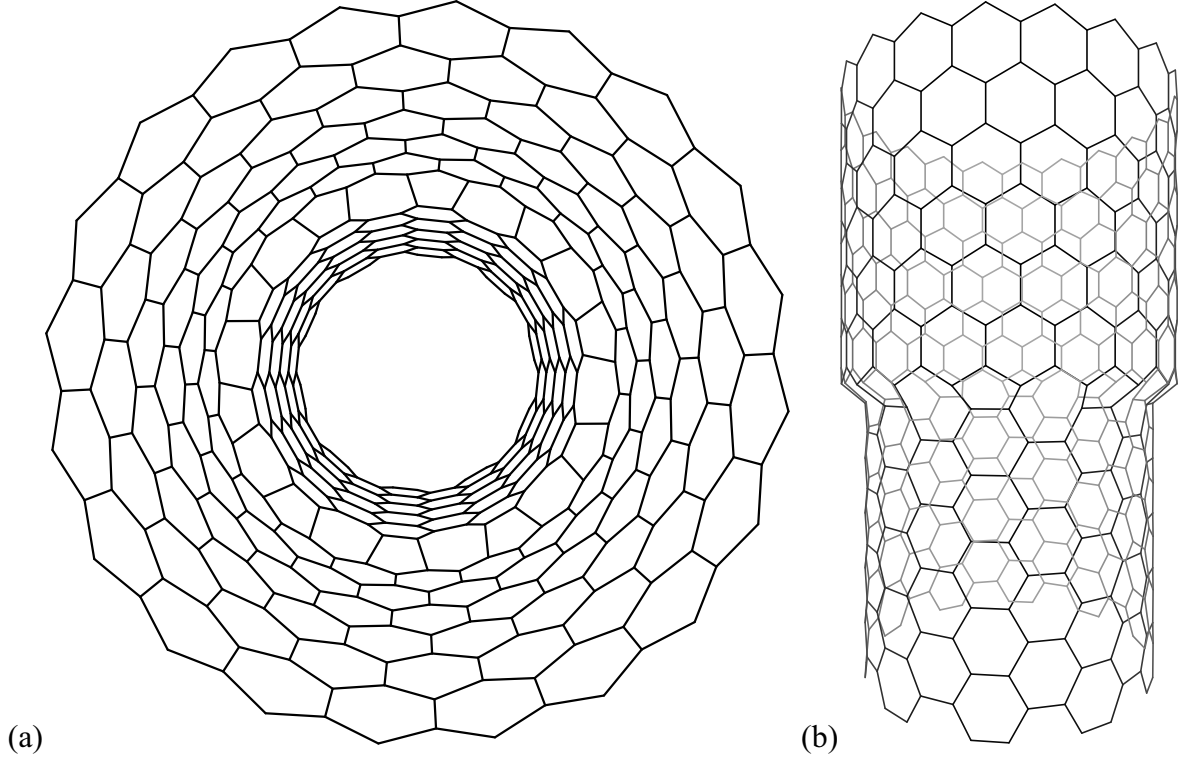


РИС. 11. Сочленения графов типа «кресло» и «зигзаг» для $N = 20$: (a) вид с оси симметрии, (b) вид сбоку

Очевидно, $S_0^z = S_<^z \oplus S_>^z$, где $S_>^z$ действует на ребрах $(j; n, k)$ с $n \geq 0$, и $S_<^z$ – на ребрах $(j; n, k)$ с $n < 0$; подобно $S_0^a = S_<^a \oplus S_>^a$. Легко видеть, что H является самосопряженным расширением оператора $S_>^a \oplus S_>^z$. Так как индексы дефекта операторов S_0^a и S_0^z конечны, мы имеем $\text{spec } H = \text{spec } H^a \cap \text{spec } H^z$.

Следовательно, остается найти точечный спектр и собственные значения. Начнем со спектрального уравнения

$$-f''_{\nu;j;n,k}(x) + V(x)f_{\nu;j;n,k}(x) = \lambda f_{\nu;j;n,k}(x), \quad (40)$$

где функция f удовлетворяет условиям Кирхгофа и следующим уравнениям склейки

$$\begin{aligned} f_{a;2;-k,0}(0) &= f_{z;0;2k,0}(0), & f'_{a;2;-k,0}(0) &= f'_{z;0;2k,0}(0), \\ f_{a;0;-k,0}(1) &= f_{z;0;2k+1,0}(0), & -f'_{a;0;-k,0}(1) &= f'_{z;0;2k+1,0}(0) \quad \forall k. \end{aligned}$$

Снова удобно перейти к векторным обозначениям

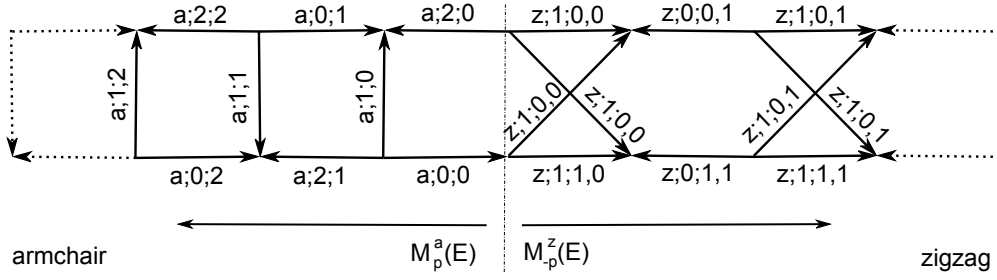
$$F_{a;n} = (F_{a;k,n})_{k=0}^{N-1}, \quad F_{a;k,n} = \begin{pmatrix} f_{a;2;k,n}(0) \\ f_{a;0;k,n}(1) \end{pmatrix}, \quad F'_{a;n} = (F'_{a;k,n})_{k=0}^{N-1}, \quad F'_{a;k,n} = \begin{pmatrix} f'_{a;2;k,n}(0) \\ -f'_{a;0;k,n}(1) \end{pmatrix}, \quad (41)$$

$$F_{z;n} = (F_{z;k,n})_{k=0}^{N-1}, \quad F_{z;k,n} = \begin{pmatrix} f_{z;0;2k,n}(0) \\ f_{z;0;2k+1,n}(1) \end{pmatrix}, \quad F'_{z;n} = (F'_{z;k,n})_{k=0}^{N-1}, \quad F'_{z;k,n} = \begin{pmatrix} f'_{z;0;2k,n}(0) \\ f'_{z;0;2k+1,n}(1) \end{pmatrix}. \quad (42)$$

Тогда условия склейки принимают следующий простой вид

$$F_{a;0} = Y F_{z;0}, \quad F'_{a;0} = Y F'_{z;0},$$

где $Y f_n = f_{-n}$ где $-n = -n \pmod{N}$.

РИС. 12. Сочленение Γ_1 графов типа «кресло» и «зигзаг»

Граф Γ_N инвариантен при перестановках ребер $(\nu; j; k, n) \mapsto (\nu; j; k+1, n)$, так же как и графы Γ^a и Γ^z , и следовательно, мы снова можем воспользоваться теорией Блоха-Флоке. Пусть $\hat{F}_{\nu;n} = \mathcal{F}F_{\nu;n}$, $\hat{F}'_{\nu;n} = \mathcal{F}F'_{\nu;n}$ для $\nu = a, z$, $n \in \mathbb{Z}$, где $\mathcal{F}$ обозначает преобразование Фурье на $\mathbb{Z}$, определённое выше. Так как

$$\mathcal{F}^{-1}Y\mathcal{F}_{nk} = \frac{1}{N} \sum_{n',k'=0}^{N-1} s^{-nn'+kk'} \delta_{n',-k'} = \frac{1}{N} \sum_{n'=0}^{N-1} s^{-n'(n+k)} = \delta_{n',-k'},$$

т.е. $\mathcal{F}^{-1}Y\mathcal{F} = Y$, условия Кирхгофа принимают вид

$$\hat{F}_{a;0} = T\hat{F}_{z;0}, \quad \hat{F}'_{a;0} = T\hat{F}'_{z;0},$$

или в координатном виде $\hat{F}_{\nu;n} = (\hat{f}_{\nu;n;p})_{p=0}^{N-1}$, $\hat{F}'_{\nu;n} = (\hat{f}'_{\nu;n;p})_{p=0}^{N-1}$,

$$\hat{f}_{a;0;p} = \hat{f}_{z;0;-p}, \quad \hat{f}'_{a;0;p} = \hat{f}'_{z;0;-p} \quad \forall p. \quad (43)$$

Как было показано ранее, граничные условия для $\hat{f}_{a;,\cdot}$ и $\hat{f}_{z;,\cdot}$ так же разделяются (одинаковы при различных p), следовательно, оператор H унитарно эквивалентен прямой сумме операторов H_p , где каждый оператор H_p действует на Γ_1 с граничными условиями, отвечающими данному фиксированному p (см. рисунок 12). Далее мы фиксируем и выбрасываем из обозначений p , т.е. $\hat{f}_{a;n} = \hat{f}_{a;n;p}$ и $\hat{f}_{z;n} = \hat{f}_{z;n;-p}$.

Следует отметить, что граф Γ_N не является двудольным, в отличие от его составных частей Γ_N^a и Γ_N^z , следовательно, естественно считать потенциал V четным, т.е. $V(x) = V(1-x)$. В этом случае мы имеем $\phi'_1 = \theta_1 =: \alpha$.

Начнём описание собственных значений $\lambda \in \text{spec}_D$. Очевидно, собственные функции ϕ_k^z, ψ_k^z , $k \geq 0$, и ϕ_k^a , $k > 0$, для графов «кресло» и «зигзаг», описанные выше, будут удовлетворять уравнению на обобщённые собственные функции для $k > 0$, т.е. там, где их носитель не пересекается с областью склейки. Следовательно, каждая $\lambda \in \sigma_D$ является собственной функцией оператора H_p . Пусть $\hat{f}$ является произвольной собственной функцией, отвечающей такому λ . Вычитая ϕ_k^z, ψ_k^z , $k \geq 0$, и ϕ_k^a , $k > 0$ из $\hat{f}$ как описано выше, мы получаем новую собственную функцию $\tilde{f}$, носитель которой сосредоточен на ребрах $(a;0,0)$, $(a;1,0)$, $(a;2,0)$ (см. рисунок 13). Так как носитель функции $\tilde{f}$ не содержит циклов, функция $\tilde{f}$ тождественно равна нулю. Таким образом собственный базис формируется функциями ϕ_k^a , $k > 0$ и ϕ_k^z, ψ_k^z , $k \geq 0$.

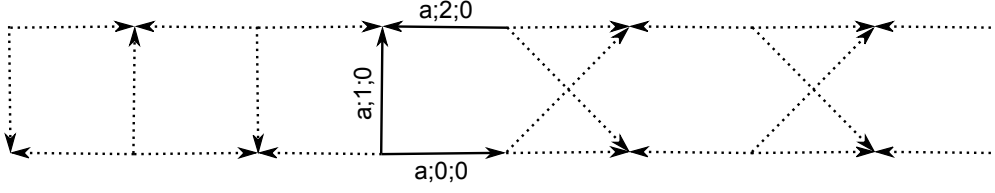


РИС. 13. Собственные функции оператора H_p отвечающие спектру Дирихле, отличные от собственных чисел операторов H_p^a и H_{-p}^z , должны иметь носитель, заключённый в отмеченной области. Однако, область не содержит циклов и, следовательно, не допускает собственных функций

7. Собственные значения, не входящие в спектр Дирихле

7.1. Случай $p \neq 0$

Рассмотрим собственные значения $\lambda \notin \sigma_D$. Для таких λ существует матрица монодромии для H^a , следовательно, мы имеем

$$\begin{pmatrix} \hat{f}_{a;k+1} \\ \hat{f}'_{a;k+1} \end{pmatrix} = M_p^a(\lambda) \begin{pmatrix} \hat{f}_{a;k} \\ \hat{f}'_{a;k} \end{pmatrix}, \quad \tilde{M}^a = \begin{pmatrix} 0 & \alpha & 0 & 1 \\ \alpha & 0 & 1 & 0 \\ -\alpha & 2\alpha^2 - 1 & -1 & 2\alpha \\ 2\alpha^2 - 1 & -\alpha & 2\alpha & -1 \end{pmatrix}$$

$$M_p^a = P_p R^{-1} \tilde{M}^a R, \quad P_p = \text{diag}(1, s^{-p}, 1, s^{-p}), \quad R = \text{diag}(1, 1, \phi_1, \phi_1).$$

Если λ является собственным значением, то $f \in L^2(\Gamma_1)$, и следовательно, вектор $X = (\hat{f}_{a;0}, \hat{f}'_{a;0})^T$ должен лежать в линейной оболочке собственных векторов оператора $M_p^a(\lambda)$, отвечающих собственным значениям меньше единицы по модулю.

С другой стороны, если $p \neq 0$, существует матрица монодромии для H_p^z , следовательно

$$\begin{pmatrix} \hat{f}_{z;k+1} \\ \hat{f}'_{z;k+1} \end{pmatrix} = M_{-p}^z(\lambda) \begin{pmatrix} \hat{f}_{z;k} \\ \hat{f}'_{z;k} \end{pmatrix}, \quad \tilde{T}_p = \begin{pmatrix} 2\alpha & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 2\alpha & 0 & -1 \\ 2 - 4\alpha^2 & 1 + s^- & 2\alpha & 0 \\ 1 + s^p & 2 - 4\alpha^2 & 0 & 2\alpha \end{pmatrix},$$

$$M_{-p}^z = (M_0(\lambda)^{-1} \otimes (1 + \hat{L}_{-p})^{-1}) R^{-1} \tilde{T}_p R, \quad \hat{L}_p = \begin{pmatrix} 0 & s^{-p} \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad M_0 = \begin{pmatrix} \theta & \phi \\ \theta' & \phi' \end{pmatrix}.$$

Обозначим через $\chi_D(A)$ собственное подпространство оператора A , соответствующее собственным значениям из области D . Очевидно, если $\lambda \notin \sigma_D$, то $\lambda \in \text{spec}(H_p)$ если и только если $\chi_{|z|<1}(M_p^a(\lambda)) \cap \chi_{|z|<1}(M_{-p}^z(\lambda)) \neq \{0\}$.

7.2. Случай $p = 0$

Как было показано выше, матрица монодромии M_0^a для кресла имеет вид

$$\begin{pmatrix} \hat{f}_{a;k+1} \\ \hat{f}'_{a;k+1} \end{pmatrix} = M_0^a(\lambda) \begin{pmatrix} \hat{f}_{a;k} \\ \hat{f}'_{a;k} \end{pmatrix}, \quad M_0^a(\lambda) = R^{-1} \tilde{M}^a R, \quad R = \tilde{R} \otimes 1, \quad \tilde{R} = \text{diag}(1, \phi_1).$$

Переходя к образам Фурье $\hat{g}_{a;k} = \mathcal{F}_2 \hat{f}_{a;k}$, $\hat{g}'_{a;k} = \mathcal{F}_2 \hat{f}'_{a;k}$,

$$\mathcal{F}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix},$$

мы получаем

$$\hat{M}^a(\lambda) = (1 \otimes \mathcal{F}_2)M_0^a(\lambda)(1 \otimes \mathcal{F}_2)^{-1} = R^{-1}(1 \otimes \mathcal{F}_2)\tilde{M}^a(1 \otimes \mathcal{F}_2)^{-1}R.$$

Обозначим через U оператор, действующий как $U(e_j \otimes e_k) = e_k \otimes e_j$, тогда

$$U \begin{pmatrix} \hat{f}_{a;k} \\ \hat{f}'_{a;k} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{f}_{a;0,k} \\ \hat{f}'_{a;0,k} \\ \hat{f}_{a;1,k} \\ \hat{f}'_{a;1,k} \end{pmatrix}, \quad \hat{f}_{a;k} = \begin{pmatrix} \hat{f}_{a;0,k} \\ \hat{f}_{a;1,k} \end{pmatrix}.$$

Далее,

$$U\tilde{M}^aU^{-1} = \begin{pmatrix} A & B \\ B & A \end{pmatrix}, \quad A = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ -\alpha & -1 \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} \alpha & 1 \\ 2\alpha^2 - 1 & 2\alpha \end{pmatrix}.$$

Более того,

$$\begin{aligned} (\mathcal{F}_2 \otimes 1)U\tilde{M}^aU^{-1}(\mathcal{F}_2 \otimes 1)^{-1} &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A & B \\ B & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} A+B & A+B \\ A-B & B-A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A+B & 0 \\ 0 & A-B \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (44)$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} U\hat{M}_0^a(\lambda)U^{-1} &= U(1 \otimes \mathcal{F}_2)(\tilde{R} \otimes 1)^{-1}\tilde{M}^a(\tilde{R} \otimes 1)(1 \otimes \mathcal{F}_2)^{-1}U^{-1} = \\ &= (1 \otimes \tilde{R}^{-1})(\mathcal{F}_2 \otimes 1)U\tilde{M}^aU^{-1}(\mathcal{F}_2 \otimes 1)(\tilde{R} \otimes 1) = \hat{M}_0^a \oplus \hat{M}_1^a, \end{aligned}$$

где $\hat{M}_j^a = R^{-1}\tilde{M}_j^aR$, $j = 0, 1$, и

$$\tilde{M}_0^a = \begin{pmatrix} \alpha & 1 \\ 2\alpha^2 - \alpha - 1 & 2\alpha - 1 \end{pmatrix}, \quad \tilde{M}_1^a = \begin{pmatrix} -\alpha & -1 \\ 1 - 2\alpha^2 - \alpha & -1 - 2\alpha \end{pmatrix}.$$

Таким образом, мы имеем

$$\begin{pmatrix} \hat{g}_{a;j,k+1} \\ \hat{g}'_{a;j,k+1} \end{pmatrix} = \hat{M}_j^a \begin{pmatrix} \hat{g}_{a;j,k} \\ \hat{g}'_{a;j,k} \end{pmatrix}, \quad j = 0, 1.$$

Теперь рассмотрим решение на части типа «зигзаг». Переходя к образам Фурье, мы получаем

$$\hat{g}_{z;k} = \mathcal{F}_2 \hat{f}_{z;k}, \quad \hat{g}'_{z;k} = \mathcal{F}_2 \hat{f}'_{z;k}, \quad \hat{g}_{z;k} = \begin{pmatrix} \hat{g}_{z;0,k} \\ \hat{g}_{z;1,k} \end{pmatrix}.$$

Как было показано ранее,

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \hat{g}_{z;0,k+1} \\ \hat{g}'_{z;0,k+1} \end{pmatrix} &= M_0^z(\lambda) \begin{pmatrix} \hat{g}_{z;0,k} \\ \hat{g}'_{z;0,k} \end{pmatrix}, \quad M_0^z = M_0^{-1}T_0^z, \\ M_0(\lambda) \begin{pmatrix} \theta_1 & \phi_1 \\ \theta'_1 & \phi'_1 \end{pmatrix}, \quad T_0^z(\lambda) &= \begin{pmatrix} \theta_1 & -\frac{\phi_1}{2} \\ -2\theta'_1 & \phi'_1 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Покажем, что матрица монодромии подобна матрице, зависящей лишь от $\alpha = \theta_1 = \phi'_1$. В самом деле,

$$\tilde{T}_0^z = \tilde{R}T_0^z\tilde{R}^{-1} = \begin{pmatrix} \theta_1 & -\frac{1}{2} \\ -2\theta'_1\phi_1 & \phi'_1 \end{pmatrix},$$

$$\begin{aligned}\tilde{M}_0^z &= \tilde{M}_0^{-1} \tilde{T}_0^z = \begin{pmatrix} \phi'_1 & -1 \\ -\theta'_1 \phi_1 & \theta_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \theta_1 & -\frac{1}{2} \\ -2\theta'_1 \phi_1 & \phi'_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi'_1 \theta_1 + 2\theta'_1 \phi_1 & -\frac{3}{2} \phi'_1 \\ -\theta_1 \theta'_1 \phi_1 - 2\theta_1 \theta'_1 \phi_1 & \frac{1}{2} \theta'_1 \phi_1 + \phi'_1 \theta_1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 3\theta_1 \phi'_1 - 2 & -\frac{3}{2} \phi'_1 \\ -3\theta_1 (\theta_1 \phi'_1 - 1) & \frac{3}{2} \theta'_1 \phi'_1 - \frac{1}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3\alpha^2 - 2 & -\frac{3}{2} \\ -3\alpha^3 + 3\alpha & \frac{3}{2} \alpha^2 - \frac{1}{2} \end{pmatrix}. \quad (45)\end{aligned}$$

Для оставшейся компоненты мы имеем

$$\phi_1 \hat{g}'_{z;1,k}(0) = 2\theta_1 \hat{g}_{z;1,k}(0),$$

или

$$\tilde{R} \begin{pmatrix} \hat{g}_{z;1,k} \\ \hat{g}'_{z;1,k} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \phi_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ 2\theta_1 \end{pmatrix} t = \begin{pmatrix} 1 \\ 2\theta_1 \end{pmatrix} t = \begin{pmatrix} 1 \\ 2\alpha \end{pmatrix} t, \quad t \in \mathbb{R}.$$

В силу условий склейки

$$\hat{g}_{a;j,0} = \hat{g}_{z;j,0}, \quad \hat{g}_{a;j,0} = \hat{g}_{z;j,0}, \quad j = 0, 1.$$

Обозначим

$$G_j = \begin{pmatrix} \hat{g}_{a;j,0} \\ \hat{g}'_{z;j,0} \end{pmatrix}, \quad \tilde{G}_j = \tilde{R} G_j.$$

Очевидно, если $\lambda \notin \sigma_D$, то $\lambda \in \text{spec}(H_0)$ если и только если существует нетривиальная функция $G = (G_0, G_1)$ такая, что

$$\tilde{G}_0 \in \chi_{|z|<1}(\tilde{M}_0^z) \cap \chi_{|z|<1}(\tilde{M}_0^z), \quad (46)$$

$$\tilde{G}_1 \in \chi_{|z|<1}(\tilde{M}_1^a) \cap \text{span} \begin{pmatrix} 1 \\ 2\alpha \end{pmatrix}. \quad (47)$$

Так как условия на G_0 и G_1 независимы, мы имеем два семейства собственных значений.

Рассмотрим сначала компоненту $\tilde{G}_1 = (1, 2\alpha)^T$. Так как матрица M_1^a является симплектической, подпространство $\chi_{|z|<1}(\tilde{M}_1^a)$ либо одномерное, либо вырожденное. Если подпространство невырожденное, то $\tilde{G}_1$ является собственным вектором. Поэтому

$$\tilde{M}_1^a \tilde{G}_1 = \begin{pmatrix} -\alpha & -1 \\ 1 - 2\alpha^2 - \alpha & -1 - 2\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 2\alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -3\alpha \\ -6\alpha^2 - 3\alpha + 1 \end{pmatrix} = \nu \begin{pmatrix} 1 \\ 2\alpha \end{pmatrix},$$

следовательно, соответствующее собственное значение матрицы $\tilde{M}_1^a$ есть $\nu = -3\alpha$, и $\tilde{G}_1$ является собственным вектором если и только если $-6\alpha^2 - 3\alpha + 1 = \nu 2\alpha$. Следовательно, $\alpha = \frac{1}{3}$, а значит $\nu = 1$, что влечет вырожденность пространства $\chi_{|z|<1}(\tilde{M}_1^a)$. Мы заключаем, что это семейство собственных значений пусто.

Теперь рассмотрим компоненту $\tilde{G}_1$. Предположим, что найдется нетривиальная $\tilde{G}_1$, удовлетворяющая (46). Так как $\tilde{M}_0^a$ и $\tilde{M}_0^z$ симплектичны, их собственные значения просты. Следовательно, $\chi_{|z|<1}(\tilde{M}_0^a)$ и $\chi_{|z|<1}(\tilde{M}_0^z)$ имеют нетривиальное пересечение, если и только если эти пространства совпадают. Следует отметить, что матрица 2×2 симплектична, если и только если ее определитель равен единице, т.е. любая замена базиса сохраняет симплектичность. В собственном базисе матрицы $\tilde{M}_0^a$, матрицы $\tilde{M}_0^a$ и $\tilde{M}_0^z$ имеют вид

$$L^{-1} \tilde{M}_0^a L = \begin{pmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \frac{1}{\lambda} \end{pmatrix}, \quad L^{-1} \tilde{M}_0^z L = \begin{pmatrix} \mu & 0 \\ \nu & \frac{1}{\mu} \end{pmatrix},$$

для некоторых ν, μ, λ . Тогда их коммутатор получается так

$$L^{-1} [\tilde{M}_0^a | \tilde{M}_0^z] L = \begin{pmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \frac{1}{\lambda} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mu & 0 \\ \nu & \frac{1}{\mu} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \mu & 0 \\ \nu & \frac{1}{\mu} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \frac{1}{\lambda} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \nu\lambda \\ 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Отметим, что $\det[\tilde{M}_0^a | \tilde{M}_0^z] = \text{tr}[\tilde{M}_0^a | \tilde{M}_0^z] = 0$. Более того, эти условия достаточны, чтобы удовлетворить (46) для некоторого невырожденного G_0 .

Теперь вычислим коммутатор.

$$\begin{aligned}\tilde{M}_0^a \tilde{M}_0^z &= \begin{pmatrix} \alpha & 1 \\ 2\alpha^2 - \alpha - 1 & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3\alpha^2 - 2 & -\frac{3}{2}\alpha \\ -3\alpha^3 + 3\alpha & \frac{3}{2}\alpha^2 - \frac{1}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha & -\frac{1}{2} \\ -\alpha^2 - \alpha + 2 & \frac{\alpha}{2} + \frac{1}{2} \end{pmatrix}, \\ \tilde{M}_0^z \tilde{M}_0^a &= \begin{pmatrix} 3\alpha^2 - 2 & -\frac{3}{2}\alpha \\ -3\alpha^3 + 3\alpha & \frac{3}{2}\alpha^2 - \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha & 1 \\ 2\alpha^2 - \alpha - 1 & \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} \frac{3}{2}\alpha^2 - \frac{\alpha}{2} & \frac{3}{2}\alpha - 2 \\ -\frac{3}{2}\alpha^3 + \frac{1}{2}\alpha^2 + \frac{1}{2}\alpha + \frac{1}{2} & -\frac{3}{2}\alpha^2 + 2\alpha + \frac{1}{2} \end{pmatrix},\end{aligned}$$

следовательно,

$$[\tilde{M}_0^a, \tilde{M}_0^z] = \frac{3}{2} \begin{pmatrix} \alpha - \alpha^2 & 1 - \alpha \\ \alpha^3 - \alpha^2 - \alpha + 1 & \alpha^2 - \alpha \end{pmatrix}.$$

Очевидно, $\text{tr} [\tilde{M}_0^a, \tilde{M}_0^z] = 0$ для всех α . Далее,

$$\det[\tilde{M}_0^a, \tilde{M}_0^z] = -(\alpha - \alpha)^2 - (1 - \alpha)(\alpha^3 - \alpha^2 - \alpha + 1) = -\alpha^2(1 - \alpha)^2 - (1 - \alpha)^2(1 - \alpha^2) = -(1 - \alpha)^2.$$

Тогда $\det[\tilde{M}_0^a, \tilde{M}_0^z] = 0$, если и только если $\alpha = 1$; Более того, для $\alpha = 1$, мы имеем $[\tilde{M}_0^a, \tilde{M}_0^z] = 0$. Однако, если $\alpha = 1$, матрица $\tilde{M}_0^a$ имеет собственные значения

$$\lambda = \frac{-(3\alpha - 1) \pm \sqrt{(3\alpha - 1)^2 - 4}}{2} = -1,$$

Следовательно, условия (46) выполняются лишь для тривиальной G_0 . Подытоживая, H_0 не имеет собственных значений, не входящих в спектр Дирихле.

Работа поддержана ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» (контракты Р689 НК-526Р, 14.740.11.0879, 16,740,11,0030), грантом 11-08-00267 РФФИ.

Литература

- [1] A. Badanin, J. Brüning, E. Korotyaev, I. Lobanov. Schrödinger operators on armchair nanotubes. I. arXiv:0707.3909
- [2] Chuanhong Jin, Kazu Suenaga, Sumio Iijima Plumbing carbon nanotubes // Nature Nanotechnology 3, 17 - 21. – 2008. Published online: 9 December 2007 doi:10.1038/nnano.2007.406
- [3] E. Korotyaev. Lattice Dislocations in a 1-Dimensional Model // Commun. Math. Phys. – 2000. – 213. – P. 471-489.
- [4] E. Korotyaev. Schrödinger operator with a junction of two 1-dimensional periodic potentials // Asymptotic Analysis. – 2000. – 45. – P. 73-97.
- [5] E. Korotyaev, I. Lobanov. Schrödinger Operators on Zigzag Nanotubes // Journal Annales Henri Poincare. – 2007. – 8 (6). – P. 1151-1176.
- [6] A. Rochefort, P. Avouris. Quantum Size Effects in Carbon Nanotube Intramolecular Junctions // Nano Letters. – 2002. – 2 (3). – pp 253-256 DOI: 10.1021/nl015705t
- [7] H. Santos, A. Ayuela, W. Jaskolski, M. Pelc, L. Chico. Interface States in Carbon Nanotube Junctions: Rolling up graphene // Phys. Rev. B. – 2009. – 80. – 035436.
- [8] Wang, R. N., Zheng, X. H., Song, L. L. and Zeng, Z., Ab initio study on the electronic transport properties of carbon nanotube intramolecular junctions // Physica status solidi (a). 2011. – 208: 2803-2808. doi: 10.1002/pssa.201127314
- [9] Wei, D. and Liu, Y., The Intramolecular Junctions of Carbon Nanotubes // Advanced Materials. 2008. – 20: 2815-2841. doi: 10.1002/adma.200800589
- [10] Yagang Yao, Qingwen Li, Jin Zhang, Ran Liu, Liying Jiao, Yuntian T. Zhu, Zhongfan Liu. Temperature-mediated growth of single-walled carbon-nanotube intramolecular junctions // Nature Materials. – 2007. – 6. – P. 283-286. Published online: 18 March 2007 doi:10.1038/nmat1865

КВАЗИФРАКТАЛЫ: НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИ ОПИСАНИИ САМОПОДОБНЫХ КЛАСТЕРОВ

А. П. Алехин

Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Институт физики, Казань, Россия

a.p.alekhin@gmail.com

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

В работе предлагается метод параметризации фрактальных кластеров, который позволяет представить их как квазифракталы [5, 6]. Квазифракталы – это объекты, обладающие более медленным (логарифмическим) скейлингом по сравнению с обычными фракталами. Предложенный метод проверен на плоских кластерах, полученных в рамках модели Виттена-Сандера [7], в которой между частицами дополнительно были введены диполь-дипольный и диполь-кулоновский потенциалы взаимодействия. Полученные результаты позволяют утверждать, что эти кластеры могут быть интерпретированы и как фракталы, и как квазифракталы, однако во втором случае мы получили более явную связь между внешними условиями роста и геометрией кластеров (в терминах новых подгоночных параметров).

Ключевые слова: фракталы, квазифракталы, параметризация, компьютерное моделирование.

1. Введение

Термин фрактал (от лат. Fractus — дробный, дробленный) был введен Бенуа Б. Мандельбротом в 1975 году [1] для обозначения объектов, имеющих фрагментированную (негладкую) форму, но обладающих определенной формой порядка — самоподобием. Более строго, под фракталом понимается множество размерность Хаусдорфа–Безиковича которого строго больше его топологической размерности [4].

Все фракталы можно разбить на две большие группы: математические (кривая Коха, канторовская пыль и т.п.) и физические (береговые линии, горные ландшафты и т.п.) [2]. В отличие от математических, фракталы, встречающиеся в природе, обладают самоподобием в ограниченном диапазоне масштабов, а также существенную роль в их построении играет случайность. Из всего многообразия физических фракталов особое внимание уделяется изучению фрактальных кластеров, так как они встречаются во многих практически важных областях [2, 3].

В работе [8] было показано, что сумма вида

$$S_N(z) = c_0 \sum_{n=-N+1}^{N-1} b^n f(z\xi^n) \quad (1)$$

где b, ξ — масштабные параметры; c_0 — константа; $f(z)$ — функция, которая достаточно быстро стремится к нулю при z , стремящемся к нулю или бесконечности, удовлетворяет функциональному уравнению

$$S_N(z\xi) = \frac{1}{b} S_N(z) + b^{N-1} f(z\xi^N) - b^{-N} f(z\xi^{-N+1})$$

Это уравнение переходит в уравнение скейлинга если выражение $b^{N-1}f(z\xi^N) - b^{-N}f(z\xi^{-N+1}) \rightarrow 0$ при $N \rightarrow \infty$

$$S(\xi z) = \frac{1}{b}S(z) \quad (2)$$

Таким свойством самоподобия обладают многие фракталы, в том числе фрактальные кластеры. Из экспериментов и компьютерного моделирования процессов агрегации частиц [3] установлено, что число частиц выращенного кластера связано с его радиусом степенным законом

$$N(R) \propto \left(\frac{R}{R_0}\right)^D \quad (3)$$

где R — радиус кластера, R_0 — радиус частиц (мономеров), из которых он состоит.

Это соотношение носит название «число частиц — радиус». Радиус кластера (R) понимается как радиус наименьшей сферы, содержащей все его частицы. Действительно, рассмотрим два кластера радиусов R_1 и R_2 ($R_2 = \xi R_1$), полученных в одинаковых внешних условиях. Число частиц во втором кластере

$$N(R_2) = N(\xi R_1) = C \left(\frac{\xi R_1}{R_0}\right)^D = \xi^D C \left(\frac{R_1}{R_0}\right)^D = bN(R_1)$$

нами введено переобозначение $b = \xi^D$. Таким образом, $N(\xi R) = bN(R)$

В той же работе была предложена сумма другого вида

$$S_N(z) = c_0 \sum_{j=-N+1}^{N-1} [\varphi(j)]^\beta f([\varphi(j)]^\alpha) \quad (4)$$

где $\varphi(j)$ — некоторая функция, j — индекс ($j = -N + 1, -N + 2, \dots, N - 1$). Можно показать, что эта сумма, как и предыдущая, обладает свойством самоподобия. На качественном уровне отличие от (2) заключается в более «медленном» (логарифмическом) скейлинге. Объекты такого типа были названы квазифракталами [5, 6]

Смысл формулы (2) в том, что множество $S(z)$ представляется суммой подмножеств $[\varphi(j)]^\beta f([\varphi(j)]^\alpha)$, а $\varphi(j)$ — способ разбиения исходного множества. К сожалению, четкий критерий выбора $\varphi(j)$ пока не сформулирован. Разумность выбора определяется достижением желаемого результата.

Применительно к фрактальному кластеру необходимо каким-либо образом разбить его на конечное число слоев, каждый из которых будет содержать некоторое количество частиц. Сумма по всем слоям вновь даст исходный кластер.

В [6] нами было предложено три способа разбиения, основанных на модели «координатных сфер». Координатная сфера представляет собой тонкий сферический слой (j — индекс слоя) некоторого радиуса $r(j)$, содержащий небольшое число частиц кластера $n(j)$. Такой подход позволил отождествить $\varphi(j)$ с $r(j)$, $n(j)$ с $[\varphi(j)]^\beta f([\varphi(j)]^\alpha)$. В [6] мы не рассматривали связь между внешними условиями роста кластеров и их геометрией в терминах новых подгоночных параметров.

Так как четкого критерия выбора параметризации нет, то мы попытались предложить подход, который показался нам наиболее «естественным», основываясь на итерационности алгоритмов построения многих фракталов. Для этого нам требуется выбрать затравочный элемент (предфрактал нулевого поколения $g = 0$) и определить способ построения $g + 1$ поколения, если известно поколение g .

Наша конечная цель состоит в том, чтобы предложить процедуру, позволяющую различать кластеры, выращенные в различных внешних условиях, что является критерием

адекватности выбора метода параметризации. В этом смысле предлагаемый подход оказался более эффективным по сравнению с фрактальной размерностью, определяемой из соотношения «число частиц — радиус» и размерностями мультифрактального спектра.

2. Описание метода параметризации кластеров.

Рассмотрим построение фрактального дерева. В качестве предфрактала нулевого поколения воспользуемся «вилкой» (рис. 1 а), далее при переходе от нулевого поколения к первому (рис. 1 б) на концах появляются свои «вилки», длина звеньев которых уменьшается в $\xi = 0.6$ раз. Отметим, что при построении фрактального дерева переход от предыдущего поколения к последующему сопровождается присоединением к существующей структуре новых элементов. В случае канторовского и подобных ему множеств, предыдущая структура полностью заменяется на новую, подобную исходной.

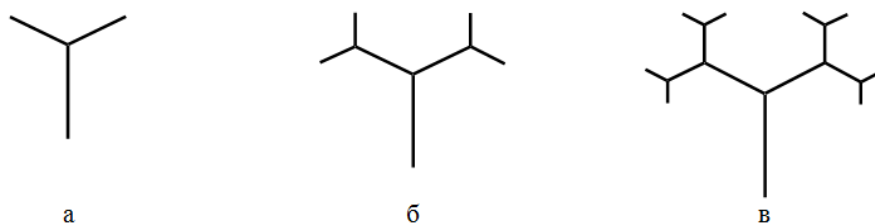


РИС. 1. Построение фрактального дерева. Последовательно представлено три поколения предфрактала, начиная с нулевого (затравочного). При каждом переходе от предыдущего поколения к последующему на концах ветвей дерева появляются новые ветви, длина которых в $\xi = 0.6$ раз меньше предыдущих

Теперь построим кластерный аналог предфрактала, приведенного на рис. 1. Выберем предфрактал нулевого поколения (рис. 2 а) в виде группы из трех мономеров. Присоединение к ним четырех приводит к увеличению поколения кластера на единицу (рис. 2 б). Второе поколение получается присоединением еще восьми мономеров (рис. 2 в) и т.д. Получается, что каждая частица как бы принадлежит определенному поколению кластера. Количество частиц поколения g определим как $n(g)$. Таким образом, если новая частица присоединяется к частице кластера относящейся к поколению g , то она попадает в группу частиц поколения $g+1$. Отсюда и следует метод параметризации фрактальных кластеров. Поколение всего кластера определяется частицей с максимально возможным значением g

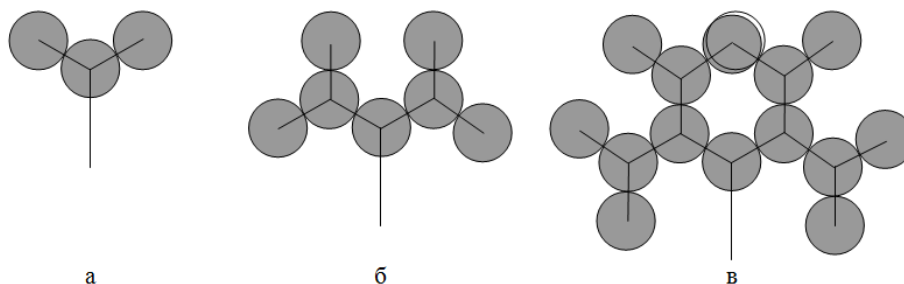


РИС. 2. Построение кластера соответствующего фрактальному дереву, изображенному на рис. 1. Уже во втором поколении появляется самопересечение мономеров

Можно предложить другой способ построения поколения $g + 1$, считая, что начало новому поколению дает ветвление структуры, то есть присоединение сразу двух частиц. Как мы указывали выше, таких способов разбиения можно придумать сколь угодно много, критерием их адекватности является достижение желаемой цели

В процессе построения кластерного аналога фрактального дерева, в определенный момент, круги (мономеры) начинают накладываться друг на друга, и возникают самопересечения. Для выбранного примера это происходит уже во втором поколении. В исходном фрактальном дереве (рис. 1) такого нет, потому что размер ветвей при построении следующего поколения уменьшается в ξ раз по сравнению с предыдущим. Возможно несколько способов, чтобы избежать самопересечений: а) разрешить мономерам присоединяться под любым углом; б) не присоединять частицу, если это приводит к пересечению с уже имеющимися. В результате такой кластер будет в каком-то смысле аналогом математического предфрактала.

С этой точки зрения, кластеры, которые образуются в процессе агрегации частиц в парах металлов, коллоидных растворах и т.п. растут во всех своих поколениях одновременно! Никогда заранее нельзя указать сколько новых частиц и в какой момент присоединятся к определенной выбранной частице. Мы применили наш метод параметризации к плоским кластерам, образующимся в модифицированной модели Виттена—Сандера [7].

С помощью представленного выше метода явным образом получаются зависимости $n(g)$ — количество частиц, которые прибавляются к кластеру при переходе от поколения g к $g + 1$, $r(g)$ — среднее расстояние, на котором расположены частицы $n(g)$ от затравочной частицы кластера, $N(g)$ — полное число частиц кластера поколения g , $R(g)$ — радиус минимальной сферы, заключающей в себе весь кластер.

3. Описание метода моделирования кластеров

Для «выращивания» кластеров использовалась модифицированная модель Виттена—Сандера, описание исходной модели и внесенных в нее изменений приведено ниже.

На горизонтальной плоскости выбирается квадрат со стороной $L = 50$ (в единицах размера частиц). В центр этого квадрата помещается затравочная частица, жестко связанная с подложкой. С ней совмещается начало координат. В этот момент кластер состоит всего из одной связанной частицы — затравочной. Очередная свободная частица начинает свое движение из точки, находящейся на расстоянии r_{in} от затравки. В процессе случайного блуждания она либо уходит за границы области и выбывает из системы, либо сталкивается с какой-нибудь частицей кластера и прилипает к ней. В результате прилипания свободная частица превращается в связанную, и кластер вырастает на один мономер. Затем свое движение начинает новая свободная частица и т.д. При каждом присоединении частицы к кластеру происходит переопределение r_c — радиуса кластера (это радиус минимальной окружности, содержащей в себе все частицы кластера) и $r_{in} = r_c + \sqrt{r_c} + 10$. Размер всех частиц $\sigma = 2R_0$ одинаковый и равен 1 (4 нм.), то есть все длины в системе заданы в единицах размера мономеров. Движение частиц моделируется методом Монте-Карло. На каждом шаге случайным образом выбирается направление движения частицы, и выполняется перемещение на $h = 0.03$. Движение частицы продолжается до тех пор, пока она не столкнется с какой-либо частицей, принадлежащей кластеру, или не выйдет за границы области. Так выглядит реализация исходной модели Виттена—Сандера.

Использованная в работе модель имеет ряд отличий от исходной, которые состоят в следующем: а) граничные условия устанавливаются периодическими; б) новые частицы появляются за пределами окружности r_{in} ; в) между частицами вводятся потенциалы взаимодействия. Затравочная частица теперь обладает фиксированным электрическим зарядом

$q = 1$ (в единицах заряда электрона), а свободные – фиксированным дипольным моментом $\mathbf{p}$. При переходе частицы из свободного состояния в связанное ее дипольный момент сохраняется.

Таким образом, вводятся дополнительные потенциалы взаимодействия: диполь-кулоновское (5) и диполь-дипольное (6), а у частиц появляется дополнительная степень свободы — направление в плоскости.

$$U_{qp} = q_1 \frac{\mathbf{r}_{12} \mathbf{p}_2}{r_{12}^3} \quad (5)$$

$$U_{pp} = \frac{\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2}{r_{12}^3} - 3 \frac{(\mathbf{r}_{12} \mathbf{p}_1)(\mathbf{r}_{12} \mathbf{p}_2)}{r_{12}^5} \quad (6)$$

Как и ранее, на каждом шаге случайным образом выбирается направление движения, но вероятность перемещения в этом направлении определяется разностью энергий в них. Если перемещение в заданном направлении сопровождается уменьшением потенциальной энергии взаимодействия частицы со всеми остальными частицами системы, то оно принимается, иначе оно принимается с вероятностью $P = \exp \{-(W_2 - W_1)/kT\}$, где W_1, W_2 — энергии в старом и новом положениях, k — постоянная Больцмана (в выбранной нами системе единиц $k = 1$), T — температура системы (в единицах энергии), которая фиксирована во время роста кластера. В рамках этой модели были выращены кластеры с числом частиц равным 100 при различных значениях дипольного момента свободных частиц и температуры системы, по 20 кластеров для трех температур $T = (2^6, 2^{-6}, 2^{-18}) \times 10^{-22}$ Дж при 5 значениях дипольного момента $p = (2^{-2}, 2^{-4}, 2^{-6}, 2^{-8}, 2^{-10})$ Д. Значения дипольного момента свободных частиц выбраны так, чтобы радиус круга, в котором потенциалы взаимодействия данного диполя с ближайшим и с центральным зарядом были примерно равны, менялся от 1 (размер частицы) до 16 (порядка размера кластера). Температуры соответствуют энергии взаимодействия частиц при величинах дипольного момента $p = (2^0, 2^{-6}, 2^{-12})$.

4. Результаты и их обсуждение.

В результате моделирования были получены кластеры, подобные тем, которые приведены ниже на рис. 3. Анализ полученных структур проводился тремя методами: а) вычисление фрактальной размерности с помощью соотношения (3), б) получение спектра фрактальных размерностей, в) параметризация (3) и анализ полученных соотношений.

Вычисление спектра фрактальных размерностей производилось следующим образом. Вся область разбивалась на $m^2 = 40 \times 40$ секторов. Для каждого из них вычислялась доля содержащегося в нем множества $p_i = n_i/N$, где n_i — число частиц, содержащихся в секторе, N — полное число частиц кластера, $i = 1, 2, \dots, m^2$. После чего находится мера множества $M_q = \sum_i p_i^q$, пользуясь которой, мы получаем обобщенные размерности Реньи [9].

$$D_q = \frac{\tau(q)}{q-1},$$

где функция $\tau(q)$ имеет вид

$$\tau(q) = - \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{\ln M_d(q, m)}{\ln m}.$$

Функция мультифрактального спектра получается с помощью преобразования Лежандра [9]

$$\alpha = \frac{d\tau}{dq}, \quad f(\alpha) = q \frac{d\tau}{dq} - \tau.$$

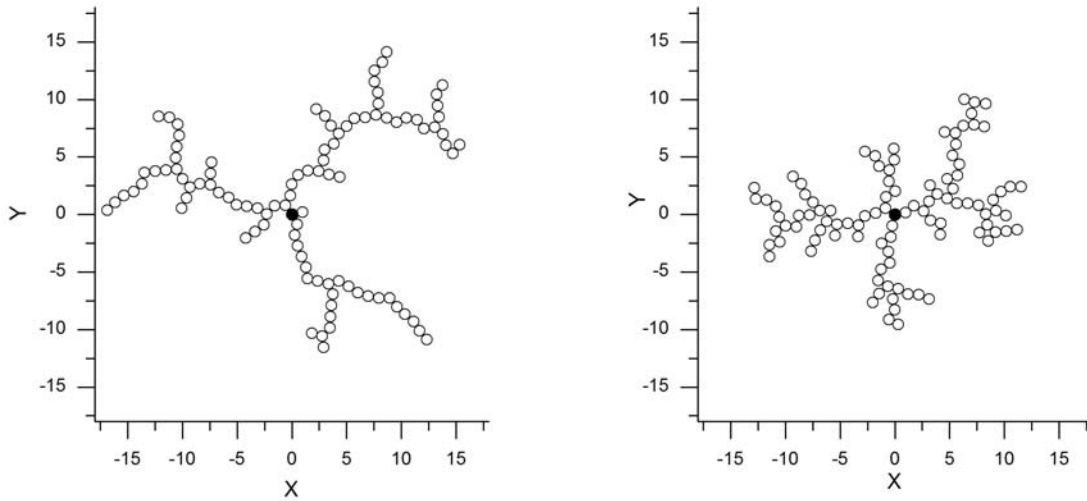


РИС. 3. Кластеры, полученные в результате моделирования при одинаковой температуре $T=2^{-10}$, но различной величине дипольного момента частиц а) $p = 2^{-2}$; б) $p = 2^{-10}$. Уменьшение величины дипольного момента приводит к росту ветвистости кластера и уменьшению его размера. Затравочная частица имеет координаты (0; 0) и выделена темным цветом

Максимальное значение функции $f(\alpha_0) = D_0$. Фактически, величина $f(\alpha(q))$ равна фрактальной размерности некоего однородного фрактального подмножества из исходного множества, которое дает основной вклад в меру при заданной величине q .

Значения размерности D_0 , полученные из спектров, хорошо согласуются с теми, которые получены с помощью соотношения (3). Небольшое отклонение, вероятно, связано с тем, что анализировались одиночные, а не система связанных кластеров (рис. 4). После параметризации соотношения (3) анализ полученных зависимостей дал следующие выражения $n(g) = A_1 g^\lambda$, $r(g) = B_0 + B_1 g$. Для фрактального самоподобия характерно очень быстрое изменение размеров объекта при росте величины его поколения. В свою очередь, для квазифракталов свойственно гораздо более медленный (степенной) рост размеров объекта с ростом номера его поколения. Мы полагаем, что второй сценарий более правдоподобен для самоподобных кластеров. На примере проанализированных в работе кластеров мы видим, что в модифицированной модели Виттена—Сандера получаются кластеры, которые могут быть интерпретированы и как фракталы и как квазифракталы, однако, во втором случае информации о внешних условиях роста удастся получить больше.

Для всех приведенных кластеров зависимость $R(g_{\max})$ линейная, следовательно, возможен обратный переход к соотношению (3). В этом случае должно быть совпадение между показателем степени зависимости $N(g_{\max})$ и фрактальной размерностью, которое в пределах погрешности, действительно имеет место. Изменение подгоночных параметров при изменении температуры системы и дипольного момента свободных частиц приведено на рис. 5. Показатель степени в выражении для $n(g)$ уменьшается с ростом дипольного момента, что обусловлено увеличением градиента энергии взаимодействия свободной частицы и кластера. Действительно, при увеличении дипольного момента свободной частицы растет сила взаимодействия частицы с кластером. Это приводит к уменьшению вероятности движения частиц от кластера, их траектории становятся менее извилистыми.

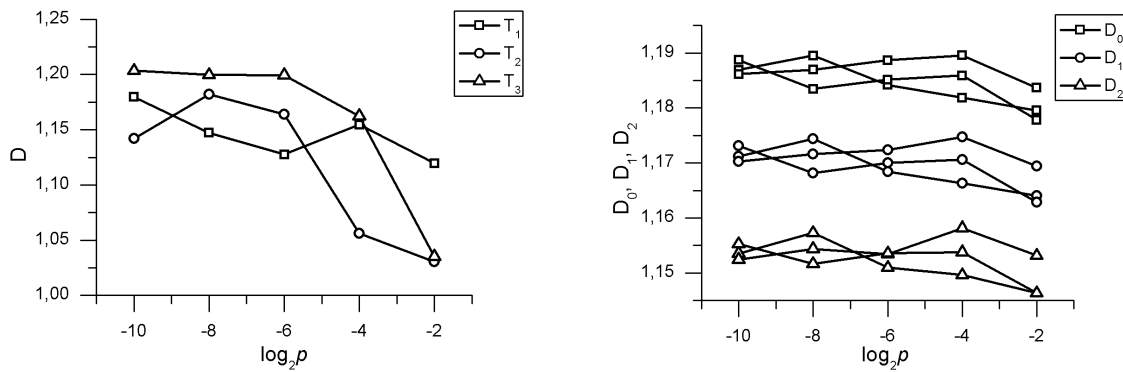


РИС. 4. На рисунке приведены значения размерностей кластеров, полученные с помощью соотношения «число частиц-радиус» (слева) и из спектров фрактальной размерности (справа). Тенденция изменения фрактальной размерности при изменении дипольного момента свободных частиц нечеткая из-за погрешности определения самой размерности, поэтому ничего конкретного о том, что происходит в системе сказать нельзя

Частицам легче присоединиться к периферии, чем проникнуть вглубь кластера. Это приводит к уменьшению количества частиц, присоединяемых к конкретной выбранной частице кластера.

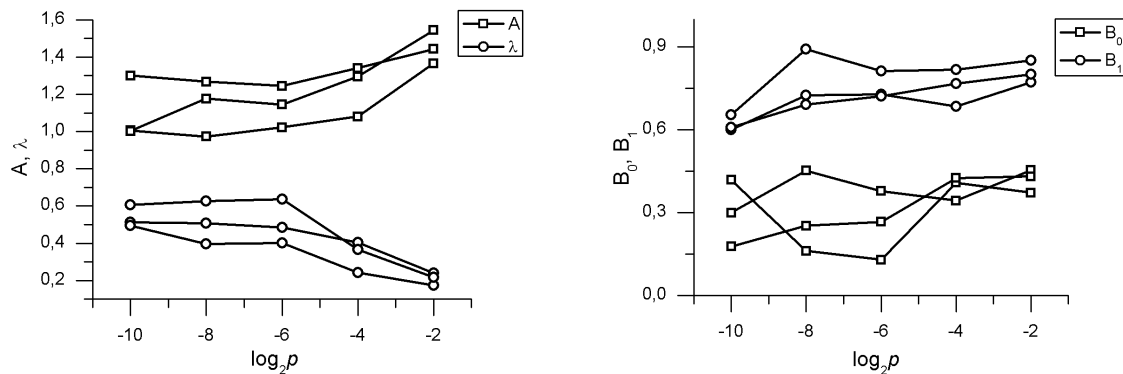


РИС. 5. Динамика изменения подгоночных параметров для выражений, полученных в результате параметризации соотношения (1). В результате получились следующие выражения $n(g) = A_1 g^\lambda$ $r(g) = B_0 + B_1 g$. а) показатель степени λ и коэффициент при степенной функции A , б) коэффициент B_1 и свободный член B_0 . Кривые даны для трех температур. По оси Ох отложен логарифм по основанию 2 обезразмеренного дипольного момента свободных частиц

Размерности, полученные двумя различными методами: с помощью соотношения «число частиц — радиус» и спектра фрактальных размерностей близки друг к другу (относительное отклонение составляет около 10 %). Динамика изменения в обоих случаях довольно слабая, поэтому, глядя на эти кривые, нельзя точно сказать, что происходит в исследуемой системе.

5. Заключение

Основные выводы, которые можно сделать по результатам работы:

1. Предложенный метод параметризации хотя и является произвольным, однако выбор оказался оправданным. Представление кластера в виде квазифрактального объекта позволило явственно представить влияние внешних условий роста на геометрию полученного кластера.

2. Новое представление оказалось более чувствительным к изменениям внешних условий роста кластеров. По динамике изменения фрактальной размерности сложно сказать что-то определенное об изменениях в системе, напротив, наше представление четко указывает на изменения и их характер.

Автор надеется, что в ближайшем будущем ему удастся применить предложенный метод для большего числа фрактальных кластеров различной природы и более четко установить преимущества и слабые стороны метода по отношению к существующим подходам.

Благодарности

Автор выражает благодарность профессору Р.Р. Нигматуллину за обсуждение результатов и критические замечания. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки Российской Федерации в рамках гранта №2.1.1/2474.

Литература

- [1] Мандельброт Б.Б. Фрактальная геометрия природы. — М.: Институт компьютерных исследований, 2002. — 656 с.
- [2] Потапов А.А. Фракталы в радиофизике и радиолокации. Топология выборки. — М.: Университетская книга, 2005. — 847 с.
- [3] Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. — М.: Наука, 1991. — 136 с.
- [4] Федер Е. Фракталы. — М.: Мир, 1991. — 254 с.
- [5] Nigmatullin R.R., Alekhin A.P. Realization of the Riemann-Liouville integral on new self-similar objects// In Books of abstracts "Fifth EUROMECH Nonlinear Dynamics Conference", Eindhoven University of Technology, Netherlands, 2005. — P. 175-176.
- [6] Nigmatullin R.R., Alekhin A.P. Quasi-Fractals: new possibilities in description of disordered media // Advances in Fractional Calculus. — 2007. — P. 377-388.
- [7] Witten T.A. Sander L.M. Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon // Phys. Rev. Lett. — 1981. — V.47. — P. 1400-1403.
- [8] Nigmatullin R.R., Le Mehaute A. Is there a geometrical/physical meaning of the fractional integral with complex exponent? // J. Non-Cryst. Sol. — 2005. — V.351. — P. 2888-2899.
- [9] Божокин С.В. Паршин Д.А. Фракталы и мультифракталы. — Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. — 128 с.

ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ ВНУТРИ МИКРОКАНАЛОВ РАЗЛИЧНОЙ ФОРМЫ

В. М. Анискин¹, К. В. Адаменко², А. А. Маслов¹

¹Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН,
Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
aniskin@itam.nsc.ru, maslov@itam.nsc.ru

В статье представлены экспериментальные результаты по определению коэффициента гидравлического сопротивления двух микроканалов круглого сечения: прямолинейного и криволинейного. Внутренний диаметр микроканалов составлял 68,9 и 70,3 мкм соответственно. Число Рейнольдса менялось в диапазоне от 320 до 3215. Измерения давления выполнялись одновременно в 16 точках для прямолинейного микроканала и 12 точках в случае криволинейного микроканала. Коэффициент гидравлического сопротивления для прямолинейного микроканала находится в хорошем согласовании с теоретическим значением для гладких круглых труб. Для криволинейного микроканала коэффициент гидравлического сопротивления криволинейной части оказался меньше справочного значения для плавно изогнутых труб. Число Рейнольдса ламинарно-турбулентного перехода в прямолинейном микроканале составляло 2300-2600. В криволинейном микроканале перехода зафиксировано не было. Определена длина области развивающегося течения и вычислены коэффициенты сопротивления входных участков.

Ключевые слова: микротечения, гидравлический коэффициент сопротивления, криволинейные и изогнутые микроканалы.

1. Введение

Получающие все большее распространение микро- и нанотехнологии диктуют необходимость миниатюризации жидкостных систем. Применение микрожидкостных систем для охлаждения микроэлектронных компонентов является привлекательным и перспективным в силу их большой эффективности. Наряду с системами охлаждения микрожидкостные системы находят применение в медико-биологических приложениях. Для оптимизации дизайна микрожидкостных систем необходимо ясное понимание механизмов переноса жидкости как при ламинарном, так и при турбулентном течении жидкости.

За последние 15-20 лет много исследовательских групп представляли свои результаты по падению давления и коэффициенту гидравлического сопротивления для ламинарного и турбулентного течения жидкости в микроканалах.

Для вычисления коэффициента гидравлического сопротивления обычно применяют два способа. Первый заключается в измерении давления в коллекторах на входе и на выходе микроканала. Измеряемое таким образом давление является суммой потерь давления в различных частях микроканала. Для учета влияния концевых эффектов, под которыми подразумевается падение давления на входе и выходе микроканала, а так же в области развивающегося течения, часто используются справочные значения коэффициентов местного сопротивления [1-5]. Для исключения влияния концевых эффектов применяется метод двух каналов [6-8].

Вторым способом вычисления коэффициента гидравлического сопротивления является измерение давления непосредственно в области развитого течения [9-13]. Измерения

давления внутри микроканалов затруднены вследствие малых размеров каналов и сложности технологии их изготовления.

Что касается течения жидкости в искривленных микроканалах, то потребность в такого рода исследованиях очень высока для разработки пассивных микромиксеров. Однако экспериментальных работ по определению коэффициента сопротивления искривленных участков микроканалов практически нет.

В работе [14] авторы изучали течение жидкости в искривленном микроканале прямоугольного сечения гидравлическим диаметром 167-182 мкм в диапазоне чисел Рейнольдса от 70 до 2000. Вычисленное значение коэффициента гидравлического сопротивления сравнивалось с эмпирической формулой, приведенной в справочнике по гидравлическим сопротивлениям [15]. Авторы указывают на неприменимость справочной формулы для течения жидкости в искривленных микроканалах.

Целью настоящей работы являлась разработка технологии изготовления микроканалов прямолинейной и искривленной формы с возможностью внутреннего измерения давления по длине канала, а так же вычисление на основе полученного распределения давления коэффициентов гидравлического сопротивления прямолинейного и криволинейного микроканалов, определение длины области развивающегося участка.

2. Микроканалы

Для изготовления микроканалов была разработана технология «предварительного изготовления». Суть технологии заключается в том, что на первом этапе из твердого материала выполняется вся необходимая форма экспериментального стенда: микроканал и отводы от микроканала. Затем предварительно изготовленная форма заливается жидким полимерным составом, после полимеризации которого форма удаляется. В результате получается полимер с микроканалом внутри.

Особое внимание при изготовлении микроканалов было уделено созданию одинаковой геометрии на входе и выходе микроканалов. Одинаковая геометрия на концах микроканалов давала возможность объединять полученные данные по распределению давления при прокачке жидкости с одной и с другой стороны микроканала, повышая, таким образом, информативность данных.

На основе разработанной технологии были изготовлены два стенда: один с прямолинейным, другой с криволинейным микроканалами. Фотографии и схемы каналов представлены на Рис. 1. Криволинейный микроканал представлял собой канал U-образной формы с радиусом закругления 1 мм. Длина криволинейного канала составляла 10,7 мм, прямолинейного 11,33 мм. На фотографиях отчетливо видны отводы для внутреннего измерения давления.

Диаметр микроканалов определялся по электронной фотографии сечения микроканала (Рис. 2,а). Для прямолинейного микроканала диаметр составлял $68,9 \pm 0,56$ мкм, для криволинейного – $70,3 \pm 2,3$ мкм.

На Рис. 2,б приведена электронная фотография продольного сечения микроканала, на которой отчетливо видны отверстия для измерения давления (1 и 2). По длине каналов было сделано по 16 отверстий для измерения статического давления. Отверстия имели неправильную овальную форму, и их размер составлял примерно 5×10 микрон. К сожалению, при изготовлении криволинейного микроканала не все точки для измерения давления оказались функциональными и рабочими оказались только 12 отверстий.

Шероховатость поверхности микроканала определялась с помощью трехмерного анализатора структуры поверхности ZYGO NEWVIEW 6300. Значение шероховатости составляло порядка 10-20 нанометров, что позволяет считать микроканал абсолютно гладким.

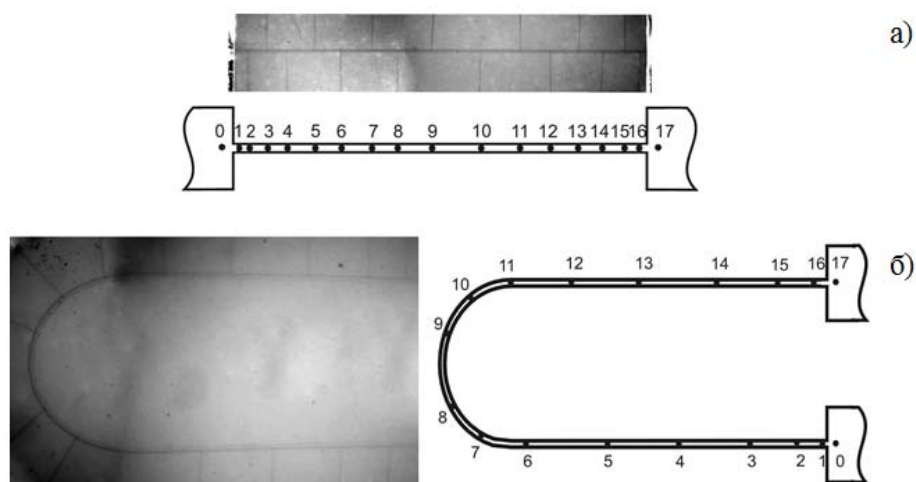


Рис. 1. Прямолинейный (а) и U-образный (б) микроканалы

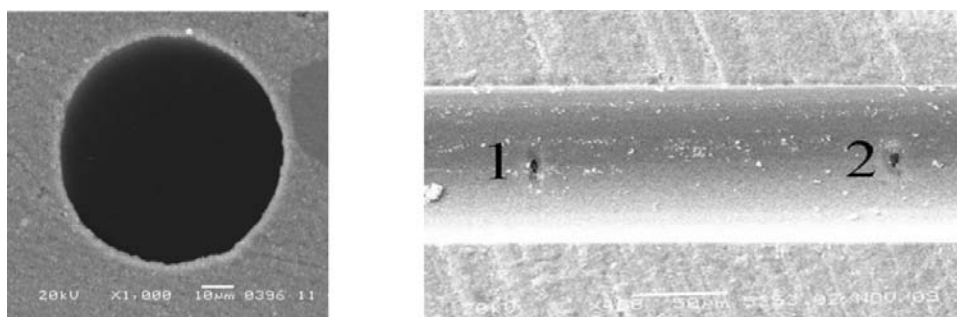


Рис. 2. Поперечное (а) и продольное (б) сечения микроканала

В экспериментах подача жидкости осуществлялась как с одной стороны микроканала (прямой ход), так и с другой (обратный ход). Это давало возможность при одинаковом расходе жидкости объединять полученные значения давления. Т.е. при 16 точках измерения возможно получить 32 точки значений давления по длине микроканала. Такой подход обеспечивает достоверность полученных данных и увеличивает их информативность, что особенно важно для определения длины области развивающегося течения. Положение точек для измерения давления вдоль микроканала было выбрано с тем расчетом, что бы при прямом и обратном ходе они не совпадали. Координаты точек для микроканалов при прямом и обратном направлении течения приведены в таблице 1.

3. Определение коэффициента гидравлического сопротивления микроканала

Основными характеристиками течения жидкости в микроканале являются расход жидкости и перепад давления на микроканале. Полный перепад давления на всей длине микроканала складывается из падений давления на различных участках микроканала. На входе в микроканал и на выходе из микроканала происходит падение давления, связанное с резким изменением площадей (коллектор – микроканал – коллектор) по ходу течения жидкости. В области развивающегося течения происходит изменение давления вследствие установления профиля течения жидкости от равномерно распределенного на входе до некоторого развитого, неизменного в дальнейшем, профиля течения.

№ точки	Прямолинейный канал		Криволинейный канал	
	прям	обр ход	прям	обр ход
0	0	0	0	0
1	0,08	0,17	0,10	0,30
2	0,39	0,58	0,47	0,75
3	0,90	1,19	1,06	1,46
4	1,44	1,87	1,87	2,42
5	2,21	2,63	2,75	3,22
6	2,93	3,47	3,68	3,91
7	3,78	4,54	4,22	4,46
8	4,49	5,90	4,73	4,99
9	5,44	6,85	5,69	5,94
10	6,79	7,56	6,22	6,46
11	7,87	8,40	6,76	7,00
12	8,70	9,13	7,45	7,93
13	9,47	9,89	8,26	8,81
14	10,15	10,44	9,21	9,62
15	10,75	10,94	9,92	10,20
16	11,16	11,25	10,37	10,58
17	11,33	11,33	10,7	10,7

ТАБЛИЦА 1

В области развитого течения падение давления происходит только за счет вязкого трения. Падение давления в этой области определяется как:

$$\Delta P = \frac{f \rho V^2 L}{2D}$$

где D – диаметр канала, V – средняя скорость жидкости в канале, L – длина канала, f – коэффициент пропорциональности между падением давления в микроканале и скоростным напором. f зависит от формы сечения микроканала, шероховатости и числа Рейнольдса. f называют коэффициентом гидравлического сопротивления или коэффициентом Дарси. Таким образом, для определения коэффициента гидравлического сопротивления необходимо знать падение давления в области развитого течения. Коэффициент гидравлического сопротивления вычисляется по формуле:

$$f = \frac{\pi D^4 \Delta P_{ij}}{2 Re Q \mu \Delta L_{ij}} \quad (1)$$

где D – диаметр микроканала, ΔP_{ij} – разница давлений между точками измерения давления, Re – число Рейнольдса, вычисленное по средней скорости жидкости и диаметру микроканала, μ – коэффициент динамической вязкости жидкости, Q – объемный расход жидкости, ΔL_{ij} – расстояние между точками измерения давления.

В случае криволинейного канала, в котором присутствует вихревое движение на большом участке длины канала, проводилось сравнение коэффициента сопротивления криволинейного участка микроканала со справочными эмпирическими данными для плавно изогнутых труб [15], для которых относительный радиус кривизны $\frac{R_0}{D} \geq 1,5$, где R_0 – радиус закругления канала, который в нашем случае составлял 1 мм.

Из [15] следует, что для реализованных в настоящей работе чисел Рейнольдса коэффициент сопротивления для плавно изогнутых труб $f_{справ}$ определяется по формуле:

$$f_{справ} = \frac{20}{Re^{0,65}} \left(\frac{D}{2R_0} \right)^{0,175},$$

Экспериментальное значение коэффициента сопротивления закругленного участка определялось по формуле (1), где $i=6, j=11$.

Сопротивление входных участков микроканалов определялось при прямом ходе жидкости по перепаду давления на входе микроканала между точками 0 и 1 по формуле:

$$f_{2E} = \frac{2\Delta P_{01}}{\rho V^2}$$

4. Эксперимент и оценка погрешностей

В качестве рабочей жидкости использовалась дистиллированная деионизованная вода. Жидкость была обезгажена пропусканием через нее гелия. Небольшое, но постоянное количество гелия пропусклось через воду в течение всего эксперимента.

На Рис. 3 показана схема эксперимента. Жидкость (2) направляется жидкостным насосом (4) через фильтр (3) в микроканал (6), находящийся на экспериментальном стенде. В ходе эксперимента измеряются давления и температура в коллекторах на входе в канал и на выходе из канала, а также давление по длине микроканала. С помощью весов (5) обеспечивается контроль за расходом жидкости.

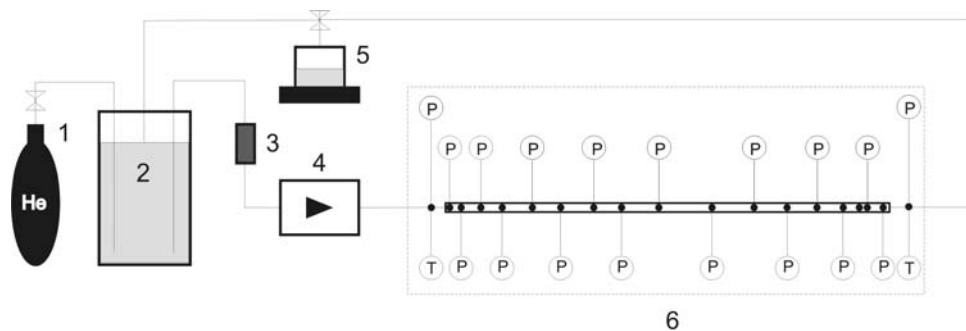


Рис. 3. Схема эксперимента

Термопары для измерения температуры жидкости были размещены внутри коллектора вблизи входа и выхода микроканала. Термопары Т-типа были изготовлены из проводов диаметром около 20 мкм.

Для измерения давления использовались датчики давления Honeywell (250 и 100 psi) и 2 датчика Druck (250 bar). При расходе жидкости 5 мл/мин и меньше датчики Druck (250 bar) присоединялись к 0-й и 1-й точкам измерения. Ко всем остальным точкам подсоединялись датчики Honeywell (250 и 100 psi). При расходе жидкости более 5 мл/мин, где давление на входе достаточно велико и превышало пределы измерения датчиков Honeywell, использовался самодельный коммутатор на 10 каналов. Один датчик Druck (250 bar) измерял давление на входе в микроканал (точка 0), а другой, через коммутатор, измерял давление в точках 1-10. К оставшимся точкам для измерения давления подключались датчики Honeywell. Перед подключением коммутатора и всех датчиков все соединительные трубки заполнялись дистиллированной водой. Это было сделано с целью исключить присутствие пузырьков воздуха и максимально уменьшить время отклика датчиков при изменении режима течения и переключении коммутатора.

Для того чтобы проанализировать влияние экспериментальных параметров на коэффициент сопротивления, применялась стандартная процедура оценки погрешностей.

Коэффициент сопротивления определялся по формуле Дарси (1). Переписывая эту формулу в измеряемых величинах, получим:

$$f = \frac{\pi^2 \Delta P_{ij} D^5}{8 \rho Q^2 L_{ij}}.$$

Относительная погрешность коэффициента гидравлического сопротивления e_f/f в зависимости от погрешности независимых переменных определяется как:

$$\frac{e_f}{f} = \sqrt{\left(\frac{1}{\Delta P} e_{\Delta P}\right)^2 + \left(\frac{5}{D} e_D\right)^2 + \left(\frac{2}{Q} e_Q\right)^2 + \left(\frac{1}{\rho} e_\rho\right)^2 + \left(\frac{1}{L} e_L\right)^2}$$

Точность определения диаметра составляла для прямолинейного микроканала 1% и 3% для криволинейного. Точность определения расхода при малых числах Рейнольдса составляла 4%, при больших – 2%. Длина канала измерялась с точностью ± 50 мкм. Паспортные данные для точности датчиков давления – 0,25%. Максимальную погрешность в определении коэффициента гидравлического сопротивления может вносить ошибка определения диаметра микроканала. Именно по этой причине диаметр канала определяется по электронной фотографии. Таким образом, погрешность измерения коэффициента сопротивления составляла от 8% до 15%.

5. Результаты

По экспериментальным данным было построено распределение давления жидкости в микроканале по нормированной длине канала как для прямолинейного, так и для криволинейного микроканалов (Рис. 4). Для иллюстративности приведены данные по распределению давления только для шести из 19 реализованных в эксперименте чисел Рейнольдса. На графиках закрашенными символами показаны экспериментальные значения в случае прямого хода, а полыми символами – обратного хода.

Для прямолинейного микроканала (рис. 4,а), в диапазоне чисел Рейнольдса 320–1900 и 2600–3215 данные по распределению давления при прямом и обратном ходе хорошо совпадают. Однако, в диапазоне чисел Рейнольдса 1900–2600 данные существенно различаются. По данным распределения давления был построен график зависимости коэффициента гидравлического сопротивления микроканала от числа Рейнольдса (Рис. 5,а), анализ которого показал, что, как и в случае макроканалов, существуют две области устойчивого течения: ламинарного в диапазоне чисел Рейнольдса 320–1900 и турбулентного в диапазоне чисел Рейнольдса 2600–3215. При числах Рейнольдса 1900–2600 реализуется переходной режим течения.

Для криволинейного микроканала (рис. 4,б) распределение давления носит нелинейный характер. Как показывает расчет [16], на искривленном участке образуется пара противовращающихся вихрей. Эти вихри, называемые вихрями Дина, приводят к нелинейному распределению давления, а также к устойчивости течения.

На рис. 5,а показано значение гидравлического сопротивления для прямолинейного канала при прямом и обратном ходе. Сопротивление определялось в области развитого течения между точками 10 и 15. Видно, что ламинарно-турбулентный переход осуществляется по-разному. В одном случае происходит резкий переход при числе Рейнольдса равном 2600. В другом случае переход происходит более гладко. Число Рейнольдса перехода в этом случае составляет 2300. Различное значение числа Рейнольдса перехода в одном и том же канале, но при разных направлениях потока, по-видимому, связано с различной шероховатостью входных кромок микроканала. У микроканалов соотношение длины окружности и площади входного отверстия существенно больше, чем для макроканалов. Поэтому влияние микрошероховатостей передней кромки микроканалов становится значительным.

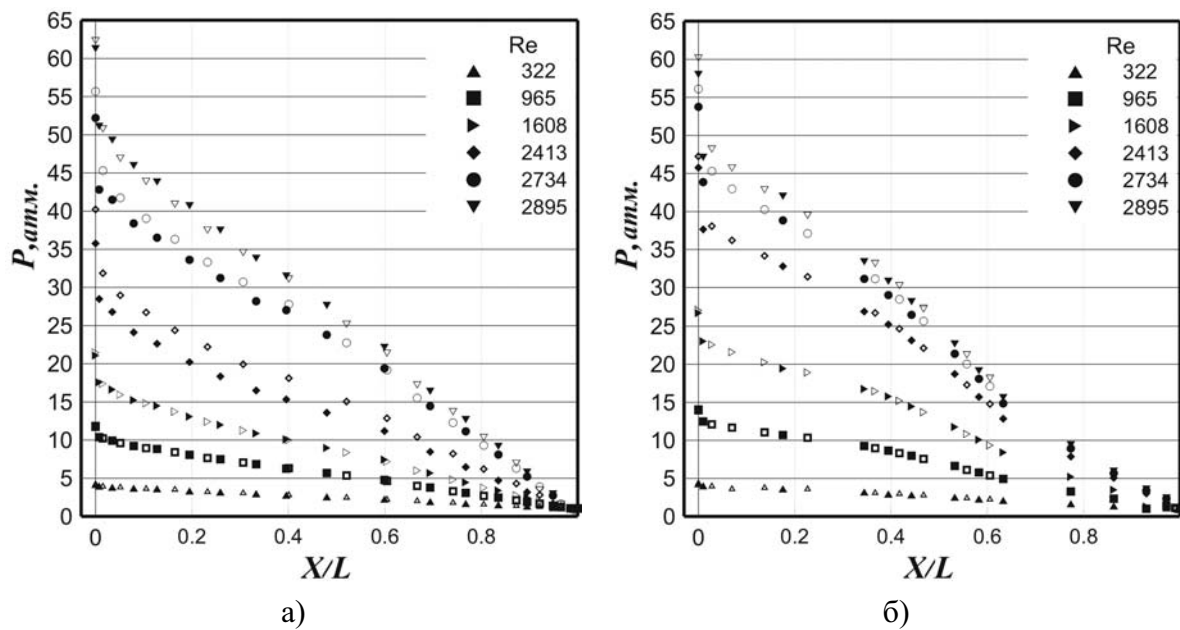


РИС. 4. Распределение давления жидкости по нормированной длине микроканалов: прямолинейного (а) и криволинейного (б)

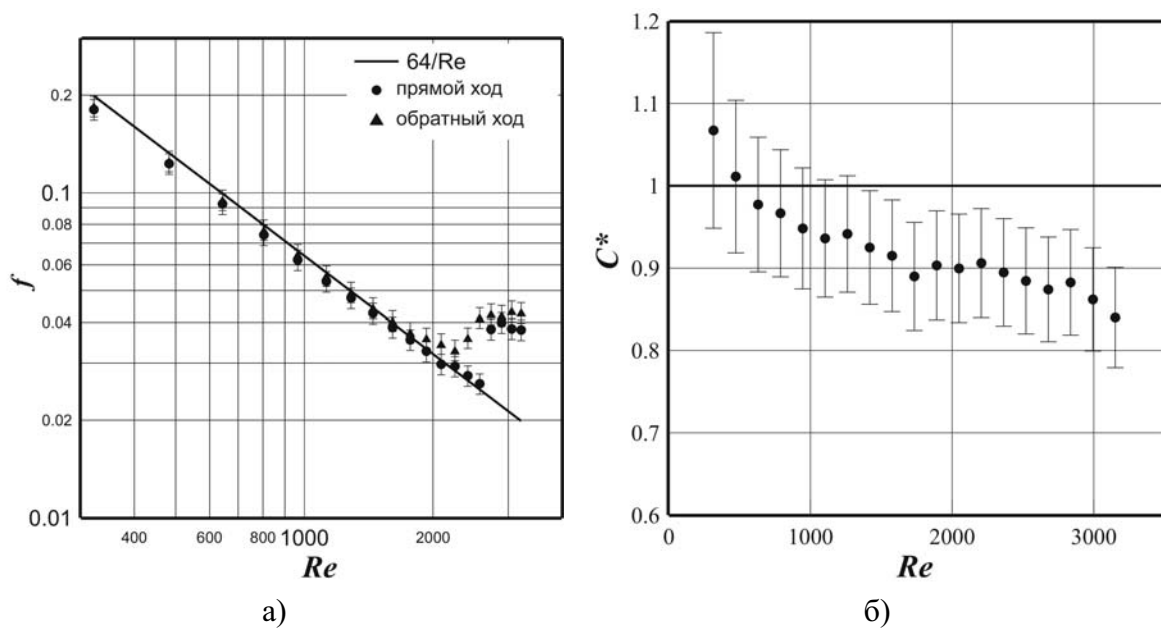


РИС. 5. Зависимость f от Re для прямолинейного канала (а), и C^* от Re для криволинейного (б)

На Рис. 5,б приведена зависимость C^* от Re для криволинейного участка U-образного микроканала, здесь

$$C^* = \frac{(f_{6-11} Re)_{\text{экс}}}{f_{\text{справ}} Re}$$

Видно, что экспериментально определенное значение коэффициента гидравлического сопротивления меньше справочного значения для участков плавно изогнутых труб для $Re > 1500$.

В начальной части каналов происходит изменение профиля скорости от равномерно распределенного на входе до параболического профиля в области установившегося течения. Область изменения профиля скорости называется областью развивающегося течения. Длина этой области определяется как длина канала, на которой скорость на оси канала составляет 99% от скорости на оси развитого течения. Длина области развивающегося течения зависит от числа Рейнольдса и диаметра канала. Для макроканалов безразмерная длина области развивающегося течения $X^* = L_{\text{раз}} / (ReD) = 0,03$ [15,17]. По другим источникам $X^* = 0,05$ [18]. Поскольку измерений скорости в наших экспериментах не проводилось, то длина области развивающегося течения определялась по распределению давления.

Длина области развивающегося течения определялась для прямолинейного микроканала в диапазоне чисел Рейнольдса от 321 до 1125. Для определения участка развивающегося течения экспериментальные значения распределения давления (Рис. 4,а) аппроксимировались полиномом 4-й степени. Затем экспериментальные точки в области развитого течения, где падение давления линейно, аппроксимировались прямой линией. Координата точки пересечения аппроксимационных линий принималась за длину области развивающегося течения. Данные приведены на рис. 6.

Видно, что безразмерная длина области развивающегося течения лежит в диапазоне от 0,04 до 0,06, что больше чем указано в [15,17], но согласуется с [18].

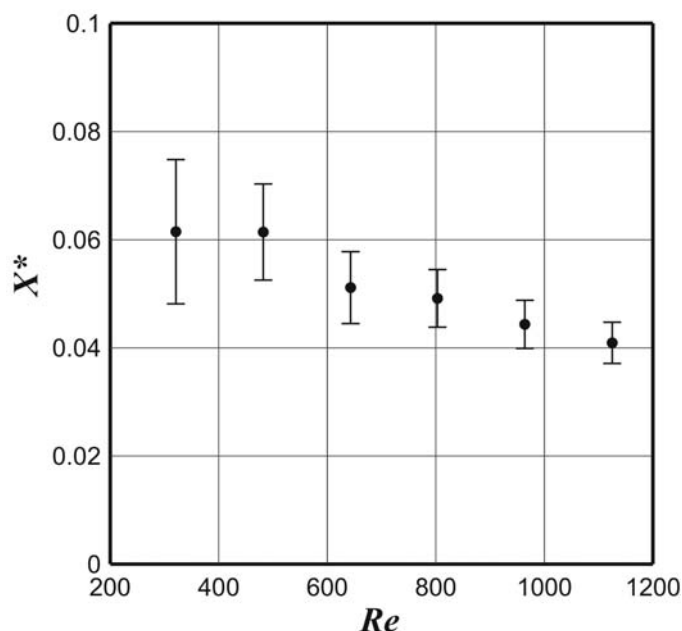


РИС. 6. Безразмерная длина области развивающегося течения

На рис. 7 показаны результаты вычисления коэффициентов сопротивления входных участков для прямолинейного и криволинейного микроканалов. Для сравнения на графике

приведены справочные значения [15] для макроканалов для экспериментальных чисел Re и соответствующей геометрии входа. Видно, что экспериментальные значения в 2-4 раза превышают справочные значения для макроканалов. Различие в значениях коэффициентов сопротивления входных участков, по-видимому, связано с шероховатостью входных кромок микроканалов.

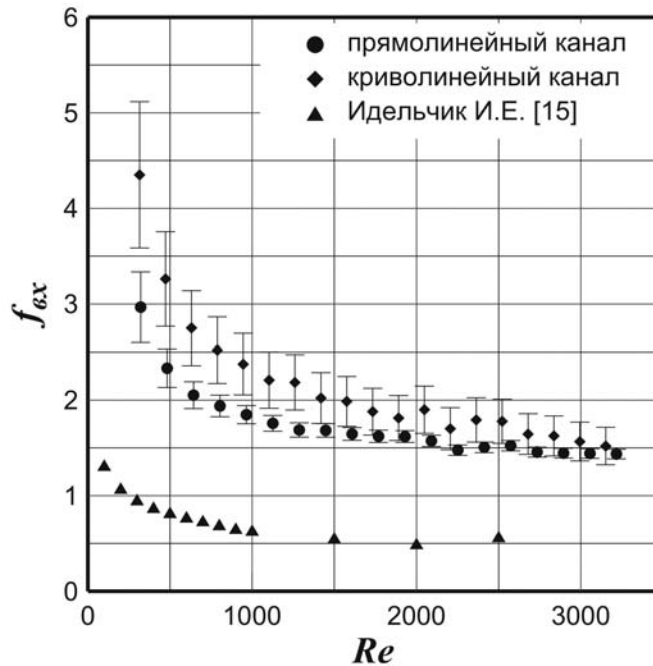


Рис. 7. Коэффициенты сопротивления входных участков

Изменения температуры жидкости при протекании жидкости через микроканалы зафиксировано не было.

6. Выводы

Разработана технология и изготовлены микроканалы с отверстиями в стенках для измерения давления.

Определено распределение давления жидкости вдоль прямолинейного и криволинейного каналов. Показано, что для прямолинейного микроканала распределение давления в области развитого течения для всех экспериментальных чисел Рейнольдса носит линейный характер, и коэффициент гидравлического сопротивления находится в соответствии с теоретическим значением для круглых каналов. Ламинарно-турбулентный переход в прямолинейном микроканале при прямом и обратном ходе осуществлялся по разному. Число Рейнольдса перехода составляло 2300-2600.

Для криволинейного микроканала распределение давления вдоль канала нелинейно, что обусловлено образованием вихрей Дина. Коэффициент сопротивления криволинейного участка U-образного микроканала оказался несколько меньше справочного значения.

Безразмерная длина области развивающегося течения лежит в диапазоне от 0,04 до 0,06, что больше чем указано в [15,17], но согласуется с [18].

Значения коэффициентов сопротивления входных участков микроканалов в 2-4 раза превышает справочные значения [15].

Благодарности

Работа выполнена при поддержке СО РАН (интеграционный проект СО РАН № 110)

Литература

- [1] Weilin Q., Mala Gh. M., Dongqing L. Pressure-driven water flows in trapezoidal silicon microchannels // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. — 2000. — 43(3). — 353–364.
- [2] Chen Y.T., Kang S.W., Tuh W.-C., Hsiao T.-H. Experimental Investigation of Fluid Flow and Heat Transfer in Microchannels // *Tamkang Journal of Science and Engineering*. — 2004. — 7(1). — P. 11–16.
- [3] Hsieh S.-S., Lin Ch.-Y., Huang Ch.-F., Tsai H.-H. Liquid flow in a microchannel // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. — 2004. — 14(4). — 436–445.
- [4] Judy J., Maynes D., Webb B.W. Characterization of frictional pressure drop for liquid flows through microchannels // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. — 2002. — 45(17). — P. 3477–3489.
- [5] Li Z., He Y.-L., Tang G.-H., Tao W.-Q. Experimental and numerical studies of liquid flow and heat transfer in microtubes // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. — 2007. — 50(17–18). — 3447–3460.
- [6] Mala Gh.M., Li D. Flow characteristics of water in microtubes // *International Journal of Heat and Fluid Flow*. — 1999. — 20(2). — P. 142–148.
- [7] Celata G.P., Cumo M., McPhail S., Zummo G. Characterization of fluid dynamic behaviour and channel wall effects in microtube // *International Journal of Heat and Fluid Flow*. — 2006. — 27(1). — P. 135–143.
- [8] Celata G.P., Morini G.L., Marconi V., McPhail S.J., Zummo G. Using viscous heating to determine the friction factor in microchannels — An experimental validation // *Experimental Thermal and Fluid Science*. — 2006. — 30(8). — P. 725–731.
- [9] Kandlikar S.G., Joshi S., Tian S. Effect of Surface Roughness on Heat Transfer and Fluid Flow Characteristics at Low Reynolds Numbers in Small Diameter Tubes // *Heat Transfer Engineering*. — 2003. — 24(3). — P. 4–16.
- [10] Kohl M.J., Abdel-Khalik S.I., Jeter S.M., Sadowski D.L. An experimental investigation of microchannel flow with internal pressure measurements // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. — 2005. — 48(8). — P. 1518–1533.
- [11] Costaschuk D., Elsnab J., Petersen S., Klewicki J.C., Ameel T. Axial static pressure measurements of water flow in a rectangular microchannel // *Experiments in fluids*. — 2007. — 43(6). — P. 907–916.
- [12] Dutkowski K. Experimental investigations of Poiseuille number laminar flow of water and air in minichannels // *International Journal of Heat and Mass Transfer Volume*. — 2008. — 51(25–26). — P. 5983–5990.
- [13] Baviere R., Ayela F. Micromachined strain gauges for the determination of liquid flow friction coefficients in microchannels // *Measurement Science and Technology*. — 2004. — 15. — P. 377–383.
- [14] Yang W., Zhang J., Cheng H. The study of flow characteristics of curved microchannel // *Applied Thermal Engineering*. — 2005. — 25(13). — P. 1894–1907.
- [15] Идельчик И.Е., *Справочник по гидравлическим сопротивлениям*. — Москва: Машиностроение, 1992. — 672 с.
- [16] Aniskin V., Maslov A., Adamenko K. Internal pressure measurements in a straight and curved microchannel // *Proceedings of the 2nd European Conference on Microfluidics (Microfluidics 2010)*, placeCityToulouse, December, 8–10, 2010.
- [17] Прандтль Л. *Гидроаэромеханика*. — Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2000. — 576 с.
- [18] Steinke M. E., Kandlikar S. G. Single-phase liquid friction factors in microchannels // *International Journal of Thermal Sciences*. — 2006. — 45(4). — P. 1073–1083.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОНДА АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА С ПОЛИМЕРНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ С УЧЕТОМ СИЛ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА И ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

О. К. Гаришин

Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Россия

gar@icmm.ru

PACS 46.25.Cc, 07.79.Lh

В работе представлены результаты компьютерного моделирования контактного режима работы зонда атомно-силового микроскопа (АСМ) при взаимодействии с поверхностью нелинейно-упругого полимерного материала. В процессе моделирования учитывались не только силы механической реакции на вдавливание зонда в полимер, но и такие существенные для наноуровня факторы как силы поверхностного натяжения, связанные с искривлением поверхности образца, и межмолекулярное взаимодействие ван-дер-Ваальса. Для определения силы нелинейно-упругой реакции численно решена соответствующая контактная краевая задача. Проведено сравнение полученных для нелинейного случая результатов с классическим решением задачи Герца для линейно упругой среды. Для межмолекулярных и поверхностных сил построены аналитические зависимости, связывающие силу взаимодействия с геометрией зонда и расстоянием между его вершиной и поверхностью образца.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, полимеры с нелинейно-упругими свойствами, силы Ван-дер-Ваальса, силы поверхностного натяжения.

1. Введение

Ключевое преимущество атомно-силовой микроскопии перед другими экспериментальными методами изучения внутреннего строения материалов состоит в том, что она позволяет исследовать не только морфологию структуры, но и ее механические свойства на сверхмалых масштабах измерения [1–6]. Это тот случай, когда среду еще можно считать континуумом, но уже надо учитывать эффекты, связанные с молекулярными особенностями строения вещества. Научившись эффективно управлять процессами и явлениями на этом уровне можно целенаправленно создавать новые наноструктурированные материалы с улучшенными потребительскими качествами. В этом, собственно, и состоит основополагающая задача нанотехнологий в материаловедении.

На сегодняшний день АСМ успешно используют при измерении упругого модуля [7, 8], параметров упрочнения [9], ползучести [10] и т.д. на уровне наноструктуры. С ее помощью можно непосредственно наблюдать такие микропроцессы как появление дислокаций, возникновение сдвиговой неустойчивости, фазовые переходы и многие другие явления, недоступные для ранее известных технологий [11].

Работа современного атомно-силового микроскопа возможна в одном из трех основных режимов: бесконтактном, контактном и полуконтактном. Бесконтактная атомно-силовая микроскопия основана на использовании вибрационной методики и применяется только для измерения топографии поверхности. В контактном режиме острие зонда находится в непосредственном соприкосновении с поверхностью, при этом силы притяжения и отталкивания со стороны образца уравниваются силой упругости консоли (кантилевера). В полуконтактном режиме (прерывисто-контактная атомно-силовая микроскопия) острие зонда АСМ совершает колебания по заданному закону и слегка стучит по поверхности образца. Последние два режима представляют наибольший интерес для материаловедов, так как именно они позволяют получать данные не только о рельефе поверхности, но и об ее механических свойствах.

Особенно хорошие перспективы открываются для исследования относительно «мягких» (по сравнению с зондом АСМ) материалов. Речь идет о применении АСМ в медицине, биологии, материаловедении полимеров. В этом случае зонд АСМ может глубоко внедряться в исследуемый материал, что позволяет получать более полную информацию о механических свойствах образца (упругость, вязкость пластичность, повреждаемость и т.д.).

Одна из самых важных проблем, стоящих на этом пути, заключается в том, что получаемые с помощью АСМ требуют дальнейшей теоретической расшифровки с привлечением различных физических и механических моделей. Построение таких моделей является фундаментальной задачей, решение которой, несмотря на многочисленные научные публикации последних лет, не теряет своей актуальности. Существуют два основных подхода к ее решению.

Во-первых, это «атомарные» модели, когда исследуемый материал представляется в виде молекулярной решетки, которая деформируется под воздействием индентора [12, 13]. К недостаткам таких моделей можно отнести большие объемы требуемых вычислений, а также значительные трудности с моделированием поведения сложных сред (упругопластических, вязкоупругих и т.д.).

Второй подход (с теми или иными ограничениями и допущениями) использует гипотезу континуума, что позволяет решать задачу классическими методами механики сплошных сред [14–17]. Опыт показывает, что на масштабах порядка до 10 нм и выше среду еще можно считать сплошным континуумом, и такое допущение является обоснованным.

В данной работе приводятся результаты теоретического моделирования контактного взаимодействия зонда АСМ и полимерной поверхности, основанного на континуальном представлении об исследуемой среде. Полимерный образец считался нелинейно-упругим конечно деформируемым материалом, зонд — абсолютно жестким телом. При этом рассматривались не только силы механической реакции на вдавливание зонда в полимер, но и такие факторы как силы поверхностного натяжения, связанные с искривлением поверхности образца, и межмолекулярное взаимодействие ван-дер-Ваальса. На наноуровне их влияние на общую картину взаимодействия может быть очень существенным.

2. Моделирование механического взаимодействия между зондом АСМ и образцом

Для того чтобы определить механическую реакцию на вдавливание зонда АСМ в полимерную поверхность была решена соответствующая контактная задача. Решение искали численно в нелинейно-упругой осесимметричной постановке. Считали, что зонд

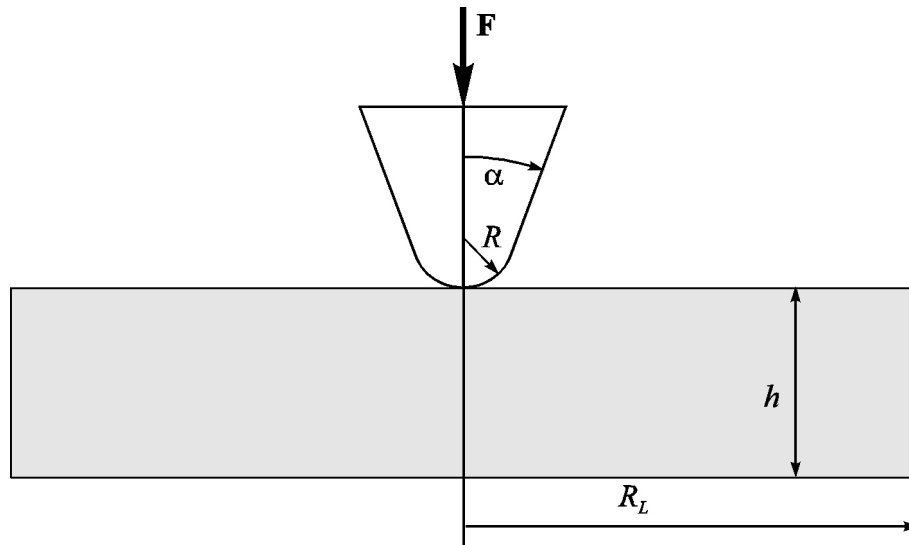


Рис. 1. Расчетная конечно-элементная схема осесимметричной задачи о внедрении зонда атомно-силового микроскопа в полимерный образец

(обычно это кремниевый кристалл) является абсолютно жестким телом, а механическое поведение полимера можно описать с помощью упругого потенциала Неогука

$$w = C_T(\text{tr}\mathbf{B} - 3), \quad (1)$$

где C_T — упругая константа Трелоара, равная половине начального модуля сдвига, $\mathbf{B}$ — левый тензор Коши—Грина в полярном разложении деформационного градиента среды.

Зонд моделировали в виде конуса со скругленной вершиной радиуса R . Угол α между осью конуса и образующей брали равным 20° (как наиболее типичный для «мягких» кантилеверов). Модельные образцы представляли в виде круглых «таблеток» радиуса R_L и толщиной h .

На границе соприкосновения зонда и образца выполнялось условие полного прилипания после возникновения контакта. Нижняя граница образца находилась в полном контакте (без отрывов и проскальзывания) с абсолютно жесткой плоскостью. Сверху на индентор действовала сосредоточенная сила $\mathbf{F}$. Задачу решали методом конечных элементов. Расчетная схема приведена на рис. 1.

В результате были получены зависимости между упругой силой реакции F_{el} , глубиной вдавливания индентора в образец u , жесткостью образца C_T , толщиной h , а также радиусом конца зонда R . Для удобства дальнейших расчетов они были аппроксимированы в виде аналитической функции [18]. В случае, когда h намного превышала R (когда влияние жесткой подложки несущественно), эта зависимость имела вид

$$\frac{F_{el}}{C_T R^2} = 8,6 \left(\frac{u}{R} \right)^{1,3}. \quad (2)$$

На рис. 2 представлены зависимости силы реакции F_{el} , действующей на зонд от глубины его проникновения в образец, рассчитанные по формуле Герца (линейно упругий материал) [19] и численно (Нео-Гук). Для несжимаемой среды формула Герца, когда одна из сфер имеет бесконечно большой радиус (контакт с плоским полупространством), а вторая абсолютно жесткая радиуса R , записывается в виде (G — модуль сдвига)

$$F_{\text{Hertz}} = \frac{16GR^{1/2}}{3} u^{3/2}. \quad (3)$$

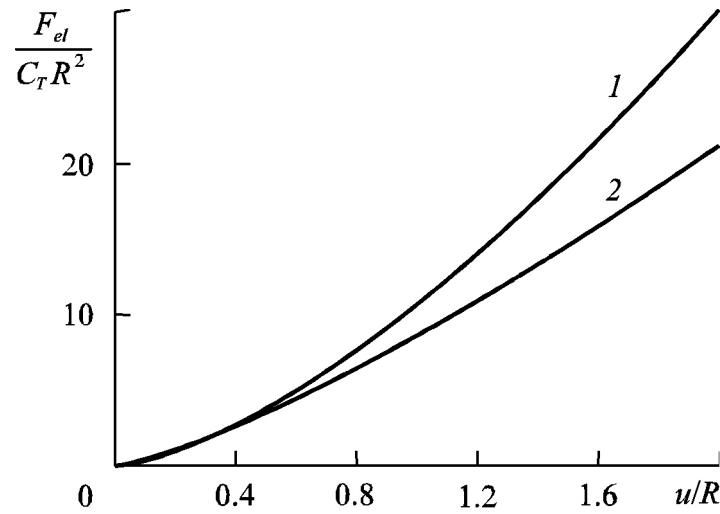


Рис. 2. Зависимости силы реакции F_{el} , действующей на зонд от глубины его проникновения в материал u для бесконечно большого слоя h . 1 — формула Герца, 2 — численное нелинейно-упругое решение (Нео-Гук)

Из графиков видно, что расхождение формулы (3) с нелинейно-упругим решением начинается при $u/R > 0,4$ (причем нелинейно-упругое решение дает более высокие значения силы). При меньших значениях ее вполне можно использовать.

3. Силы поверхностного натяжения на наноуровне

Силы поверхностного натяжения существуют на границах всех газообразных, жидких и твердых тел. Но если для случая границы типа «жидкость — газ», «жидкость — твердое тело» проявление этих сил может быть существенным и на макроуровне, то для твердых тел они, как правило, настолько малы, что в подавляющем большинстве случаев ими пренебрегают. Однако, при переходе на наноуровень влияние сил поверхностного натяжения начинает играть существенную роль, например, при взаимодействии между зондом АСМ и исследуемым образцом. Эти силы зависят от кривизны поверхности, возникающей при вдавливании в нее индентора. В соответствии с формулой Лапласа дополнительное поверхностное давление, действующее на элементарный участок площади, которую можно представить как часть эллипсоида, определяется по формуле

$$\Delta p = \frac{\sigma}{\rho_1} + \frac{\sigma}{\rho_2}, \quad (4)$$

где ρ_1 и ρ_2 — радиусы кривизны двух взаимно перпендикулярных нормальных сечений к поверхности в данной точке, σ — коэффициент поверхностного натяжения. Для плоской поверхности ρ_i равно бесконечности, т.е. поверхностное давление отсутствует.

Считая, что зонд состоит усеченного конуса с шаровым сегментом на вершине, силу поверхностного натяжения F_s , обусловленную вдавливанием зонда в образец, можно рассчитать аналитически, проинтегрировав формулу (4) по поверхности контакта. Аналитическое выражение для зависимости F_s от глубины вдавливания u имеет вид

$$F_s = 2\pi\sigma \begin{cases} R \left(\frac{2u}{R} - \frac{u^2}{R^2} \right), & u < h, \\ R \left(\frac{2h}{R} - \frac{h^2}{R^2} \right) + \frac{A_\alpha}{B_\alpha^2} (u - h) \sin \alpha \operatorname{tg} \alpha, & u \geq h, \end{cases} \quad (5)$$

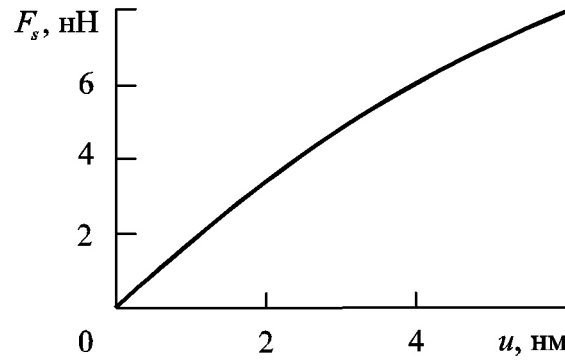


Рис. 3. Зависимости поверхностной силы F_s от глубины его проникновения в материал u

где

$$h = R(1 - \sin \alpha), \quad A_\alpha = \frac{\operatorname{tg} 2\alpha}{2 \cos \alpha}, \quad B_\alpha = \sqrt{\frac{2 \operatorname{tg} \alpha}{\cos \alpha} A_\alpha (1 + A_\alpha \sin \alpha) - \frac{A_\alpha^2}{\cos^2 \alpha}}.$$

На рис. 3 показана зависимость F_s от u при внедрении зонда АСМ в высокоэластичный неогуковский материал с модулем сдвига $G = 1.0$ МПа. Для зонда были взяты следующие характеристики: радиус вершины $R = 10$ нм, половинный угол раскрытия конуса $\alpha = 20^\circ$. По сравнению с образцом зонд считали абсолютно жестким телом. Коэффициент поверхностного натяжения $\sigma = 0.15$ Н/м (как для хорошо смачиваемых сортов резин) [19].

4. Силы межмолекулярного взаимодействия

Для расчета сил Ван-дер-Ваальса между зондом и образцом использовали потенциал Леннарда—Джонса. Для случая взаимодействия двух атомов, находящихся на расстоянии r друг от друга он имеет вид [20]

$$U(r) = U_0 \left\{ \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right\}, \quad (6)$$

где r_0 — равновесное расстояние между атомами (разделяет притяжение и отталкивание), U_0 — значение энергии в минимуме (глубина потенциальной ямы).

Общую энергию Ван-дер-Ваальсового притяжения U_{PS} можно получить, суммируя элементарные взаимодействия для каждого из атомов зонда и образца:

$$U_{PS} = \iint_{V_P V_S} U(|\mathbf{r}_P - \mathbf{r}_S|) n_P(\mathbf{r}_P) n_S(\mathbf{r}_S) dV_P dV_S, \quad (7)$$

где n_P и n_S — плотности атомов в материале зонда и образца, $\mathbf{r}_P$ — радиус-вектор точек, принадлежащих зонду, $\mathbf{r}_S$ — образцу, V_P и V_S — объемы зонда и образца.

Если представить зонд АСМ как составное тело, включающее сферический сегмент, усеченный конус и параллелепипед (консольная балка кантилевера), а образец рассматривать как бесконечное плоское полупространство, то интеграл (7) для случая, когда действуют только притягивающие силы, можно взять аналитически. Общая сила взаимного притяжения F_w между зондом АСМ и образцом складывается из суммы

сил ван-дер-Ваальса между образцом и сферическим сегментом (F_1), образцом конусом (F_2), образцом и балкой кантилевера (F_3):

$$F_1 = K_{PS} \frac{\pi^2 h_s^2 (Rh_s + 3Ru - h_s u)}{6 u^2 (h_s + u)^3},$$

$$F_2 = K_{PS} \frac{\pi^2}{6} \left[\operatorname{tg}^2 \alpha \frac{h_c^3}{u_c (h_c + u_c)^3} + R \cos \alpha \operatorname{tg} \alpha \frac{L_c^2 (h_c + 3u_c)}{u_c^2 (h_c + u_c)^3} \right],$$

$$F_3 = K_{PS} \frac{\pi}{6} L_x L_y L_z \frac{(3L_z u_p + 3u_p^2 + L_z^2)}{u_p^3 (L_z + u_p)^3},$$

где $K_{PS} = K_{nps}^*$, $K^* = -2U_0 r_0^6$ — константы взаимодействия (K^* — константа Гамакера с обратным знаком), u — расстояние между скругленной вершиной зонда и поверхностью, $h_s = R(1 - \sin \alpha)$ — высота шарового сегмента, h_c — высота усеченного конуса, $u_c = u + h_s$, $u_p = u + h_s + h_c$, L_x , L_y , L_z — длина, ширина и высота прямоугольной балки кантилевера.

Отклонение конца зонда получали из решения о консольной балке с защемленным концом, по всей длине которой действует равномерно распределенная нагрузка $q_w = F_3/L_x$, а к свободному концу приложена сосредоточенная сила $F_w = F_1 + F_2$. Прогиб конца консоли d и соответствующая спринг-константа k_{spr} (принятая для АСМ заводская характеристика жесткости зонда) связаны выражением $F_w = k_{spr} d$.

При моделировании воздействия сил межмолекулярного притяжения было рассмотрено два типа зондов АСМ: мягкого для контактного режима работы, и более жесткого для полуконтактной моды (когда зонд не вдавливаются в образец с некоторой силой, а колеблется с заданной частотой, «постукивая» поверхность). Геометрические и механические характеристики зондов приведены в табл. 1 (реальные размеры для промышленных зондов типа FESP(W) фирмы Nanoprobe, Digital Instruments, USA). Значения K_{PS} и r_0 принимали равными $0.01 \text{ нН} \times \text{нм}$ и 0.2 нм соответственно [21, 22].

ТАБЛИЦА 1. Геометрические и механические характеристики зондов

Характеристики зонда	для полуконтактного режима	для контактного режима
L_x	200 мкм	225 мкм
L_z	7 мкм	2.5 мкм
L_y	43 мкм	30 мкм
$h_p = h_s + h_c$	14 мкм	15 мкм
R	0.01 мкм	0.01 мкм
α	20°	20°
k_{spr}	73.4 нН/нм	1.68 нН/нм

Расчеты показали, что основной вклад в формирование сил Ван-дер-Ваальсовых сил межмолекулярного притяжения дает взаимодействие между сферическим кончиком зонда АСМ и исследуемым образцом. Различия между F_1 и F_2 варьировались примерно от одного до трех порядков (чем меньше больше u , тем сильнее различие). Величина же F_3 в миллион раз меньше F_1 , (несмотря на то, что масса консоли по сравнению с массой щупа огромна).

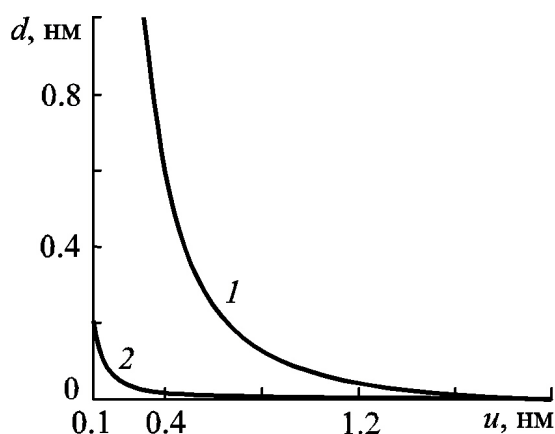


Рис. 4. Зависимость прогиба конца консоли кантилевера от расстояния между поверхностью образца и кончиком зонда. 1 – мягкий кантилевер ($k_{spr} = 1.68$ Н/м), 2 – жесткий ($k_{spr} = 74.3$ Н/м)

На Рис. 4 представлены зависимости прогиба конца консоли d от расстояния между поверхностью образца и кончиком зонда u для «мягкого» и «жесткого» кантилеверов.

Из графиков видно, что в полуконтактном режиме работы АСМ («жесткий» кантилевер) силы Ван-дер-Ваальса слабо влияют на зонд ввиду его недостаточной «чувствительности», и от них вполне можно абстрагироваться. Иная картина наблюдается при контактном режиме («мягкий» кантилевер). В этом случае силы межмолекулярного притяжения могут вызвать заметное отклонение конца консоли и это необходимо учитывать при обработке экспериментальных данных.

5. Заключение

Теоретически исследован контактный режим работы зонда АСМ с высокоэластичной полимерной поверхностью при значительной глубине его внедрения (конечные нелинейно-упругие деформации). Кроме механической реакции от вдавливания зонда в образец исследовано межмолекулярное взаимодействие Ван-дер-Ваальса (до возникновения контакта), а также силы поверхностного натяжения связанные с искривлением поверхности образца. Получены аналитические формулы, связывающие вышеперечисленные силы взаимодействия с глубиной вдавливания щупа и его геометрией. Данные результаты могут быть использованы другими исследователями при разработке программного обеспечения атомно-силовых микроскопов для расшифровки экспериментальных данных.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Министерства промышленности инноваций и науки Пермского края (Грант 11–08–96001 р_урал_a), а также Программы ОЭММПУ РАН (рук. Горячева И.Г.) 12–Т–1–1004.

Литература

- [1] Bhushan B. Nanotribology and nanomechanics. Springer, 2005. — 1148 p.
- [2] Schuh C.A. Nanoindentation studies of materials // Materials Today. — 2007. — V. 9, No. 5. — P. 32–40.
- [3] Giessib F.J. AFM's path to atomic resolution // Materials Today. — 2005. — V. 8, No. 5. — P. 32–41.

- [4] Butt H.-J., Capella B., Kappl V. Force measurements with atomic force microscope: Technique, interpretation and applications // *Surface Science reports*. — 2005. — V. 59. — P. 1–150.
- [5] Головин Ю.И. Введение в нанотехнологии. Изд-во ТГУ, Тамбов, 2003. — 108 с.
- [6] Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Изд-во Института физики микроструктур РАН., Н. Новгород, 2004. — 115 с.
- [7] Bhushan B. Handbook of micro-mano-tribology. Springer, 1999. — 433 p.
- [8] Vanlandingham M.R., McKnight S.H., Palmese G.R., Eduljee R.F., Gilletpie J.W., McCulough Jr.R.L. Relating elastic modulus to indentation response using atomic force microscopy // *Journal of Materials Science Letters*. — 1997. — V. 16. — P. 117–119.
- [9] Dao M., Chollacoop N., Van Vliet K.J., Venkatesh T.A., Suresh S. Computational modeling of the forward and reverse problems in instrumented indentation // *Acta Mater.* — 2001. — V. 49, No. 19. — P. 3899–3918.
- [10] Fischer-Cripps A.C. Nanoindentation and indentation measurements // *Mater. Sci. Eng.* — 2004. — V. 44. — P. 91–102.
- [11] Fischer-Cripps A.C. Nanoindentation. Springer, 2002. — 217 p.
- [12] Мачихин В.Б., Арзамасцев А.А. Двухмерная модель структуры материала в процессе наноиндентирования // *Электронный журнал "ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ"*. — 2003. ([url: http://zhurnal.apelarn.ru/articles/2003/190.pdf](http://zhurnal.apelarn.ru/articles/2003/190.pdf))
- [13] Szlufarska I. Atomic simulations of nanoindentation // *Materials Today*. — 2006. — V. 9, No. 5. — P. 42–50.
- [14] Дедков Г.В., Дышенков М.Б. Деформация зоны контакта и адгезионное трение между зондом сканирующего фрикционного микроскопа и атомарно-гладкой поверхностью // *ЖТФ*. — 2000. — Т. 70, № 7. — С. 96–101.
- [15] Tsukruk V.V., Yuang Z., Chizhik placecountry-region S.A., Gorbunov V.V. Probing of micromechanical properties of compliant polymeric materials // *Journal of Materials Science*. — 1998. — V. 33. — P. 4905–4909.
- [16] Баторг Г.С., Батурин А.С., Шешин Е.П. Моделирование контактной жесткости полусферического островкового включения // *ЖТФ*. — 2008. — Т. 78, № 1. — С. 126–128.
- [17] Sauer R. A computational contact model for nanoscale rubber adhesion // *VI European conference on Constructive Models for Rubber: Proceedings (Germany, Dresden, 7–10 September 2009)*, CRC Press. — 2009. — P. 47–52.
- [18] Морозов И.А., Гаришин О.К., Володин Ф.В., Кондюрин А.В., Лебедев С.Н. Экспериментальное и численное моделирование эластомерных композитов путем исследования нанослоев полиизопрена на углеродной поверхности // *Механика композиционных материалов и конструкций*. — 2008. — Т. 14, № 1. — С. 3–15.
- [19] Таблицы физических величин. /Под ред. акад. Кикоина И.К., М.: Атомиздат, 1976. — 1009 с.
- [20] Israelachvili J.N. Intermolecular and surface forces. Academic Press, 1998. — 450 p.
- [21] Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Статистическая физика. Часть 2. Теория конденсированного состояния. М.: Наука, 1978. — 448 с.
- [22] Смирнов Б.М. Физика слабо ионизированного газа. М.: Наука, 1972. — 416 с.

НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ КАНАЛЫ ИНДУКЦИИ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ В ПАРЕ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ МОЛЕКУЛ

А. П. Коузов^{1*}, Н. И. Егорова¹, М. Кризос², Ф. Раше²

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

²Университет г. Анже, Анже, Франция

*alex@ak1197.spb.edu

PACS 31.15.-p, 33.20.Ea, 33.20.Fb, 33.15.Kr, 33.15.-e, 34.20.-b, 95.30.Ky

Межмолекулярные взаимодействия приводят к появлению дополнительных слагаемых поляризуемости молекулярного ансамбля и разрешают колебательные переходы в спектрах комбинационного рассеяния, запрещенные правилами отбора для изолированных частиц. На основе диаграммной техники выявлен новый дальнедействующий канал индукции парной поляризуемости, при которой внешнее поле и электрическое поле одной из молекул нелинейным образом поляризуют частицу-партнер. Показано, что учет этого канала есть необходимое условие успешной количественной интерпретации КР-полосы ν_3 CO₂, индуцированной столкновениями CO₂-CO₂ и CO₂-Ar.

Ключевые слова: спектроскопия межмолекулярных взаимодействий, комбинационное рассеяние, нелинейная поляризация молекул.

1. Введение

Индукцированные спектры поглощения (ИСП) и комбинационного рассеяния (ИСКР) наблюдаются вблизи частот переходов, запрещенных правилами отбора для свободных молекул [1]. Возникновение этих спектров целиком обусловлено процессами межмолекулярных взаимодействиях (ММВ). Более конкретно, ММВ изменяют молекулярные электрооптические характеристики, а именно, дипольных моментов (ИСП) и поляризуемостей (ИСКР), так что для реальных систем правила отбора становятся отличными от таковых для идеального газа. В свою очередь, индуцированные ММВ характеристики сильнейшим образом зависят от трансляционной геометрии взаимодействий, так что по сравнению с обычными разрешенными спектрами динамика относительного трансляционного движения дает в индуцированных спектрах несравнимо более рельефный и легче интерпретируемый отпечаток. Благодаря этому, исследования ИСП и ИСКР привели к качественно новой картине ММВ в реальных газах, жидкостях и твердых телах. Фундаментальное значение таких исследований подчеркивается тем обстоятельством, что ММВ являются основным каналом установления теплового равновесия.

В ряде случаев индукция дипольных моментов и поляризуемостей может быть интерпретирована в терминах электрооптических характеристик изолированных молекул. Благодаря этому, анализ спектров ИСП и ИСКР привел к новым уникальным сведениям о весьма необычных свойствах молекул, характеризующих их реакцию на сильные и неоднородные электрические поля. Помимо очевидного значения таких сведений для нелинейной оптики, получение новых электрооптических характеристик дает возможность дополнительной проверки точности методов квантовой химии, тем самым стимулируя их прогресс.

Заметим также, что с точки зрения получения новых данных о молекулярной электрооптике спектры ИСКР более информативны, чем спектры ИСП. Справедливость такого утверждения может быть проиллюстрирована сравнением индуцированных спектров чистой двуокиси углерода. После первых исследований ИСП в чисто вращательной области [2] инфракрасного спектра и на основной полосе симметричного колебания ν_1 [3] стало ясно, что подавляющая часть интенсивности обусловлена линейным откликом одного из партнеров по взаимодействию на однородное электрическое квадрупольное поле, окружающее молекулу-индуктор a (квадрупольная индукция). В результате наведенная поляризация оказывается пропорциональной произведению квадрупольного момента Q_{2a} на диполь-дипольную поляризуемость α_b партнера. Обе эти характеристики достаточно хорошо известны как из опыта, так и *ab initio*. Спектры ИСКР возникают на месте полос ν_2 и ν_3 антисимметричных колебаний CO_2 , запрещенных в спектрах обычного комбинационного рассеяния. Уже первая попытка [4] количественной интерпретации спектров ИСКР двуокиси углерода [5] показала, что значительная часть интенсивности может быть объяснена на основе модели «диполь-индуцированный квадруполь» (DIQ), в которой фигурируют колебательный матричный элемент тензора диполь-квадрупольной поляризуемости. Эта характеристика не может быть получена из данных других экспериментов.

Исследование свойств двуокиси углерода актуально по многим причинам. Так, ее присутствие в атмосферах Земли и Венеры сильнее всего влияет на перенос лучистой энергии, определяя тепловой баланс и, в частности, парниковый эффект в этих атмосферах. Двуокись углерода находит разнообразные применения в химической технологии и лазерной технике. Отметим также последние работы по когерентной антистоксовской спектроскопии жидкой CO_2 , помещенной в нанопоры стеклянной матрицы [6,7]. Такие исследования весьма перспективны для изучения динамики ММВ как внутри наноструктур, так и на их поверхности.

2. Молекулы, как источники неоднородных электрических полей

Представление о молекулах, как источниках однородных электрических полей было сформулировано еще в первых работах по теории ИСП для газов, состоящих из двухатомных симметричных молекул. Модель получила название квадрупольной индукции, поскольку наименьший ранг ненулевого собственного (или переходного) мультиполя такой молекулы равен 2. Для дипольного момента $\vec{\mu}_{a \rightarrow b}$, наводимого на буферной частице b , имеем $\mu_{a \rightarrow b} \sim Q_{2a} \alpha_b R^{-4}$.

Обе характеристики (Q_2 и α) не меняются при инверсии относительно молекулярных центров и поэтому в ИСП становятся активными колебательные переходы g-g типа. Далее, в рассмотрение было введено слагаемое, связанное с наличием мультиполей более высокого ранга, в первую очередь гексадекаполя, что приводит к поляризации, убывающей как R^{-6} . Наконец, было учтено, что размер молекул соизмерим с радиусом действия мультипольных полей, а значит надо учитывать неоднородность полей в пределах молекулярного объема. Учет неоднородности квадрупольного поля дал поправочное слагаемое, пропорциональное диполь-октупольной поляризуемости $\hat{E}$ и которое убывало с ростом расстояния по закону R^{-6} .

В нашей недавней работе мы показали крайне малую роль слагаемых R^{-6} в индукции вращательного ИСП в чистой двуокиси углерода [8]. Это не оставляет шансов на получение достоверной экспериментальной информации о тензоре $\hat{E}$.

Рассмотрим теперь механизмы индукции поляризуемости в системе двух взаимодействующих молекул. Первым приближением является так называемая модель «диполь-индуцированный диполь» (DID). Схема DID первого порядка предполагает, что дипольный

момент, наводимый полем падающей волны $\vec{E}_0$ на молекуле a , сам является источником нового поля $\Delta\vec{E}_{a \rightarrow b}$, которое затем поляризует партнер b . Реакция партнера на $\Delta\vec{E}_{a \rightarrow b}$ оказывается таким образом линейной и по $\vec{E}_0$, а соответствующий коэффициент пропорциональности следует трактовать как вклад $\Delta\hat{\alpha}_{a \rightarrow b}$ в индуцированную поляризуемость $\Delta\hat{\alpha}_{ab}$. Так как молекулы равноправны, то для получения полной DID-поляризуемости $\Delta\hat{\alpha}_{ab}$ нужно учесть вклад $\Delta\hat{\alpha}_{b \rightarrow a}$, когда $\vec{E}_0$ вначале поляризует b . Это рассмотрение дает $\Delta\hat{\alpha}_{ab} = \Delta\hat{\alpha}_{a \rightarrow b} + \Delta\hat{\alpha}_{b \rightarrow a}$, причем $\Delta\hat{\alpha}_{ab}$ оказывается пропорциональной произведению собственных диполь-дипольных поляризуемостей $\hat{\alpha}_a$ и $\hat{\alpha}_b$: $\Delta\alpha_{ab}^{DID,1} \sim \alpha_a \alpha_b R^{-3}$.

Поскольку собственные поляризуемости четны по отношению к инверсии, DID-схема не разрешает переходы с изменением четности внутреннего состояния молекул. К этому же выводу можно придти, рассматривая случаи, когда поляризация передается по схемам $a \rightarrow b \rightarrow a$ и $b \rightarrow a \rightarrow b$ (DID второго порядка) или по очевидным обобщениям на более высокие порядки. Таким образом, DID не может объяснить индукцию переходов с изменением четности, как это имеет место с полосами ν_2 и ν_3 Раман-спектра CO_2 . В работе [4] было предложено учесть неоднородность поля $\Delta\vec{E}_{b \rightarrow a}$ в объеме, занимаемом частицей a , что приводит к индуцированной поляризуемости $\Delta\alpha_{ab}^{DIQ} \sim A_a \alpha_b R^{-4}$, где A_a есть тензор диполь-квадрупольной поляризуемости (модель DIQ). Поскольку рассматривалась ситуация, когда только одна молекула совершает колебательный переход $i \rightarrow f$ (в данном случае $0 = \nu_3 \rightarrow \nu_3 = 1$), а ее партнер остается в основном колебательном состоянии, то симметризацию выражения $\Delta\alpha_{ab}^{DIQ}$ можно не проводить. Итак, при отсутствии других вкладов применение модели DIQ дает возможность получения матричного элемента $\langle i|A|f \rangle$ из измерений ИСКР. Обобщение этой модели может быть проведено при помощи диаграммного метода [9].

3. Диаграммный подход к расчету индуцированных характеристик

Изложим вкратце предложенный нами диаграммный подход [9], который является обобщением метода диаграмм Фейнмана, используемого в теории межмолекулярного потенциала [10]. Будем пренебрегать эффектами запаздывания, несущественными для решения нашей задачи. В случае ИСКР для получения матричного элемента взаимодействия две вертикальные линии, изображающие временную эволюцию партнеров по взаимодействию, нужно дополнить парой горизонтальных фотонных стрелок, оканчивающимися на одной из молекулярных линий (поглощение падающего фотона частоты ω_1) или исходящими из нее (испускание вторичного фотона частоты ω_2). Узлам взаимодействий фотон-молекула соответствуют операторы $-(\vec{e}_1, \vec{\mu}_n)$ и $-(\vec{e}_2^*, \vec{\mu}_n)$, где $\vec{e}_k$ ($k = 1, 2$) есть орты поляризации фотонов, а $\vec{\mu}_n$ ($n = a, b$) оператор дипольного момента молекулы n . ММВ изображается горизонтальными линиями, соединяющими линии эволюции молекул. Вклады теории возмущений, графически изображаемые диаграммами, рассчитываются на системе вибронных волновых функций и позволяют рассчитывать слагаемые индуцированной поляризуемости при замороженной трансляционно-вращательной геометрии молекулярной пары. Для получения слагаемого, отвечающего конкретной диаграмме нужно применить стандартные правила учета вкладов от виртуальных вибронных состояний, возникающих при пересечении узлов взаимодействий [11] с течением времени.

Здесь будем рассматривать случай дальнедействующей индукции, для чего оператор ММВ W раскладывается в ряд по мультиполь-мультипольным слагаемым $W_{l_a l_b}$ [12], где l_a и l_b есть ранги молекулярных мультиполей. Примером может служить одна из диаграмм, отвечающая модели DID (рис. 1). Полное представление получается перечислением всех

диаграмм, получаемых всевозможными перестановками порядка взаимодействий и различными комбинациями прикрепления фотонных стрелок, и насчитывает в нашем случае $2 \cdot 3! = 12$ диаграмм. Модели DID отвечает диполь-дипольное взаимодействие (т.е. слагаемое W с $l_a = l_b = 1$) между электронными оболочками молекул, причем поглощенный и испущенный фотоны взаимодействуют с разными молекулами.

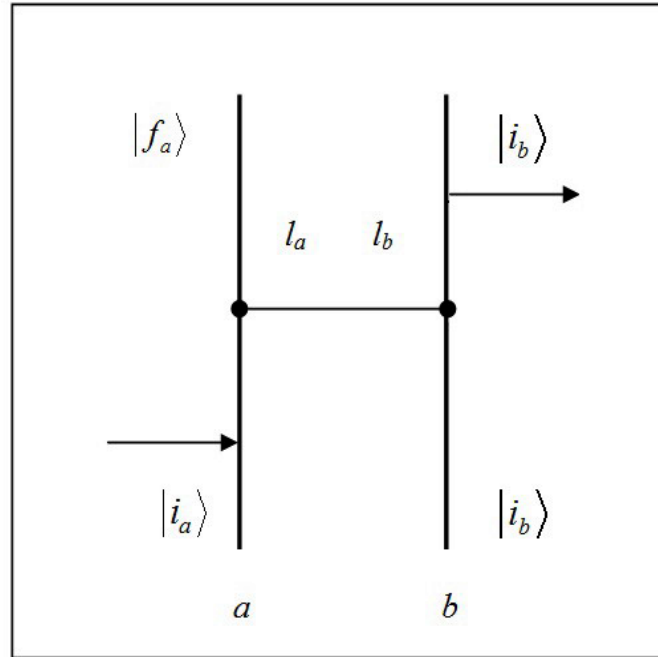


РИС. 1. Пример диаграммы Фейнмана, отвечающей схемам DID и DIQ индукции поляризуемости. Колебательный переход $|i_a\rangle \rightarrow |f_a\rangle$ совершает молекула a , буферная молекула b колебательного состояния не меняет. Модели DID соответствует диполь-дипольное взаимодействие с $l_a = l_b = 1$, модели DIQ — квадруполь-дипольный потенциал ($l_a = 2, l_b = 1$)

DIQ-диаграммы строятся аналогично случаю DID, но для них в качестве потенциала нужно взять квадруполь-дипольное слагаемое W_{21} , убывающее как R^{-4} . При этом будем считать, что колебательный переход с изменением четности происходит внутри молекулы a . В работе [4] был учтен также механизм (NLQ) нелинейной поляризации полем собственного квадруполь молекулы b и электромагнитными полями $\vec{E}_1$ и $\vec{E}_2$. Пример такой диаграммы дает рис. 2А. Оценки работы [4] показывают, что вклад NLQ, хотя и убывает с ростом R так же, как и DIQ-слагаемое, оказывается для взаимодействия $\text{CO}_2\text{-CO}_2$ пренебрежимо малым. В случае же атомарного партнера NLQ слагаемое просто равно нулю.

Пропущенный в работе [4] нелинейный NLD вклад носит более универсальный характер и не исчезает в случае взаимодействия молекула-атом. Типичная диаграмма для такого вклада приведена на рис. 2В. Она учитывает тот факт, что переход с изменением четности разрешен в поглощении, где ему отвечает дипольный момент перехода $\langle i|\mu_a|f\rangle$. Для получения NLD слагаемого нужно использовать диполь-квадрупольный потенциал W_{12} . Виртуальные возбуждения возникают лишь для буферной молекулы b . Можно показать, что их сумма отлична от нуля даже и для атомов в S-состояниях. Из картины взаимодействия следует, что NLD слагаемое возникает как нелинейная (по полю $\vec{E}_1$ и по градиенту поля колеблющегося диполя) поляризация партнера. Так как последняя линейна по $\vec{E}_1$, то ее

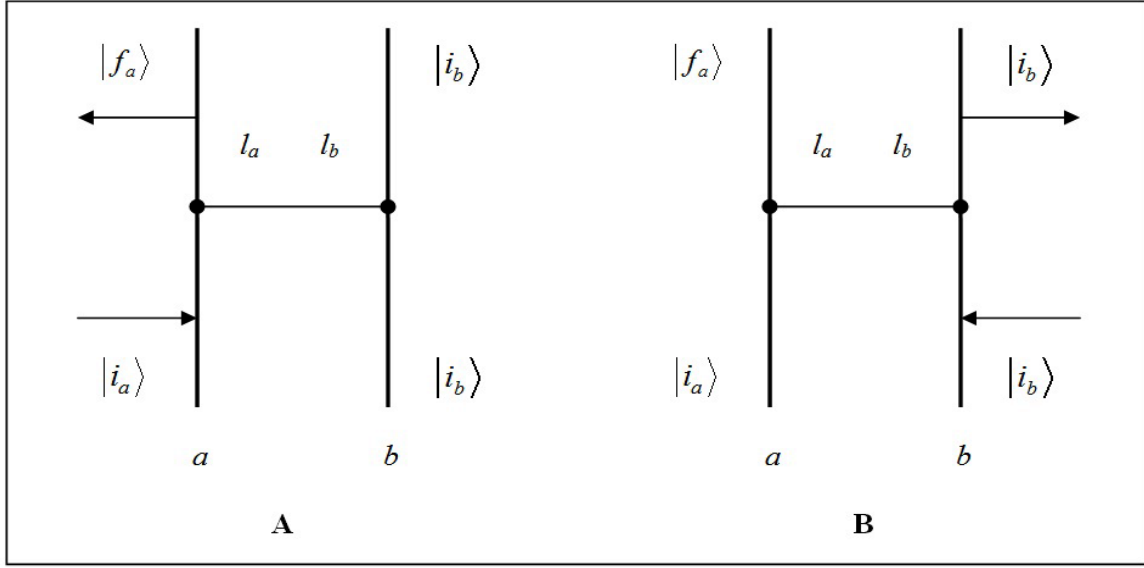


РИС. 2. Примеры диаграмм Фейнмана, отвечающих нелинейным механизмам индукции поляризуемости с $l_a = 1$, $l_b = 2$. А — схема NLQ; В — схема NLD

можно связать с индуцированной поляризуемостью. Подобно DIQ и NLQ составляющим, NLD слагаемое убывает, как R^{-4} .

В заключении заметим, что результатом суммирования диаграмм является поправка к энергии, которая в нормировке $E_1 = E_2 = 1$ является скалярным произведением $(\vec{e}_1, \Delta\hat{\alpha}_{fi}\vec{e}_2)$, где $\Delta\hat{\alpha}_{fi}$ есть матричный элемент индуцированной поляризуемости. В следующем разделе мы покажем, как при помощи техники неприводимых сферических тензоров (НСТ) можно выделить неприводимые компоненты тензора $\Delta\hat{\alpha}_{fi}$.

4. Техника неприводимых сферических тензоров

Все физические характеристики рассматриваемых здесь изотропных систем можно рассматривать как НСТ, преобразующиеся по неприводимым представлениям группы $O^+(3)$ [13]. Так, орты поляризации при вращении координатной системы преобразуются по неприводимому представлению ранга 1, а тензор индуцированной поляризуемости в нерезонансном случае разбивается на неприводимые компоненты $\Delta\alpha_{fi}^{(0)}$ и $\Delta\alpha_{fi}^{(2)}$ рангов 0 и 2, соответственно. Для сокращения записи колебательные квантовые числа f и i , а также номера компонент НСТ, будем опускать. Свертка двух НСТ $A^{(p)}$ и $B^{(q)}$ рангов p и q в НСТ ранга r будет обозначаться через фигурные скобки $\{A^{(p)} \otimes B^{(q)}\}^{(r)}$. В случае взаимодействия двух линейных молекул, инвариантная (т.е. независимая от выбора координатной системы) форма записи тензора индуцированной поляризуемости имеет вид

$$\Delta\alpha^{(r)} = \sum B_r(\lambda_a, \lambda_b, \Lambda, \lambda; R) \{ \{ C^{(\lambda_a)}(\Omega_a) \otimes C^{(\lambda_b)}(\Omega_b) \}^{(\Lambda)} \otimes C^{(\lambda)}(\Omega) \}^{(r)} \quad (1)$$

где Ω_k ($k = a, b$) и Ω есть сферические углы, определяющие ориентацию молекулярных осей и вектора $\vec{R}$ относительно лабораторной системы отсчета. НСТ $C^{(l)}$ образован набором $2l+1$ сферических функций ранга l в нормировке Ракá [13], а суммирование в правой части (1) ведется по $\lambda_a, \lambda_b, \Lambda$ и λ .

Изменение порядка свертывания трех и четырех НСТ приводит к выражениям, являющимися линейными комбинациями свертки в НСТ промежуточных рангов. Техника таких перегруппировок есть эффективное средство для получения компактных выражений

для индуцированных характеристик. Применительно к матричному элементу взаимодействия $(\vec{e}_1, \Delta\hat{\alpha}\vec{e}_2)$ она дает

$$(\vec{e}_1, \Delta\hat{\alpha}\vec{e}_2) = (e_1^{(1)}, e_2^{(1)})\Delta\alpha^{(0)} + \left(\{e_1^{(1)} \otimes e_2^{(1)}\}^{(2)}, \Delta\alpha^{(2)} \right) \quad (2)$$

Таким образом, рассчитав этот элемент с помощью диаграммного метода и приведя его к виду (2), мы находим обе компоненты НСТ индуцированной поляризуемости.

Опишем эту процедуру для NLD-индукции. Эта процедура затрагивает лишь тензорные перегруппировки в числителях спектральных разложений теории возмущений, но не их скалярные знаменатели. Опуская квантовые числа, отвечающие виртуальным вибранным переходам, числитель, порождаемый диаграммой рис. 3, может быть записан как $W_{12}(e_1^{(1)}, \mu_b^{(1)})(e_2^{(1)}, \mu_b^{(1)})$, а остальные пять диаграмм дают аналогичные числители, отличающиеся лишь порядком взаимодействий. Спаривая орты поляризации друг с другом, получим следующую сумму по диаграммам

$$\Delta\alpha^{(r)} \sim \sum_P W_{12} \{ \mu_b^{(1)} \otimes \mu_b^{(1)} \}^{(r)} / \Delta E_P \Delta E'_P \quad (3)$$

где через ΔE_P и $\Delta E'_P$ обозначены скалярные энергетические знаменатели, возникающие в рассматриваемом порядке теории возмущений. Далее используем явное выражение [12] для энергии диполь-квадрупольного взаимодействия

$$W_{12} = \sqrt{15} \left(\mu_a^{(1)}, \{Q_b^{(2)} \otimes C^{(3)}(\Omega)\}^{(1)} \right) R^{-4}$$

и свяжем в (3) операторы дипольного и квадрупольного моментов молекулы b в новый НСТ. Эти преобразования приводят к следующему результату

$$\Delta\alpha^{(r)} = -\frac{\sqrt{105}}{\Pi_r} \sum_{\Lambda, \lambda_b} (-1)^{\Lambda+\lambda_b} \Pi_{\lambda_b \Lambda} \left\{ \begin{matrix} 1 & 3 & 2 \\ r & \lambda_b & \Lambda \end{matrix} \right\} \left\{ \{ \mu_a^{(1)} \otimes B_b^{(\lambda_b)}(r) \}^{(\Lambda)} \otimes C^{(3)}(\Omega) \right\}^{(r)} \quad (4)$$

где использовано стандартное обозначение для $6j$ -символа,

$\Pi_{ab\dots c} = \sqrt{(2a+1)(2b+1)\dots(2c+1)}$, а НСТ $B_b^{(\lambda_b)}(r)$ есть неприводимые компоненты тензора диполь-диполь-квадрупольной поляризуемости $B_{ik,jl}$. Для линейной молекулы любой НСТ, диагональный в координатном представлении, может быть записан как произведение гармоник Ракá на амплитудный фактор, выражающийся через декартовы компоненты рассматриваемого тензора в молекулярной системе координат с осью OZ , направленной вдоль оси молекулы. Тогда из (4) следует окончательная формула для отличных от нуля коэффициентов B_r модели NLD

$$B_r^{NLD}(1, \lambda_b, \Lambda, 3; R) = -\frac{\sqrt{105}}{\Pi_r} \sum_{\Lambda, \lambda_b} (-1)^{\Lambda+\lambda_b} \Pi_{\lambda_b \Lambda} \left\{ \begin{matrix} 1 & 3 & 2 \\ r & \lambda_b & \Lambda \end{matrix} \right\} \mu_a B_{b\lambda_b}(r) R^{-4} \quad (5)$$

где через μ_a обозначена величина дипольного момента, направленного вдоль оси OZ молекулы a , а амплитуды $B_\lambda(r)$, характеризующие тензор B молекулы-партнера, равны

$$B_0(2) = \sqrt{2/15}(B_{ZZ,ZZ} + B_{XX,ZZ} + 4B_{XX,XX} + 4B_{XZ,XZ}), B_2(0) = -(B_{ZZ,ZZ} + 2B_{XX,ZZ})/\sqrt{3}, \\ B_2(2) = 2(-B_{ZZ,ZZ} + 3B_{XX,ZZ} + 4B_{XX,XX} - 2B_{XZ,XZ})/\sqrt{21} \\ B_2(2) = 2(3B_{ZZ,ZZ} - 2B_{XX,ZZ} + 2B_{XX,XX} - 8B_{XZ,XZ})/\sqrt{105}.$$

Если партнер сферически симметричен, то из этого набора не нулевым остается лишь коэффициент $B_0(2)$, вносящий вклад только в анизотропную часть индуцированной поляризуемости. Для такого случая имеем $B_2^{NLD}(1, 0, 1, 3; R) = \frac{\sqrt{14}}{5} \mu_a B_{b0}(r) R^{-4}$. Рассмотрение

аналогичного DIQ-вклада приводит к формуле

$$B_r^{DIQ}(\lambda_a, 0, \lambda_a, 3; R) = 10\sqrt{105}A_{a\lambda_a}\bar{\alpha}_b\frac{1}{\Pi_{\lambda_a}}\left\{\begin{matrix} 2 & 3 & 1 \\ r & 1 & \lambda_a \end{matrix}\right\}R^{-4},$$

в которой амплитуды НСТ диполь-квадрупольной поляризуемости $A^{(\lambda)}$ суть $A_1 = A_{Z,ZZ} + 2A_{X,ZX}$; $A_3 = A_{Z,ZZ} - \frac{4}{3}A_{X,ZX}$. Механизм DIQ, таким образом, индуцирует как анизотропную ($r=2$), так и изотропную ($r=0$) часть парной поляризуемости. Более того, оба ведущих NLD и DIQ вклада в анизотропный спектр КР имеют одинаковую угловую зависимость, характеризуемую коэффициентами $B_2^{NLD}(1, 0, 1, 3; R)$ и $B_2^{DIQ}(1, 0, 1, 3; R)$. Этот факт означает, что при формировании наблюдаемой интенсивности, пропорциональной квадрату поляризуемости, эти два вклада должны интерферировать. Для оценки этого эффекта, равно как и величин относительных вкладов обоих механизмов, могут быть использованы, как результаты экспериментов, так и данные *ab initio*. Так, матричный элемент дипольного момента перехода при возбуждении основного колебания ν_3 хорошо известен из данных по ИК-поглощению [14], а поляризуемость — из рефрактометрических измерений. Для основного электронного состояния ряда молекул имеются весьма надежные данные *ab initio* для тензора B . Колебательные матричные элементы компонент тензора диполь-квадрупольной поляризуемости поддаются квантово-химическому расчету с бóльшим трудом [4,15], но их знаки можно считать вполне установленными. Наиболее достоверные данные сведены в Таблицу 1. Из нее легко найти, что отношение η ведущих амплитуд $B_2(1, 0, 1, 3; R)$ для NLD и DIQ механизмов равно $\eta(CO_2 - Ar) = -0.35$; $\eta(CO_2 - CO_2) = -0.33$. Хотя DIQ-индукция и является ведущим механизмом, но полная интенсивность анизотропной полосы ν_3 , пропорциональная $(1 + \eta)^2$, оказывается сильно затронутой эффектом NLD. Учет NLD-вклада уменьшает рассчитанную интенсивность для чистой двуокиси углерода примерно в два раза и даже несколько сильнее для случая CO_2 -Ar. Количественная интерпретация, таким образом, требует одновременного учета обоих конкурирующих механизмов.

ТАБЛИЦА 1. Электрооптические параметры молекулы CO_2 (в атомных единицах), использованные при расчете моментов

α_{ZZ} [18]	α_{XX} [18]	Q_{ZZ} [19]	$B_{ZZ,ZZ}$ [18]	$B_{XZ,XZ}$ [18]	$B_{XX,ZZ}$ [18]	$B_{XX,XX}$ [18]
27.0	13.0	-3.19	-315	-223	81	-155
$(\mu_Z)_{fi}$ [14]	$(A_{Z,ZZ})_{fi}$ [18]	$(A_{X,ZX})_{fi}$ [18]	$(\beta_{ZZZ})_{fi}$ [18]	$(\beta_{ZXX})_{fi}$ [18]		
0.1264	-2.11	-1.66	-4.69	2.38		

Для полноты картины следует упомянуть NLQ-индукцию, обусловленную нелинейной поляризацией молекулы a внешним полем и полем собственного квадрупольного момента партнера Q_{2b} . Результатом является отклик, пропорциональный $Q_{2b}\beta_a^{(\lambda_a)}R^{-4}$ [4], где через $\beta_a^{(\lambda_a)}$ обозначены НСТ-компоненты тензора нелинейной диполь-диполь-дипольной поляризуемости. Для атомарного партнера (Ar) все собственные мультиполи исчезают, обращая в ноль для такого случая вклад канала NLQ. Основываясь на результатах последних расчетов *ab initio* [18], мы пришли к выводу, что роль NLQ в индукции анизотропной полосы ν_3 в чистом углекислом газе крайне мала, что находится в качественном согласии с результатами работы [4].

5. Расчет ведущих моментов запрещенной полосы ν_3

Аппарат НСТ является незаменимым инструментом, позволяющим выводить теоретические выражения для моментов индуцированных полос. Основной проблемой при этом является учет анизотропии потенциала ММВ, что особенно сложно для случая взаимодействий двух сильно анизотропных линейных молекул (CO_2). Отметим, что в предыдущей работе, не учитывающей NLD эффект, потенциал $\text{CO}_2\text{-CO}_2$ считался изотропным. Последнее приближение, сильно упрощая расчет, делает ненадежной количественную интерпретацию данных опыта. Именно из-за такого упрощения авторы [4] сделали вывод об адекватности DIQ-модели результатам наблюдений. По сути, он стал возможным в результате взаимной компенсации двух ошибок.

Фундаментальными характеристиками измеряемого на опыте распределения интенсивности $I(\Delta\omega)$ внутри полосы являются центральные моменты M_n :

$M_n = \int_{-\infty}^{\infty} I(\Delta\omega) \Delta\omega^n d\Delta\omega$, для которых расстройку частоты принято отсчитывать от частоты ω_0 , относительно которой момент M_1 обращается в ноль.

С точки зрения теории нулевой момент (т.е. интегральная интенсивность полосы) есть статистически среднее значение скалярного произведения $\langle(\Delta\alpha^{(r)}, \Delta\alpha^{(r)})\rangle$, а второй момент – аналогичная характеристика временной производной $d\Delta\alpha^{(r)}/dt$. Моменты M_0 и M_2 полосы ν_3 рассчитывались нами в классическом приближении, достаточно точно описывающим вращательно-трансляционную динамику молекулы CO_2 при столкновениях. При этом бинарная функция распределения $G(\Omega_a, \Omega_b, \Omega; R)$, будучи скалярной величиной, может быть разложена в ряд, аналогичный (1) для случая $r = 0$. Техника перегруппировок НСТ приводит к выражению усредняемых характеристик через тернарные произведения гармоник Ракá, так что интегрирование по всем угловым переменным становится элементарным. Окончательные выражения для ведущих моментов имеют вид линейных комбинаций набора радиальных интегралов. Подынтегральные функции для таких интегралов определяются всевозможными произведениями $B_r(\lambda_a, \lambda_b, \Lambda, \lambda; R)$ друг на друга и коэффициентами неприводимого разложения бинарной функции распределения G . Веса, с которыми радиальные интегралы входят в выражения для моментов, даются стандартными наборами 3j-, 6j- и 9j-символов, независимыми от ранга момента n . Несмотря на то, что взаимодействие между вращениями молекул и трансляционными переменными может быть произвольной силы, вклады во второй момент от всех типов движения остаются строго аддитивными.

Формулы значительно упрощаются для взаимодействий «молекула-атом», для которых ранг λ_b обращается в ноль, а 9j-символы редуцируются к 6j-символам. Кроме того, в случае изотропного потенциала (для которого и функция G становится изотропной) интерференция между амплитудами $B_r(\lambda_a, \lambda_b, \Lambda, \lambda; R)$ с разными наборами тензорных рангов исчезает и полученные нами выражения сводятся к известным из литературы.

Предварительное заключение об адекватности выбранной модели результатам опыта можно сделать на основании сравнения экспериментальных и вычисленных нулевых моментов. Если расхождение мало, то дальнейшее подтверждение модели можно получить, сравнивая вторые моменты. Более того, величина $\sqrt{M_2/M_0}$ характеризует ширину полосы. Если контур полосы можно аппроксимировать гауссовой кривой с полушириной на половине высоты $\Gamma_{1/2}$, то $\Gamma_{1/2} = \sqrt{2 \ln 2 M_2/M_0}$. С другой стороны, ширина полосы определяется скоростью убывания индуцированной поляризуемости с ростом R , а также скоростью изменения угловых переменных. Таким образом, сравнение рассчитанной $\Gamma_{1/2}$ с опытным значением может подтвердить общий характер вращательно-трансляционной зависимости НСТ $\Delta\alpha^{(r)}$. Из опыта [15] имеем $\Gamma_{1/2}(\text{CO}_2 - \text{CO}_2) = 30 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma_{1/2}(\text{CO}_2 - \text{Ar}) = 28$

cm^{-1} , в то время как расчет дает, соответственно, 39 cm^{-1} и 32 cm^{-1} . Уже эти данные свидетельствуют о том, что общий характер зависимости $\Delta\alpha^{(r)}$ от вращательно-трансляционных переменных модель DIQ+NLD предсказывает качественно верно.

ТАБЛИЦА 2. Моменты полосы ν_3 CO_2 спектра анизотропного комбинационного рассеяния, индуцированного столкновениями $\text{CO}_2 - \text{CO}_2$ и $\text{CO}_2 - \text{Ar}$. Нулевые моменты приведены в атомных единицах (a_0^9), частоты измерены в волновых числах

	Эксперимент			Amos <i>et al.</i> (SCF) [4]		Haskopoulos-Maroulis (SCF) [18]		Haskopoulos-Maroulis (MP2) [18]	
	M_0, a_0^9	$M_2/M_0, \text{cm}^{-2}$		M_0, a_0^9	$M_2/M_0, \text{cm}^{-2}$	M_0, a_0^9	$M_2/M_0, \text{cm}^{-2}$	M_0, a_0^9	$M_2/M_0, \text{cm}^{-2}$
$\text{CO}_2 - \text{CO}_2$	25(2)	1040 (200)	DIQ+NLQ	14.8	1002	40.6	1176	42	977
			DIQ+NLQ+NLD	4.85	1163	18.1	1149	22.6	1092
$\text{CO}_2 - \text{Ar}$	3.7(6)	710 (180)	DIQ	2.17	747	6.02	750	8.18	746
			DIQ+NLD	0.27	1070	2.11	754	3.45	756

На более точном уровне эти результаты подтверждаются данными Таблицы 2, где приведены величины измеренных и рассчитанных моментов. В качестве потенциалов взаимодействий $\text{CO}_2\text{-CO}_2$ и $\text{CO}_2\text{-Ar}$ использовались модели [16] и [17], наиболее точные из известных к настоящему времени. Величина колебательного матричного элемента дипольного момента бралась из обзора [14]. Амос и соавторы [4] впервые рассчитали колебательную зависимость тензора A в приближении самосогласованного поля (SCF). Эти результаты были существенно улучшены Марулисом и Хаскопулосом [18], которые использовали расширенный базис и учли эффекты электронной корреляции. Видим, что DIQ-приближение для $\text{CO}_2\text{-Ar}$, даже поправленное на эффект NLQ для случая $\text{CO}_2\text{-CO}_2$, не позволяет добиться согласия с опытом. Лишь включение механизма NLD устраняет разницу между теорией и опытом. Из данных Таблицы 2 также видно, что уточнение входных данных положительно сказывается на сходимости результатов расчета к измеренным значениям моментов.

6. Выводы

Установлен новый дальнедействующий канал индукции парной поляризуемости, обусловленный нелинейной поляризацией буферной молекулы электрическим полем активной молекулы и полем падающей волны. Учет этого эффекта позволяет добиться адекватного описания ведущих моментов полосы антисимметричного колебания CO_2 в спектре индуцированного комбинационного рассеяния в сжатой двуокиси углерода и ее смеси с аргоном. Дальнейшие исследования таких спектров могут уточнить картину индукции парной поляризуемости. Это открывает возможность получения новых данных о молекулярных электрооптических характеристиках, не поддающихся измерению другими методиками.

А.П. Коузов благодарит РФФИ за финансовую поддержку в рамках проектов 11-03-01245а и 11-03-00448а.

Литература

- [1] Frommhold L. Collision-Induced Absorption in Gases. — Cambridge, England: Cambridge University Press, 1993. — 436 p.
- [2] Ho W., Birnbaum G., Rosenberg, A. Far-infrared collision-induced absorption in CO₂. I. Temperature dependence // Journal of Chemical Physics. — 1971. — 55. — P. 1028-1038.
- [3] Welsh H.L., Crawford M.F., Locke J.L. Infrared absorption of hydrogen and carbon dioxide induced by intermolecular forces // Physical Review. — 1949. — 76. — 580.
- [4] Amos R.D., Buckingham A.D., Williams J.H. Theoretical studies of the collision-induced Raman spectrum of carbon dioxide // Molecular Physics. — 1980. — 39. — P. 1519 -1526.
- [5] Holzer W., Ouillon R. Collision-induced Raman scattering in CO₂ at the frequencies of the ν_2 and ν_3 inactive vibrations // Molecular Physics. — 1978. — 36. — P. 817-826.
- [6] Arakcheev V. G., Bagratashvili V. N., Dubyanskiy S. A., Morozov V. B., Olenin A. N., Popov V. K., Tunkin V. G., Valeev A. A., Yakovlev D. V. Vibrational line shapes of liquid and subcritical carbon dioxide in nano-pores // Journal of Raman Spectroscopy. — 2008. — 39. — P. 750-755.
- [7] Andreeva O. V., Arakcheev V. G., Bagratashvili V. N., Morozov V. B., Popov V. K., Valeev A. A. CARS diagnostics of fluid adsorption and condensation in small mesopores // Journal of Raman Spectroscopy. — 2011. — 42. — P. 1747-1753.
- [8] Kouzov A. P., Chrysos M. Collision-induced absorption by CO₂ in the far infrared: Analysis of leading-order moments and interpretation of the experiment // Physical Review A. — 2009. — 80. — 042703:1-7.
- [9] Kouzov A. P., Chrysos M., Rachet F., Egorova N. I. Collision-induced spectroscopy with long-range intermolecular interactions: A diagrammatic representation and the invariant form of the induced properties // Physical Review A. — 2006. — 74. — 012723:1-8.
- [10] Craig D., Thirunamachandran T. Molecular Quantum Electrodynamics. — Dover, Mineola, NY, 1998, 336 p.
- [11] Киселев А. А., Ляпцев А.В. Квантово-механическая теория возмущений (диаграммный метод). — Ленинград: Издательство Ленинградского университета, 1989. — 358 с.
- [12] Gray C.G., Gubbins K. Theory of Molecular Fluids. — Oxford: Clarendon Press, 1984. — 625 p.
- [13] Варшалович Д.А., Москалев В.К., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента. — Ленинград: Наука, 1975.
- [14] Коломийцова Т. Д. , Ляпцев А. В., Щепкин Д. Н. Определение параметров дипольного момента молекулы CO₂ // Оптика и спектроскопия. — 2000. — 88. — P. 719-732.
- [15] Егорова Н.И. Исследование полос антисимметричных колебаний диоксида углерода в спектрах комбинационного рассеяния, индуцированного столкновениями в чистом углекислом газе и в его смеси с аргоном // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. — Санкт-Петербургский государственный университет, 2007 г.
- [16] Bukowski R., Sadlej J., Jeziorski B., Jankowski P., Szalewicz K., Kucharski S. A., Williams H. L., Rice B. M. Intermolecular potential of carbon dioxide dimer from symmetry-adapted perturbation theory // Journal of Chemical Physics. — 1999. — 110. — P. 3785-3803.
- [17] Hutson J.M., Ernesti A., Law M.M., Roche C.F., Wheatley R.J. The intermolecular potential energy surface for CO₂-Ar: Fitting to high-resolution spectroscopy of Van der Waals complexes and second virial coefficients // Journal of Chemical Physics. — 1996. — 105. — P. 9130-9140.
- [18] Haskopoulos A., Maroulis G. Dipole and quadrupole (hyper)polarizability for the asymmetric stretching of carbon dioxide: Improved agreement between theory and experiment // Chemical Physics Letters. — 2006. — 417. — P. 235-240.
- [19] Maroulis G. A note on the electric multipole moments of carbon dioxide // Chemical Physics Letters. — 2004. — 396. — P. 66-68.

СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

А. В. Смирнов, Б. А. Федоров, Д. Э. Темнов, Е. Е. Фомичева

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

PACS 61.05.cf, 77.22.Ej

В работе проведено исследование структурных и электрических свойств композитных полимерных пленок, полученных путем добавления в объем полипропилена дисперсного наполнителя в виде аморфного диоксида кремния (аэросил). Исследование образцов методом малоуглового рентгеновского рассеяния показало, что поверхность частиц наполнителя является гладкой и увеличение его концентрации не приводит к образованию агломератов. Данные термоактивационной спектроскопии показывают, что релаксация электретного состояния в исследуемых образцах происходит за счет их объемной проводимости. Объяснить рост проводимости с увеличением процентного содержания аэросила можно возникновением дополнительной проводимости по поверхности частиц наполнителя.

Ключевые слова: полипропилен, аэросил, малоугловое рентгеновское рассеяние, удельная поверхность, распределение по размерам, термостимулированная проводимость, релаксация потенциала.

1. Введение

Изучение электретных свойств композитных полимерных материалов является актуальной задачей физики полимеров. Развитие техники ставит перед производителями полимеров задачу получения на их основе материалов с определенным сочетанием свойств. Одним из способов получения таких материалов является добавление в объем полимера дисперсных наполнителей. Несмотря на широкое применение получаемых таким способом композитных материалов практически отсутствуют модели, которые объясняют процессы, отвечающие за изменение электрических свойств полимеров при введении в них наполнителей. В связи с этим является актуальным исследование влияния дисперсных наполнителей на электрофизические свойства полимеров, а также выяснение механизмов, отвечающих за релаксацию их электретного состояния. Указанные свойства тесно связаны со структурой композитного материала. Совместному исследованию структурных и электретных свойств композитного материала на основе пленочного полипропилена и посвящена данная работа.

1.1. Объект исследования

Объектом исследования являлись композитные пленки на основе полипропилена с дисперсным наполнителем в виде частиц аэросила. Для получения образцов пленки использовался полипропилен (ПП) марки 01030 «бален» (ГОСТ 26996–86) плотностью 0,96 г/см³, аэросил А–175 ($\rho = 2,2$ г/см³). Толщина пленок 300 мкм. Удельное сопротивление полипропилена $\rho = 10^{14}$ Ом·см.

Аэросил (пирогенетический диоксид кремния) — аморфная фаза диоксида кремния SiO_2 , имеющая вид сферических частиц коллоидных размеров (3–10 нм) [1, 2]. Диоксид кремния является диэлектриком с удельным сопротивлением $\rho = 10^{14}$ Ом·см (20°C). На поверхности частиц диоксида кремния обычно находятся силанольные группы, в то время как связи $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$ локализованы внутри частиц. Силанольные группы образуются из-за того, что валентные связи поверхностных атомов кремния насыщены лишь с внутренней стороны поверхности. Имеется «избыток валентности» на внешней стороне, который насыщается в присутствии молекул воды путем присоединения гидроксильных групп различной конфигурации. Возникающие активные центры поверхности адсорбируют воду, вследствие чего вокруг твердого силоксанового ядра возникает характерная оболочка, состоящая из гидроксильных групп и адсорбированной воды [2–5]. Образование силанольных групп в процессе получения диоксида кремния препятствует слипанию частиц при их росте [1].

1.2. Исследование структуры композитных образцов

Для характеристики структуры образцов в данной работе использовался метод малоуглового рентгеновского рассеяния. Съемка проводилась на блочной камере Kratky с использованием $\text{CuK}\alpha$ – излучения с длиной волны $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Все представленные ниже экспериментальные индикатрисы рассеяния приведены к одной плотности излучения в первичном пучке (10^7 1/(с·см)), к одной толщине рассеивающей пленки (1 мм) и в эти индикатрисы рассеяния внесены коллимационные поправки [6]. Использовалась программа, основанная на применении сплайн-аппроксимации при решении обратной коллимационной задачи [7, 8].

Были получены экспериментальные интенсивности рассеяния для серии композитных пленочных образцов при различных объемных концентрациях аэросила: 2%, 3%, 4%, 6%, а также экспериментальная интенсивность рассеяния для чистого полипропилена. На рис. 1а представлены кривые в двойном логарифмическом масштабе для концентраций 2%, 3%, 6% и чистого полипропилена. Все индикатрисы рассеяния измерены в области углов от 0,6 мрад до 30 мрад, что соответствует брэгговским размерам от 250 нм до 5 нм. Как видно из рис. 1а, интенсивности рассеяния композитными образцами существенно больше интенсивности рассеяния чистого полипропилена. Таким образом, вклад последнего в общую интенсивность незначителен.

Из рис. 1а также следует, что индикатрисы рассеяния для композитных образцов отличаются всего лишь сдвигом по оси ординат. Более того, эти кривые при их нормировке на концентрацию практически совпадают в рамках экспериментального разброса (на рис. 1б представлены нормированные кривые для концентраций 2% и 6%). Это значит, что при повышении концентрации аэросила не возникает заметных интерференционных эффектов и, следовательно, частицы аэросила не образуют агрегатов.

Все индикатрисы рассеяния в области относительно больших углов имеют прямолинейную зависимость, наклон которой $\alpha = 4$. Согласно теории рентгеновского малоуглового рассеяния, протяженная прямолинейная зависимость логарифма интенсивности от логарифма угла рассеяния свидетельствует о фрактальной структуре поверхности рассеивающего объекта. Причем фрактальная размерность D_S поверхности может быть рассчитана по формуле $D_S = 6 - \alpha$ [9], и получаемая таким образом из экспериментальных кривых фрактальная размерность $D_S = 2$. Согласно теории, величина D_S для фрактальной поверхности может изменяться от $D_S = 2$ (абсолютно гладкая поверхность) до $D_S = 3$ (абсолютно шероховатая поверхность). Таким образом, опираясь

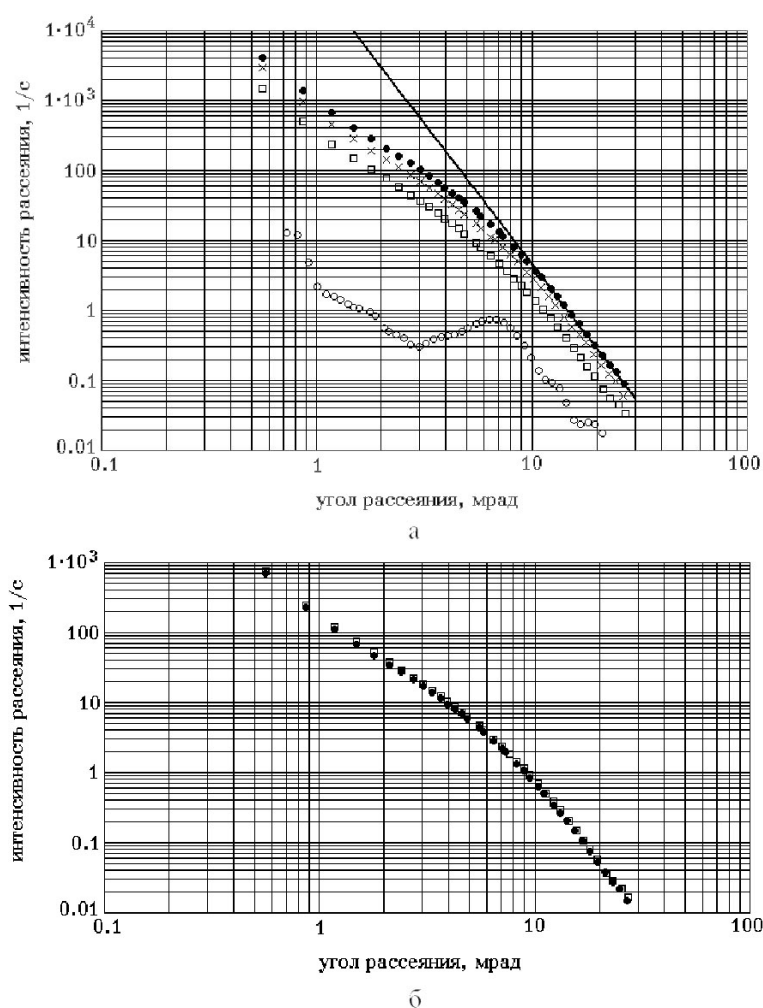


Рис. 1. Индикатрисы малоуглового рентгеновского рассеяния от пленочных образцов: а) чистого полипропилена ($\circ \circ \circ$), полипропилена с аэросилом для концентраций 2% ($\square \square \square$), 3% ($\times \times \times$), 6% ($\bullet \bullet \bullet$); б) полипропилена с аэросилом для концентраций 2% ($\square \square \square$), 6% ($\bullet \bullet \bullet$), нормированные на концентрацию. Сплошная линия соответствует наклону $\alpha = 4$ в двойном логарифмическом масштабе

на представленные экспериментальные данные, можно утверждать, что поверхность частиц аэросила достаточно гладкая.

Для полученных кривых рассеяния методом статистической регуляризации [10] были рассчитаны функции $F(D)$ распределения объемов частиц аэросила (в предположении их сферической формы) по диаметрам D в интервале от $D_{\min} = 1$ нм до $D_{\max} = 160$ нм (рис. 2). Так как нормированные на концентрацию интенсивности рассеяния совпадают, то практически совпадают и полученные для всех композитных пленок функции распределения, одна из которых представлена на рис. 2. Произведение значения этой функции на дифференциал объема dD пропорционально суммарному объему частиц, диаметры которых заключены в интервале от D до $D + dD$. Из рисунка видно, что функция $F(D)$ имеет максимум при $D = 13$ нм и полуширину 19 нм (от 5 нм до 24 нм). Кроме того, из протяженного «хвоста» функции распределения следует, что образец содержит небольшое количество крупных частиц.

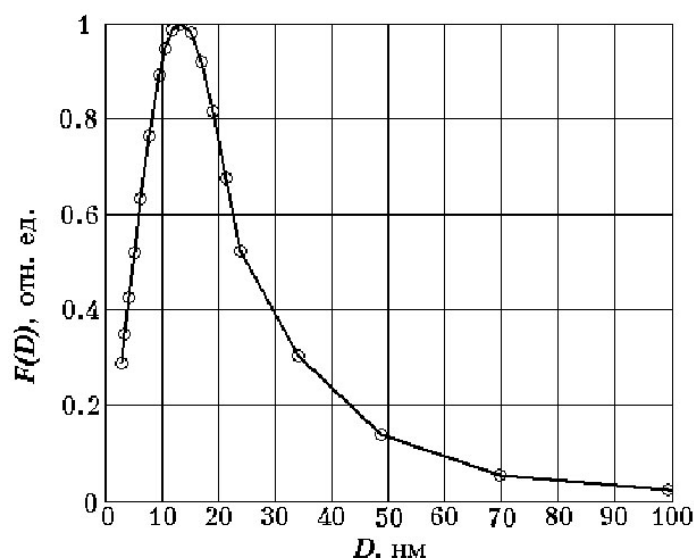


Рис. 2. Функция $F(D)$ распределения объемов частиц аэросила (в предположении их сферической формы) по диаметрам D

Если функция $F(D)$ известна, то можно рассчитать удельную поверхность наполнителя, то есть величину $S_{уд} = S_{общ}/M_{общ}$, где $S_{общ}$ — суммарная поверхность всех частиц, входящих в состав рассеивающего образца, а $M_{общ}$ — их суммарная масса. Из теории следует [11], что для системы сферических частиц

$$S_{уд} = 6 \int_{D_{min}}^{D_{max}} \frac{F(D)}{D} dD \bigg/ \rho \int_{D_{min}}^{D_{max}} F(D) dD,$$

где ρ — плотность материала частиц. Расчет, проведенный в соответствии с указанной формулой при $\rho = 2,2 \text{ г/см}^3$ (плотность аморфного диоксида кремния), дает величину $S_{уд} = (167 \pm 4) \text{ м}^2/\text{г}$.

Рассчитанные структурные параметры порошка аэросила в пленке достаточно хорошо согласуются с техническими данными для порошка аэросила А–175 (ГОСТ 14922–77). Так средние размеры частиц порошка А–175 составляют 10 – 40 нм, по нашим данным основная масса частиц имеет размеры от 5 нм до 24 нм. Согласно ГОСТу образец содержит малое количество крупных частиц. Полученная нами функция распределения также обнаруживает наличие небольшого количества крупных частиц. Согласно ГОСТу удельная поверхность порошка составляет $S_{уд} = (175 \pm 25) \text{ м}^2/\text{г}$, по нашим данным $S_{уд} = (167 \pm 4) \text{ м}^2/\text{г}$. Следовательно, порошок аэросила в виде наполнителя в пленке имеет те же структурные параметры, что и свободный порошок.

2. Электретные свойства и проводимость исследуемых материалов

Исследование временной стабильности электретного состояния пленок проводилось методом изотермической релаксации потенциала (ИТРП). Образцы заряжались при температуре 100°C в поле коронного разряда до значения поверхностного потенциала 1,5 кВ и производилось измерение временной зависимости поверхностного потенциала при указанной температуре поляризации. Из полученных экспериментальных данных было рассчитано время релаксации электретного состояния, т.е. время, за которое поверхностный потенциал уменьшается в e раз (рис. 3).

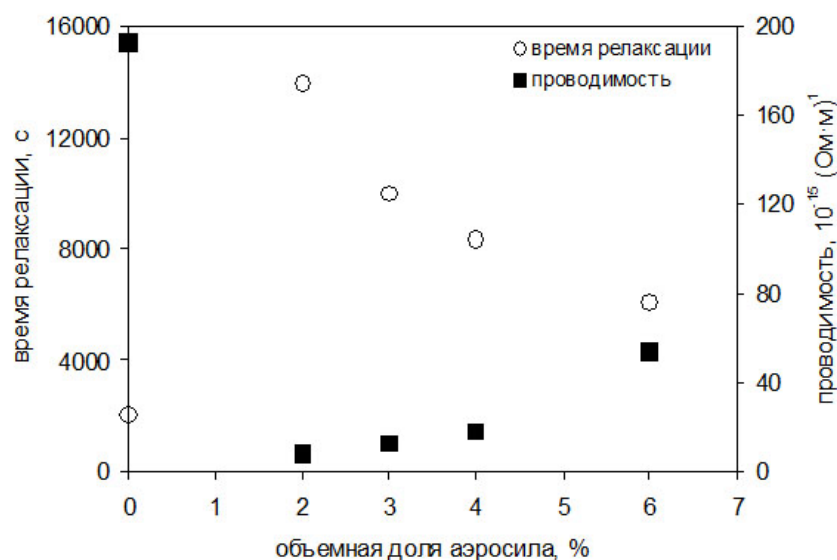


Рис. 3. Зависимость времени релаксации и удельной проводимости образцов от содержания наполнителя

Электропроводность исследуемых материалов изучалась при помощи метода термостимулированной поляризации (ТСП). Производилось измерение тока, текущего сквозь образец, в процессе нагревания от 20°C до 150°C в приложенном электрическом поле величиной 500 В/мм. Затем (без выключения электрического поля) производилось охлаждение в том же температурном диапазоне с той же скоростью. Такие циклы «нагрев—охлаждение» проводились до тех пор, пока кривая нагревания данного цикла не совпадала с кривой нагревания предыдущего цикла.

Полученные методом ТСП результаты позволили рассчитать удельную проводимость γ исследуемых образцов при температуре T :

$$\gamma = \frac{I(T)}{S \cdot E},$$

где $I(T)$ — ток при температуре T , S — площадь поперечного сечения образца, E — напряженность приложенного поля.

Результаты расчетов удельной проводимости для всех образцов при температуре $T = 140^\circ\text{C}$ приведены на рис. 3.

Из сопоставления полученных значений времени релаксации и удельной проводимости можно сделать вывод, что релаксация электретного состояния в исследуемых материалах происходит за счет проводимости.

Результаты ИК-спектроскопии, полученные для исследуемых композитных материалов, позволяют придерживаться альтернативной полиэлектролитной модели проводимости [12]. Согласно этой модели носителями заряда в полимере являются отрицательно и положительно заряженные вакансии водорода в цепях полимера. Такие вакансии возникают, например, при взаимодействии молекул воды H_2O и ее ионов H_3O^+ и OH^- с атомами водорода, входящими в структурные группы цепей $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}-$, $-\text{CH}_3-$. В той же работе [12] установлено, что короткоживущие ионы гидроксония H_3O^+ не участвуют в переносе заряда, и молекула воды выполняет роль «катализатора» в процессе генерации носителей заряда. Сравнение ИК-спектров пропускания

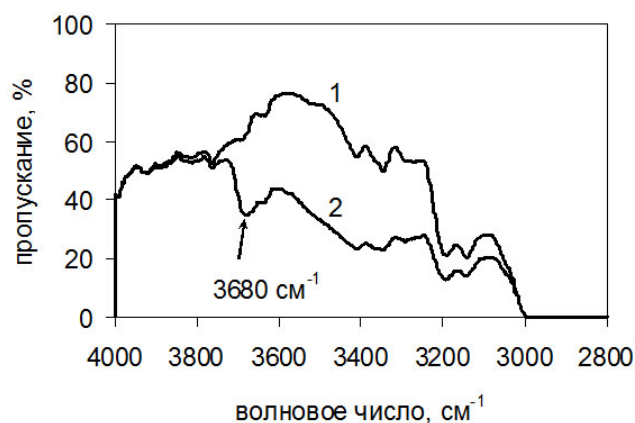


Рис. 4. ИК-спектры ненаполненного полипропилена (1), и полипропилена, содержащего 6 об.% аэросила (2)

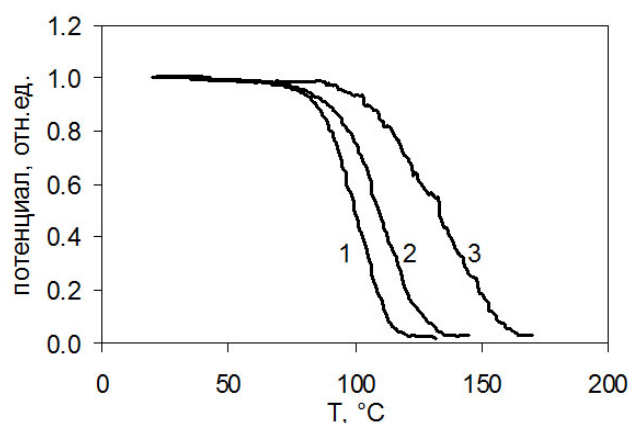


Рис. 5. Температурная зависимость потенциала для образцов, заряженных в поле коронного разряда. 1 – ПП; 2 – ПП, прогретый при температуре 100°C; 3 – ПП + 2 об.% аэросила

ненаполненного полипропилена и композитных образцов показывает появление полосы поглощения около 3680 см^{-1} при добавлении частиц аэросила (рис. 4). Полосы в данной области спектра относятся к ОН-колебаниям в SiOH-группах [3, 13, 14], образующихся на поверхности частиц аэросила в присутствии молекул воды. Возникающие гидроксильные группы активно адсорбируют воду, вследствие чего вокруг частицы аэросила возникает оболочка, состоящая из гидроксильных групп и адсорбированной воды [5].

В пользу альтернативной полиэлектролитной модели проводимости свидетельствуют и результаты исследования спада поверхностного потенциала методом термостимулированной релаксации потенциала, представленные на рис. 5. Из этого рисунка видно, что предварительный прогрев полипропилена (кривая 2 рис. 5), также как и внесение частиц наполнителя (кривая 3 рис. 5), приводит к повышению его температурной стабильности.

Таким образом, добавление аэросила в полипропилен связывает воду, являющуюся «катализатором» процесса генерации носителей заряда, и должно приводить к значительному уменьшению его электропроводности.

С другой стороны, увеличение объемной доли наполнителя приводит к общему увеличению его свободной поверхности в образце (по данным малоуглового рентгеновского рассеяния) и, как следствие, к увеличению количества ОН-групп и адсорбированных на них еще в процессе изготовления композитного материала молекул воды. В этой ситуации при достаточном увеличении процентного содержания аэросила возможно возникновение дополнительной проводимости по поверхности частиц, что, по-видимому, и наблюдается на зависимости проводимости от объемной доли наполнителя (рис. 3).

Следует учесть, что частицы наполнителя, по всей вероятности [15, 16], находятся в аморфной фазе полимера, и концентрация частиц в аморфной фазе примерно в два раза превышает концентрацию частиц в расчете на весь объем полимера (табл. 1). Расчеты проводились по результатам измерений показателя преломления композитных

пленок при помощи рефрактометра Аббе. В этом случае можно говорить о том, что частицы аэросила оказывают заметное влияние на проводимость аморфной фазы.

ТАБЛИЦА 1. Степень аморфности η_{aV} полипропилена (по объему), объемная доля аэросила ε_V в расчете на весь объем полимера и объемная доля аэросила ε_{aV} в расчете на объем аморфной фазы для композитных образцов полипропилена с аэросилом

Образец	ε_V , %	ε_{aV} , %	η_{aV} , %
ПП	0	0	47,4
ПП+2%	2	4,8	41,0
ПП+3%	3	7,3	39,4
ПП+4%	4	9,9	38,0
ПП+6%	6	15,5	34,9

3. Заключение

Исследование структурных и электрических свойств композитных материалов на основе полипропилена показывает, что добавление аэросила в полипропилен не меняет структурные параметры частиц наполнителя. По данным малоуглового рентгеновского рассеяния поверхность частиц аэросила является гладкой и, как следствие, увеличение объемной доли аэросила не приводит к образованию агломератов.

Результаты термоактивационной спектроскопии свидетельствуют о том, что релаксация электретыного состояния в исследуемых материалах происходит за счет объемной проводимости, носителями заряда при этом являются вакансии водорода в цепях полимера.

Совместное применение методик малоуглового рентгеновского рассеяния и термоактивационной спектроскопии позволяет заключить, что рост удельной электропроводности образцов с увеличением объемной доли наполнителя связан, по-видимому, с возникновением дополнительной проводимости по поверхности частиц аэросила.

Литература

- [1] Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие // под ред. А.А. Берлина. — СПб.: Профессия, 2008. — 560 с.
- [2] Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочное пособие // под ред. Каца Г.С. и Милевски Д.В. М.: Химия, 1981. — 736 с.
- [3] Шека Е.Ф., Маркичев И.В., Натканец И., Хаврюченко В.Д. Технологический полиморфизм дисперсных аморфных кремнеземов: неупругое рассеяние нейтронов на колеблющихся атомах и компьютерное моделирование // Физика элементарных частиц и атомного ядра. — 1996. — Т. 27, № 2. — С. 423–560.
- [4] Parida S.K., Dash S., Patel S. and Mishra B.K. Adsorption of organic molecules on silica surface // Advances in Colloid and Interface Science. — 2006. — V. 121, No. 1–3. — P. 77–110.
- [5] Roy M., Nelson J.K., MacCrone R.K., Schadler L.S., Reed C.W., Keefe R. and Zenger W. Polymer Nanocomposite Dielectrics – The Role of the Interface // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. — 2005. — V. 12, No. 4. — P. 629–643.
- [6] Kratky O. Instrumentation, Experimental Technique, Slit Collimation, in Small-angle X-ray scattering, London: Academic Press, 1983. — P. 53–84.

- [7] Schelten J., Hossfeld F. Application of spline functions to the correction of resolution errors in small angle scattering // J. Appl. Cryst. — 1971. — V. 4, No. 3. — P. 210–223.
- [8] Смирнов А. В., Сизиков В. С., Федоров Б. А. Решение обратной коллимационной задачи для рентгеновского малоуглового изотропного рассеяния с помощью сплайновых функций // Изв. вузов. Приборостроение. — 2006. — Т. 49, № 1. — С. 41–47.
- [9] Schmidt P.W. Use of scattering to determine the fractal dimension, In: Avnir D, editor. The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry, Wiley and Sons, New York, 1989. — P. 67–79.
- [10] 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.
- [11] 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, No. 3. — P. 295–307.
- [12] Гороховатский Ю.А., Анискина Л.Б., Викторovich А.С., Гороховатский И.Ю., Карулина Е.А., Та-зенков Б.А., Темнов Д.Э., Чистякова О.В. Проявление спин-орбитального взаимодействия в колебательных спектрах полиэлектролитов – волокнистых и пленочных электретов на основе полипропилена и полиэтилена. // Известия РГПУ А.И. Герцена: Научный журнал. Естественные и точные науки. — 2009. — Т. 11, № 79. — С. 47–61.
- [13] Васильев В.В., Войцеховский А.В. и др. Плазмохимическое осаждение пленок диоксида и нитрида кремния для пассивации поверхности КРТ. // Прикладная физика. — 2007. — Т. 5. — С. 62–66.
- [14] Каток К.В., Янишпольский В.В., Тертых В.А., Оранская Е.И. Наночастицы золота в поверхностном слое кремнеземных матриц. // Наноструктурное материаловедение. — 2008. — Т. 1. — С. 20–26.
- [15] Электрические свойства полимеров. Под ред. Б.И. Сажина. Изд. 3-е, перераб. Л.: Химия, 1986. — С. 191–219.
- [16] Денисов Е.Т. «Окисление и деструкция карбоцепных полимеров», М.: Химия, 1990. — 288 с.

«СВЕРХИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ» ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В УСЛОВИЯХ ОПТИЧЕСКИХ СТОЛКНОВЕНИЙ

И. Ю. Честнов, А. П. Алоджанц, С. М. Аракелян

Владимирский государственный университет имени А. Г. и Н. Г. Столетовых

alodjants@vlsu.ru, arak@vlsu.ru

PACS 42.50.Nn, 05.30.Jp, 32.70.Jz

Рассмотрена проблема высокотемпературных фазовых переходов для связанных атомно-оптических (одетых) состояний и поляритонов. На примере атомов рубидия показано, что достижение термодинамического равновесия для таких состояний оказывается возможным при взаимодействии атомов с нерезонансным квантовым излучением в присутствии оптических столкновений (ОС) с атомами буферного газа сверхвысокого давления, а также находящихся при высоких температурах (до 530 К). Для увеличения эффективности атомно-оптического взаимодействия рассмотрены специальные металлические микроволноводы, осуществляющие удержание (trapping) фотонов. В этом случае теоретически предсказан фотонный фазовый переход в сверхизлучательное состояние, обусловленный равновесным состоянием среды и поля. Показано, что при относительно больших отрицательных значениях атомно-оптической отстройки, а также при определенных параметрах волновода фотоподобные поляритоны нижней дисперсионной ветви (НДВ) претерпевают высокотемпературный фазовый переход в конденсированное (сверхтекучее) состояние.

Ключевые слова: оптические столкновения, фазовые переходы, одетые состояния, поляритоны.

1. Введение

На сегодняшний день изучению фазовых переходов в атомных газах посвящено множество теоретических и экспериментальных работ, см. например, [1,2]. Несмотря на то что конденсат бозе-атомов был получен во многих передовых лабораториях мира, экстремально низкие температуры конденсации (вплоть до мК) существенным образом ограничивают возможность применения этого эффекта в практических целях. Этим и объясняется интерес к изучению именно высокотемпературных фазовых переходов. Переходы подобного рода могут возникать в связанных системах среды и поля, для которых в ряде случаев целесообразно использовать представление поляритонов — бозонных квазичастиц, описывающих взаимодействие квантового поля и элементарных возмущений (поляризации) среды (см. [3,4]). К настоящему моменту, фазовый переход и сверхтекучие свойства поляритонов нижней дисперсионной ветви (НДВ), формирующихся в полупроводниковых микроструктурах, были экспериментально обнаружены сразу несколькими научными группами (см. [5–9]). В системах подобного рода поляритоны образуют двумерный газ бозонных частиц. Речь идет об экситон-поляритонах, формирующихся в полупроводниковом (CdTe/CdMgTe или GaAs) микрорезонаторе, допированном квантовыми ямами. Эффективная масса таких частиц на много порядков меньше массы свободного электрона в вакууме. Тем не менее, получение высокотемпературного (комнатного) фазового перехода в таких структурах затруднительно по целому ряду причин, см., например, [10]. К тому же, время термализации поляритонов в твердотельных структурах достаточно мало — порядка пикосекунд, см. [8,9]. В этой связи предпочтительнее выглядит получение высокотемпературного фазового перехода в атомной оптике для поляритонов, которые могут иметь существенно

большие времена когерентности, достигающие десятков наносекунд. Атомные поляритоны представляют собой суперпозицию фотона и поляризации двух- (или много-) уровневых атомов.

Необходимым условием осуществления фазового перехода для атомных поляритонов в эксперименте является существование термодинамически равновесной фазы для связанной атомно-оптической системы. Недавно с этой целью было предложено использовать так называемые оптические столкновения (ОС), представляющие собой процессы нерезонансного взаимодействия квантового поля и атома в присутствии частицы буферного газа (см. [11]). Не смотря на то что основные вопросы ОС изучались теоретически и экспериментально достаточно давно (см. работы [12–16]), внимание к термодинамическим свойствам связанных атомно-оптических систем в присутствии ОС было уделено относительно недавно [17–20]. В частности, было показано, что наличие ОС в системе паров рубидия, взаимодействующих с оптическим полем в присутствии буферного газа высокого (500 бар) давления при высоких температурах (530 К), приводит к термализации связанных (одетых) атомно-оптических состояний. В [18] нами были сформулированы подходы к описанию процесса термализации одетых состояний, учитывающие принципиальный характер процессов спонтанных переходов на формирование термодинамического равновесия.

Важно заметить, что в экспериментальных условиях, описанных в [18], среда являлась тонкой и время жизни фотоподобных поляритонов мало по сравнению со временем термализации связанных атомно-оптических состояний. Возможным решением данной проблемы представляется использование волноводных или резонаторных структур для рассматриваемых атомно-оптических взаимодействий и обеспечивающих пленение и удержание (trapping) как фотонов, так и поляритонов в течение времени, определяемого добротностью резонатора, ср. с [20, 21]. Физически такие волноводные микрорезонаторы могут быть выполнены на основе скручивания тонких (толщиной в несколько нанометров) полупроводниковых или металлических мембран [22].

В данной работе, во-первых, нами исследуются термодинамические свойства связанных (одетых) атомно-оптических состояний в условиях ОС. С этой целью в разделе 2 проанализировано поведение компонент излучательного триплета флуоресценции двух-уровневых атомов при достижении системой термодинамического равновесия. В разделе 3 в рамках термодинамического подхода обосновывается возможность осуществления в подобной системе фазового перехода второго рода в упорядоченное (сверхизлучательное) состояние. Далее, в разделе 4 обсуждается возможность наблюдения рассматриваемых фазовых переходов для фотоподобных поляритонов в микроволноводе цилиндрической формы. В заключении обобщены результаты работы.

2. Термализация связанных атомно-оптических состояний в условиях ОС

Под ОС для атомов рубидия (Rb) будем понимать элементарный процесс,



в результате которого происходит поглощение (или излучение) кванта электромагнитного поля при одновременном возбуждении атома рубидия, сопровождающимся изменением кинетической энергии сталкивающихся частиц; здесь через B обозначена частица буферного газа, ω_L — частота лазерного излучения. При этом сам атом рубидия полагаем двухуровневым с верхним « b » и нижним « a » уровнями и энергетическим зазором $\hbar\omega_{at}$ между ними. Подобное приближение, позволяющее пренебречь тонкой структурой $5S - 5P$ перехода,

обусловлено тем, что при максимально достижимой в рамках эксперимента мощности лазерного излучения столкновительно уширенные линии становятся существенно несимметричными и настолько широкими, что могут быть описаны одним контуром, см. [20].

Интенсивность процессов ОС характеризуется скоростью столкновений с частицами буферного газа (столкновительным уширением) γ , играющим ключевую роль в процессе термализации. В общем случае параметр γ характеризуется плотностью буферных атомов, квазимолекулярным потенциалом компаунд-системы и зависит от величины атомно-оптической отстройки $\delta = \omega_L - \omega_{at}$ (см. [15, 16]). Важную роль также играет параметр η — средний фазовый сдвиг, приобретаемый атомом в результате последовательности столкновений.

Как это показано в [11], процесс ОС может быть корректно описан на основе уравнения для матрицы плотности компаунд-системы. При этом элементы матрицы плотности берутся в базисе одетых состояний, определяемых как

$$|1(N)\rangle = \sin \theta |a, N+1\rangle + \cos \theta |b, N\rangle, \quad (1a)$$

$$|2(N)\rangle = \cos \theta |a, N+1\rangle - \sin \theta |b, N\rangle, \quad (1b)$$

где N — среднее число фотонов, $|a, N+1\rangle$ и $|b, N\rangle$ представляют собой собственные состояния системы без учета атомно-оптического взаимодействия, т.е. в пределе малой интенсивности лазерного излучения. В (1) угол $\theta \equiv \theta(\delta)$ задается выражением $\operatorname{tg} 2\theta = -\frac{\Omega_0}{\delta}$, $0 \leq 2\theta < \pi$; Ω_0 — резонансная частота Раби. В общем случае параметры $\sin \theta$ и $\cos \theta$ могут быть в явном виде выражены через параметры атомно-оптической системы следующим образом:

$$\sin \theta = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \frac{\delta}{\Omega_R}}, \quad \cos \theta = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 - \frac{\delta}{\Omega_R}}, \quad (2a, б)$$

где $\Omega_R = \sqrt{\delta^2 + \Omega_0^2}$ — частота расщепления Раби, определяющая «расстояние» между уровнями энергии одетых состояний при заданном значении отстройки δ .

Отличительной особенностью рассматриваемого подхода является тот факт, что акты ОС с частицами буферного газа вызывают переходы между уровнями одетых состояний, см. рис. 1. При этом состояние $|1(N)\rangle$ оказывается всегда энергетически выше состояния $|2(N)\rangle$. Важным моментом здесь является также влияние процессов спонтанной эмиссии, которые характеризуются полушириной линии естественного уширения Γ . В базисе одетых состояний спонтанное излучение вызывает переходы между парами состояний, соответствующих разным средним числам фотонов N — волнистые стрелки на рис. 1.

Такой подход позволяет наглядно объяснить структуру излучательного триплета, состоящего из центральной компоненты на частоте ω_L (компонента I_0 и соответствующие ей переходы $\Gamma_{1 \rightarrow 1}$ и $\Gamma_{2 \rightarrow 2}$) и двух боковых компонент с частотами $\omega_L \pm \Omega_R$ (компоненты I_{11} и I_{22}), см. рис. 1. В частности, можно показать (см. [18]), что интенсивности излучательного триплета флуоресценции в процессе термализации атомно-оптических состояний определяются выражениями

$$I_{11} \equiv I(\omega_L + \Omega_R) = \sigma_{11} \Gamma_{1 \rightarrow 2} = \Gamma \cos^4 \theta \frac{0.5\gamma \sin^2(2\theta) [1 - \operatorname{th}(\varepsilon_\Omega/2)] + \Gamma \sin^4 \theta}{\gamma \sin^2(2\theta) + \Gamma (\sin^4 \theta + \cos^4 \theta)}, \quad (3a)$$

$$I_{22} \equiv I(\omega_L - \Omega_R) = \sigma_{22} \Gamma_{2 \rightarrow 1} = \Gamma \sin^4 \theta \frac{0.5\gamma \sin^2(2\theta) [1 + \operatorname{th}(\varepsilon_\Omega/2)] + \Gamma \cos^4 \theta}{\gamma \sin^2(2\theta) + \Gamma (\sin^4 \theta + \cos^4 \theta)}, \quad (3б)$$

$$I_0 \equiv I(\omega_L) = \Gamma \sin^2 \theta \cos^2 \theta, \quad (3в)$$

где введено обозначение $\varepsilon_\Omega \equiv \hbar \Omega_R / k_B T$. В (3) величины σ_{11} и σ_{22} являются элементами матрицы плотности σ в представлении одетых состояний (1), просуммированные по всем

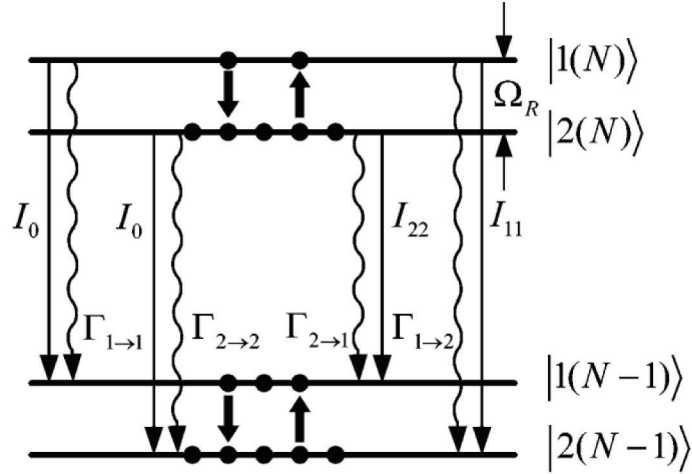


РИС. 1. Схема переходов между уровнями одетых состояний, обусловленных столкновительными (толстые прямые стрелки) и спонтанными (волнистые стрелки) процессами. Интенсивности линий излучательного триплета I_0 , I_{11} и I_{22} обозначены тонкими прямыми стрелками. Через $\Gamma_{i \rightarrow j}$ ($i, j = 1, 2$) обозначены скорости переходов между соответствующими уровнями одетых состояний, принадлежащими состояниям с разным средним числом фотонов N

значениям числа фотонов N , т.е. $\sigma_{ij} = \sum_N \langle i(N) | \sigma | j(N) \rangle$, $i, j = 1, 2$, и описывают населенности уровней одетых состояний $|1(N)\rangle$ и $|2(N)\rangle$ соответственно. В условиях термализации связанных состояний, обусловленной частыми переходами между ними в результате ОС, величина $\text{th}(-\varepsilon_\Omega/2)$ будет представлять термодинамически равновесную разность населенностей уровней одетых состояний $\sigma_{11} - \sigma_{22}$, ср. с [18]. В результате это приводит к асимметрии линии флуоресценции, которая и наблюдается в эксперименте, см., например, [17, 18].

На рис. 2 представлена расчетная зависимость суммарной интенсивности $I = I_{11} + I_{22} + I_0$ излучения (поглощения) — величины, пропорциональной населенности верхнего атомного уровня $\sigma_{bb} = \langle b, N | \sigma | b, N \rangle$, как функции от атомно-оптической отстройки δ . При околорезонансном ($\hbar|\delta| \ll \Omega_0$, $k_B T$, и $\delta < 0$) атомно-оптическом взаимодействии получаем хорошо известный из теории ОС результат: $I_{11} \approx 2I_0\gamma/\Gamma \gg I_0$ — и переходы между одетыми состояниями стремятся выровнять их населенности, ср. с [11].

Однако далее нас будут интересовать только «крылья» зависимостей на рис. 2, соответствующие так называемому пертурбативному пределу $\Omega_0 \ll |\delta|$. Используя (1)–(3), для I получаем

$$I = \sigma_{bb}\Gamma \simeq \frac{\Gamma\gamma\Omega_0^2}{2(\gamma\Omega_0^2 + \Gamma\delta^2)} [1 + \text{sgn}(\varepsilon) \text{th}|\varepsilon|], \quad (4)$$

где $\varepsilon \equiv \hbar\delta/k_B T$ — нормированная отстройка.

Проанализируем выражение (4) в пределе термализации атомно-оптических состояний — см. [18], когда имеет место неравенство

$$\Gamma/\gamma \ll \Omega_0^2/\delta^2 \ll 1. \quad (5)$$

Рассмотрим случай большой по величине и отрицательной атомно-оптической отстройки δ , когда $\sin^2(\theta) \approx 0$, $\cos^2(\theta) \approx 1$ (см. (2)), так что нижнему одетому состоянию $|2(N)\rangle$ соответствует основное атомное состояние $|a, N+1\rangle$ и $|1(N)\rangle \sim |b, N\rangle$ (см. левую

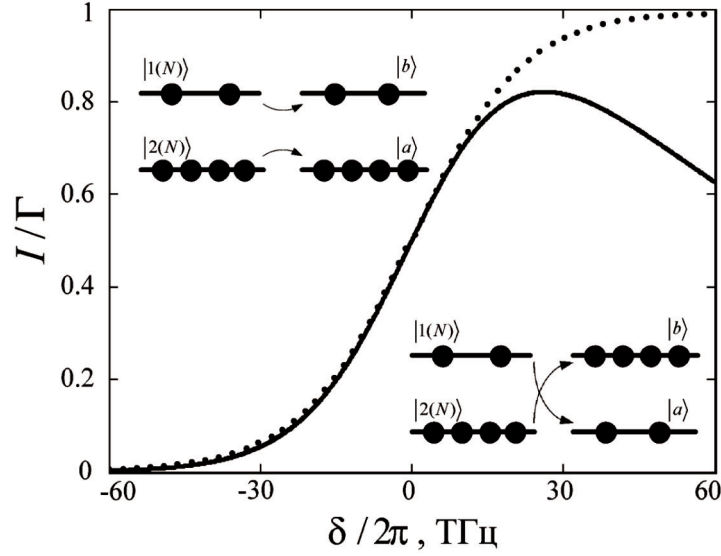


РИС. 2. Нормированная интенсивность лазерного излучения I и населенности верхнего уровня σ_{bb} для атомов рубидия как функция от атомно-оптической отстройки $\delta/2\pi$ при значениях резонансной частоты Раби $\Omega_0/2\pi = 0.1$ ТГц (сплошная кривая) и при $\Omega_0/2\pi = 1$ ТГц (пунктирная кривая) в атмосфере аргона при давлении 500 бар и температуре $T = 530$ К. При этом столкновительное уширение $\gamma/2\pi = 3.6$ ТГц, полуширина фазового сдвига $\eta/2\pi = -3$ ТГц, полуширина линии естественного уширения $\Gamma \simeq 37$ МГц. На вкладках показаны населенности одетых (слева), а также истинных (справа) атомных состояний в пертурбативном пределе

вкладку на рис. 2). В этом предельном случае интенсивность флуоресценции I может быть аппроксимирована функцией распределения Ферми–Дирака

$$I \simeq \frac{\Gamma}{1 + e^{-\varepsilon}}. \quad (6)$$

При этом имеет место значительное увеличение компоненты интенсивности $I_{11}^{(therm)} \approx \Gamma e^{-\varepsilon} \gg I_{11}$ в сравнении с неравновесным случаем, когда выражение (5) не справедливо. В то же время интенсивности двух других компонент: I_{22} и I_0 остаются без изменения и равны $I_{22} \approx \Gamma \Omega_0^4 / 16\delta^4$, $I_0 = \Gamma \Omega_0^2 / 4\delta^2$ соответственно, см. (3).

Теперь обратимся к случаю больших *положительных* отстроек δ . В этом пределе $\sin^2(\theta) \approx 1$, $\cos^2(\theta) \approx 0$, т.е. термодинамически выгодному состоянию $|2(N)\rangle$ соответствует *возбужденное* атомное состояние $|b, N\rangle$, и в двухуровневой атомной среде наступает инверсия населенностей — см. вкладку справа на рис. 2 и ср. с [19]. Можно показать, что выражение (6) для интенсивности флуоресценции I справедливо и в этом случае. Причем, для интенсивностей компонент из (3а, б) имеем

$$I_{11}^{(therm)} \approx \frac{\Gamma \Omega_0^4}{16\delta^4} e^{-|\varepsilon|}, \quad I_{22}^{(therm)} \approx \Gamma. \quad (7а,б)$$

Тогда как при нарушении условия (5), в неравновесном случае, имеем $I_{11} \approx \frac{\Gamma\Omega_0^4}{16\delta^4}$ и $I_{22} \approx \frac{\gamma\Omega_0^2}{\delta^2}$. Таким образом, наступление термодинамического равновесия в случае положительных отстроек характеризуется существенным ростом I_{22} компоненты и одновременным уменьшением интенсивности I_{11} . Этот феномен также может быть использован для экспериментального подтверждения наличия термализации связанных атомно-оптических состояний.

Следует, однако, иметь в виду, что при $\delta > 0$ связанная атомно-оптическая система является термодинамически не стабильной. Действительно, при достаточно больших δ (далее «синее» крыло на рис. 2), таких что

$$\hbar|\delta| \gg k_B T, \quad (8)$$

всегда наступает состояние, когда система полностью выходит из равновесия за счет спонтанных переходов в основное атомное состояние. Фактически, только в пределе (8), когда одновременно $\Omega_0, \delta \rightarrow \infty$, но при выполнении условия (5), атомно-оптическую систему можно полагать полностью термализованной, что, разумеется, не осуществимо на практике. Физически, данный предельный случай, а также условие (8), могут быть рассмотрены как предел низких температур, являющийся стандартным в теории фазовых переходов, см., например, [23].

3. Высокотемпературный «сверхизлучательный» фазовый переход

В данном разделе мы покажем, что полная термализация одетых атомно-оптических состояний (см. (6)) в результате ОС непосредственно приводит к возможности осуществления в системе фазового перехода, известного в квантовой оптике как сверхизлучательный, см. [24–26].

Для дальнейшего изложения необходимо задать общую плотность атомно-оптических возбуждений (поляритонов) ρ , определяемую как

$$\rho \equiv \lambda^2 + \sigma_{bb} = \lambda^2 + \frac{1}{1 + e^{-\varepsilon}}. \quad (9)$$

Далее мы полагаем эту величину постоянной в условиях термодинамического равновесия. В выражении (9) $\lambda \equiv \sqrt{\langle f^\dagger f \rangle / N_{at}}$ — нормированная на количество атомов амплитуда электромагнитного поля, f ($f^\dagger$) — оператор уничтожения (рождения) фотона, поглощенного (или испущенного) атомом в результате ОС; N_{at} — среднее число атомов.

Термодинамические свойства связанной атомно-оптической системы зависят от вклада фотонной и атомной частей в выражение (9). В этой связи обычно рассматривают так называемый предел малой плотности $\rho \ll 0.5$, подразумевающий, что

$$\lambda^2 \ll 1, \quad \sigma_{bb} \ll \sigma_{aa} \simeq 1. \quad (10a,б)$$

Неравенство (10б) справедливо при отрицательных значениях отстройки $\delta < 0$, в пределе «низких температур» (8).

Рассмотрим (9) как уравнение относительно параметра порядка λ в условиях термодинамического равновесия с фиксированным значением ρ . Полагая в (9) $\lambda = 0$, для критического значения ε_c параметра ε , определяющего границу между нормальным ($\lambda = 0$) и «сверхизлучательным» ($\lambda \neq 0$) состояниями, можно получить

$$\varepsilon_c = -\ln[(1 - \rho)/\rho]. \quad (11)$$

Далее, при помощи выражений (9)–(11) найдем зависимость параметра порядка $\lambda(\varepsilon)$ от атомно-оптической отстройки δ (или температуры T):

$$\lambda(\varepsilon) = \lambda_\infty \left[1 - \frac{1}{\rho \left[1 + (1/\rho - 1)^{\varepsilon/\varepsilon_c} \right]} \right]^{1/2}, \quad (12)$$

где $\lambda_\infty \equiv \sqrt{\rho}$ — значение параметра порядка в пределе «низких температур» (8).

С другой стороны, уравнение на параметр порядка λ в условиях термодинамического равновесия может быть получено более строго на основе методов статистической физики, см., напр., [23–27]. В этой связи рассмотрим гамильтониан Дике, описывающий взаимодействие одномодового оптического поля с ансамблем двухуровневых атомов

$$H = \hbar\omega_L f^\dagger f + \frac{\hbar\omega_{at}}{2} \sum_{j=1}^{N_{at}} S_{z,j} + \frac{\hbar\kappa}{\sqrt{N_{at}}} \sum_{j=1}^{N_{at}} \left(S_{-,j}^\dagger f + f^\dagger S_{-,j} \right), \quad (13)$$

где $S_{-,j}$ — оператор атомного перехода (поляризации) j -го атома, $S_{z,j}$ — оператор разности населенностей атомных состояний; κ представляет собой коллективный параметр атомно-оптической связи. В частности, для значения резонансной частоты Раби $\Omega_0/2\pi = 0.1$ ТГц величина $\kappa/2\pi \approx 0.624$ ТГц, что значительно больше величины неоднородного (доплеровского) уширения. Это говорит о выполнении условия сильной связи, играющего важную роль в теории фазовых переходов с участием поляритонов (см. [5–9]).

Рассмотрим большой канонический ансамбль с химическим потенциалом μ , отличным от нуля. Вычисляя статистическую сумму в приближении среднего поля, можно получить уравнение типа Бардина—Купера—Шриффера (БКШ) на параметр порядка λ

$$\tilde{\omega}_L Z = \kappa^2 \operatorname{th}(\hbar Z / 2k_B T), \quad (14)$$

где введены обозначения: $Z \equiv (\tilde{\omega}_{at}^2 + 4\kappa^2 \lambda^2)^{1/2}$, $\tilde{\omega}_L \equiv \omega_L - \mu$, $\tilde{\omega}_{at} \equiv \omega_{at} - \mu$. Принципиальным отличием (14) от известного уравнения, описывающего «сверхизлучательный» фазовый переход в квантовой оптике (см. [24–27]), является зависимость от химического потенциала атомно-оптической системы. В этом отношении рассматриваемый фазовый переход при определенных условиях может быть также связан с поведением поляритонов, формирующихся в среде — см. ниже.

Для определения химического потенциала μ необходимо воспользоваться плотностью возбуждений ρ для замкнутой атомно-оптической системы, которая также может быть определена как нормированное общее число поляритонов в атомной среде, ср. с [20]. В термодинамическом пределе имеем:

$$\rho = \lambda^2 + 0.5 [1 - \tilde{\omega}_{at} \operatorname{th}(\hbar Z / 2k_B T) / Z]. \quad (15)$$

Решая совместно (14) и (15), для химического потенциала получим

$$\mu_{1,2} = 0.5 [\omega_{at} + \omega_L \pm \Omega_{R,\text{eff}}], \quad (16)$$

где $\Omega_{R,\text{eff}} = \sqrt{\delta^2 - 8\kappa^2 (\rho - \lambda^2 - 0.5)}$ определяет эффективную частоту расщепления Раби. При малой плотности возбуждений ρ химический потенциал (16) определяет частоты верхней (μ_1) и нижней (μ_2) поляритонных ветвей в нормальном состоянии ($\lambda = 0$). Подставляя (16) в (12), получаем

$$\tilde{\omega}_{L1,2} (\tilde{\omega}_{at1,2}^2 + 4\kappa^2 \lambda^2)^{1/2} = \kappa^2 \operatorname{th} \left(\frac{\hbar}{2k_B T} (\tilde{\omega}_{at1,2}^2 + 4\kappa^2 \lambda^2)^{1/2} \right), \quad (17)$$

где $\tilde{\omega}_{L1,2} = \frac{1}{2} [\delta \mp \Omega_{R,\text{eff}}]$, $\tilde{\omega}_{at1,2} = \frac{1}{2} [-\delta \mp \Omega_{R,\text{eff}}]$. Выражение (17) представляет собой уравнение на параметр порядка для верхней (индекс «1») и нижней (индекс «2») поляритонных ветвей.

Критическая температура фазового перехода (при фиксированном значении отстройки) может быть определена из выражения (17) для случая $\lambda = 0$

$$T_{c1,2} = \frac{\hbar |\tilde{\omega}_{at1,2}|}{2k_B \text{Arth}[\pm(2\rho - 1)]}. \quad (18)$$

Для очень больших и отрицательных значений атомно-оптической отстройки, таких, что $|\delta| \gg \kappa$, критическая температура T_c задается выражением

$$T_c = \frac{\hbar \delta}{2k_B \text{Arth}(2\rho - 1)}. \quad (19)$$

Выражение (19) напрямую следует из (9) при $\lambda = 0$. Оно хорошо согласуется с существующими теориями фазовых переходов второго рода типа БКШ для поляритонных систем в полупроводниковых структурах, ср. с [28]. В частности, (19) определяет критическое значение параметра ε_C для фиксированного значения температуры T

$$\varepsilon_c = -\ln\left(\frac{1-\rho}{\rho}\right) - \frac{2\hbar^2 \kappa^2 (\rho - 1/2)}{k_B^2 T^2 \ln((1-\rho)/\rho)}. \quad (20)$$

Выражение (20) полностью согласуется с (11) (в пренебрежении малым по величине последним слагаемым) и задает фазовую границу между «сверхизлучательным» (когерентным) и нормальным состоянием, определяемым при $\lambda = 0$ и фиксированной температуре T атомного ансамбля.

На рис. 3 показано поведение параметра порядка при фазовом переходе в рассматриваемой системе. С экспериментальной точки зрения значительно проще варьировать атомно-оптическую отстройку, чем температуру. Сплошная линия построена для плотности $\rho = 0.27$, соответствующей достижимой в эксперименте [17, 18] отстройке $\delta/2\pi = -11$ ТГц. Пунктирная кривая построена в пределе возбуждений малой плотности. В этом случае выражение для параметра порядка (12) упрощается и принимает привычный вид

$$\lambda(\varepsilon) \simeq \lambda_\infty \left[1 - (\rho)^{\varepsilon/\varepsilon_c - 1}\right]^{1/2}.$$

Для положительных отстроек ($\delta > 0$) вопрос о рассматриваемом нами фазовом переходе требует отдельного обсуждения. Как было отмечено выше, при конечных значениях Ω_0 увеличение атомно-оптической отстройки δ выводит систему из термодинамического равновесия, если даже изначально оно было достигнуто, см. рис. 2. В этом смысле выполнение условия (5) позволяет создать инверсию населенностей в двухуровневой среде и осуществить неравновесный (или квазиравновесный) фазовый переход к лазерной генерации (см. [19]).

4. Поляритоны в микроволноводе

Рассмотрим поляритонную модель для нашей задачи условия ее применимости. Формально, гамильтониан атомно-оптической системы (13) может быть диагонализирован с помощью операторов уничтожения поляритонов $\Phi_{1,2}$, которые могут быть введены следующим образом:

$$\Phi_{1,2} = \vartheta_{2,1} \frac{1}{\sqrt{N}} S_- \pm \vartheta_{1,2} f, \quad (21a,б)$$

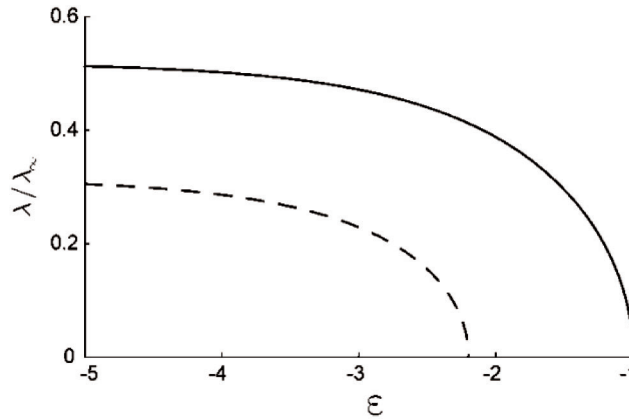


Рис. 3. Зависимость параметра порядка λ от нормированной атомно-оптической отстройки (параметр ε) при температуре атомного газа $T = 530$ К. Значение $\rho = 0,27$ (сплошная кривая) соответствует условиям эксперимента (см. [18]), $\rho = 0,1$ (штриховая кривая) определяет поведение атомно-оптической системы в пределе малой плотности (10)

где $\vartheta_{1,2}^2 = \frac{1}{2} \left(1 \pm \frac{\delta}{\sqrt{\delta^2 + 4\kappa^2}} \right)$ — коэффициенты Хопфилда, $S_- = \sum_{j=1}^{N_{at}} S_{-,j}$ — коллективный оператор атомной поляризации. Операторы уничтожения $\Phi_{1,2}$ соответствуют поляритонам верхней (Φ_1) и нижней (Φ_2) ветвей, соответственно. В пределе возбуждений малой плотности (10) поляритоны могут быть рассмотрены как бозонные частицы, когда выполняются соотношения $[\Phi_1, \Phi_1^\dagger] = [\Phi_2, \Phi_2^\dagger] = 1$. В условиях больших по величине ($|\delta| \gg \kappa$) и отрицательных отстроек δ поляритоны НДВ становятся фотоноподобными, т.е. $\Phi_2 \simeq -f$. В этом смысле рассматриваемый выше фазовый переход можно связать с когерентными (сверхтекучими) свойствами таких поляритонов при учете их слабого взаимодействия.

Однако имеющиеся эксперименты [17, 18] по термализации атомно-оптических состояний были выполнены в однопроходном режиме, длина хода луча в области высокой интенсивности лазерного поля составляла всего порядка 70 мкм, что физически означало, что среда являлась тонкой и время жизни рассматриваемых поляритонов, было мало по сравнению со временем термализации связанных атомно-оптических состояний.

В этой связи важным шагом в направлении исследования поляритонов в присутствии ОС, является использование специальных микротрубок (ср. с [21, 22]), которые при определенных условиях могут служить для увеличения времени атомно-оптического взаимодействия и, тем самым, существенного увеличения их времени жизни.

На рис. 4 приведен полый металлический цилиндрический волновод, использование которого предполагает погружение в камеру со смесью паров рубидия и буферного газа, параметры которых удовлетворяют условиям эксперимента [21]. Система связанных атомно-оптических состояний, формирующихся внутри волновода, находится, таким образом, в состоянии термодинамического равновесия при высоком давлении. Эффективность процесса термализации может быть увеличена, в первую очередь, благодаря пленению фотонов и сопутствующему увеличению параметра атомно-оптической связи.

Структура электромагнитного поля внутри идеального (без потерь) волновода известна. Она может быть найдена на основе решений уравнения Гельмгольца для скалярного потенциала поля — см., например, [29]. В результате, проекция волнового вектора на плоскость, перпендикулярную z -оси, $k_{\perp,mp} = g_{mp}/R$ квантуется; g_{mp} представляет собой p -ый

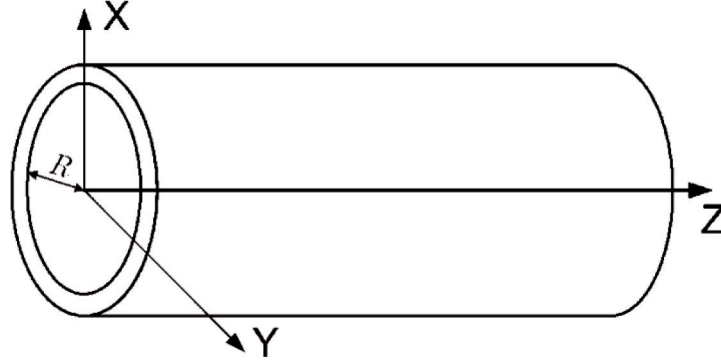


Рис. 4. Волновод для удержания фотонов (и поляритонов), R — радиус волновода

корень уравнения $J_m(k_{\perp}R) = 0$ ($J_m(x)$ — функция Бесселя первого рода m -го порядка), R — радиус волновода, m и p — целые числа, характеризующие азимутальное и поперечное распределение поля. В то же время вдоль оси z имеется континуум волновых чисел k_z . Физически это означает, что мы можем представить дисперсионное соотношение для фотонного поля в волноводе в следующем виде:

$$\omega_L \simeq ck_{\perp,mp} + \frac{\hbar k_z^2}{2m_{ph}}, \quad (22)$$

где нами была введена масса фотона $m_{ph} = \hbar k_{\perp,mp}/c$. Таким образом, в цилиндрическом волноводе пространственные степени свободы вдоль осей x и y оказываются «подавленными», и фотон удерживается в плоскости, перпендикулярной оси z . В то же время, выражение (22) подразумевает наличие отличной от нуля массы поляритона внутри волновода. Так, например, масса поляритона нижней поляритонной ветви m_{pol} порядка $2.6 \cdot 10^{-36}$ кг. Это говорит о возможности осуществления высокотемпературного фазового перехода в данной системе.

Важным свойством электромагнитного поля волновода является наличие у него *частоты отсечки*, т.е. такой частоты, при которой константа распространения волны становится равной нулю. В нашем случае частота отсечки определяется следующим образом $k_{mp}^{(c)} = g_{mp}/R$. С точки зрения эксперимента наиболее предпочтительным является использование фундаментальной TM_{01} -моды, которой соответствует квантовые числа $m = 0$ и $p = 1$ ($g_{01} = 2.4048$). В этом случае для соблюдения одномодового режима взаимодействия необходимо выполнение следующего неравенства $\mu_{1,2}, \omega_L > ck_{01}^{(c)}$, накладываемого на характерные частоты атомно-оптического взаимодействия. Это условие можно выразить через радиус R волновода как $c \frac{g_{01}}{\omega_{at} - |\delta|} < R < c \frac{g_{11}}{\omega_{at} + |\delta|}$, где $g_{11} \simeq 3.8317$. Выполнение последнего неравенства подразумевает, что с атомным ансамблем внутри волновода данного радиуса R эффективно взаимодействует единственная мода при больших значениях отстройки δ . Стоит отметить, что из приведенных выше условий следует, что диаметр волновода должен быть порядка длины волны излучения $\lambda_{Rb} \simeq 785$ нм, соответствующей «центру тяжести» дублета D-линии атома Rb, ср. [21].

5. Заключение

В работе обсуждается проблема осуществления высокотемпературного квазиравновесного фазового перехода в ансамбле двухуровневых атомов, взаимодействующих с оптическим полем в условиях ОС. Показано, что такой переход обусловлен термализацией

связанных атомно-оптических состояний в результате частых оптических столкновений с частицами буферного газа. Подобная термализация физически достижима при больших отрицательных значениях атомно-оптической отстройки. В рамках термодинамического подхода в приближении среднего поля получено уравнение на параметр порядка λ — нормированное среднее число поляритонов. Обосновано, что термализация связанных атомно-оптических состояний приводит к фотонному фазовому переходу в некоторое «сверхизлучательное» (когерентное) состояние, характеризующееся установлением определенной упорядоченности (равновесной) в двухуровневой атомной системе.

Нетривиальное решение уравнения (17) при $\lambda \neq 0$ показывает, что атомная среда в этом случае характеризуется макроскопической стационарной поляризацией, пропорциональной величине параметра порядка λ . Свойства равновесной связанной атомно-оптической системы позволяют сделать вывод о критических явлениях для фотоноподобных поляритонов НДВ в пределе малой плотности (10), формирующихся в среде. Для этих целей мы предлагаем использовать особые металлические волноводы, позволяющие увеличить параметр атомно-оптической связи и время жизни поляритона. Фактически, описываемый переход так же может быть интерпретирован, как переход к «сверхтекучему» (когерентному) состоянию поляритонов, представляющих собой суперпозицию квантового оптического поля и макроскопической поляризации атомной среды. В присутствии фазового перехода атомная поляризация осциллирует во времени с частотой, равной химическому потенциалу $\mu_2 \approx \omega_{at} - |\delta|$ для поляритонов НДВ. Это свойство рассматриваемой системы может быть использовано для экспериментального обнаружения предсказанного фазового перехода.

Стоит отметить, что рассматриваемая нами система может быть также задействована для решения известной задачи — получения термодинамически равновесной бозе—эйнштейновской конденсации атомных поляритонов. Для этого фотоноподобные поляритоны должны быть помещены в специальную ловушку. Для получения требуемого потенциала ловушки можно использовать, например, биконический волновод, у которого радиус R слабо меняется вдоль координаты z . Аналогичный диэлектрический волновод, представляющий собой конусообразное оптическое волокно, был недавно предложен для увеличения силы атомно-оптического взаимодействия (см. [30]). В нашем случае подобный волновод может быть использован для создания подходящего удерживающего потенциала для фотонов (поляритонов) вдоль оси z . Важно так же то, что при этом время жизни фотоноподобных поляритонов определяется добротностью резонатор Q и может быть достаточно велико. Эти вопросы будут являться предметом дальнейшего теоретического и экспериментального исследования в последующих публикациях.

Работа поддержана грантами РФФИ № 10-02-13300, 11-02-97513 и 12-02-90419, а также программами Министерства образования и науки РФ № 2.4053.2011, № 8.3303.2011 и НШ-3008.2012.2.

Авторы благодарны профессору Т. А. Вартаняну за полезные обсуждения.

Литература

- [1] Питаевский Л.П. Конденсаты Бозе—Эйнштейна в поле лазерного излучения // УФН. — 2006. — Т. 176, № 4. — С. 345-364.
- [2] Greiner M., Mandel O., Esslinger T., Hänsch T. W. and Bloch I. Quantum phase transition from a superfluid to a Mott insulator in a gas of ultracold atoms // Nature. — 2002. — V. 415. — P. 39-52.
- [3] Hopfield J. J. Theory of the Contribution of Excitons to the Complex Dielectric Constant of Crystals // Phys. Rev. — 1958. — V. 112, No. 5. — P. 1555-1567.
- [4] Агранович В.М. Дисперсия электромагнитных волн в кристаллах // ЖЭТФ. — 1959. — Т. 37, № 2. — С. 430-441.

- [5] Deng H., Weihs G., Santori C., Bloch J., Yamamoto Y. Condensation of Semiconductor Microcavity Exciton Polaritons // *Science*. — 2002. — V. 298, No. 1. — P. 199–202.
- [6] Deng H., Press D., Gutzinger S., Solomon G. S. Quantum Degenerate Exciton-Polaritons in Thermal Equilibrium // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — V. 97. — P. 146402.
- [7] Kasprzak J., Richard M., Kundermann S. et al. Bose–Einstein condensation of exciton polaritons // *Nature*. — 2006. — V. 43. — P. 409–414.
- [8] Utsunomiya S., Tian L., Roumpos G. et al. Observation of Bogoliubov excitations in exciton–polariton condensates // *Nature Phys.* — 2008. — V. 4. — P. 700–705.
- [9] Amo A., Sanvitto D., Laussy F. P. et al. Collective fluid dynamics of a polariton condensate in a semiconductor microcavity // *Nature*. — 2009. — V. 457. — P. 291–295.
- [10] Snoke D., Kavokin A. Are we there yet? Progress in condensation of quasiparticles // *Solid Communications*. — 2007. — V. 144. — P. 357–358.
- [11] Cohen-Tannoudji C., Dupont-Roc J., Grynberg G. *Atom–Photon Interactions: Basic Processes and Applications*. Wiley: New York, 2004. — 656 p.
- [12] Hedges R. E. M., Drummond D. L. and Gallagher A. Extreme-Wing Line Broadening and Cs-Inert-Gas Potentials // *Phys. Rev. A*. — 1972. — V. 6, No. 4. — P. 1519–1544.
- [13] Allard N., Kielkopf J. The effect of neutral nonresonant collisions on atomic spectral lines // *Rev. Mod. Phys.* — 1982. — V. 54, No. 4. — P. 1103–1182.
- [14] Royer A. Shift, width, and asymmetry of pressure-broadened spectral lines at intermediate densities // *Phys. Rev. A*. — 1980. — V. 22, No. 4. — P. 1625.
- [15] Лисица В. С. Яковленко С. И. Оптические и радиационные столкновения // *ЖЭТФ*. — 1974. — Т. 66, № 5. — С. 1550–1559.
- [16] Яковленко С.И. Поглощение мощного резонансного излучения при столкновительном уширении линий // *УФН*. — 1982. — Т. 136, № 4. — С. 594–620.
- [17] Vogl U., Weitz M. Spectroscopy of atomic rubidium at 500-bar buffer gas pressure: Approaching the thermal equilibrium of dressed atom-light states // *Phys. Rev. A*. — 2008. — V. 78, No. 1. — P. 011401(R).
- [18] Chestnov I. Yu., Alodjants A. P., Arakelian S. M., Nipper J., Vogl U., Vewinger F., Weitz M. Thermalization of coupled atom-light states in the presence of optical collisions // *Phys. Rev. A*. — 2010. — V. 81. — P. 053843.
- [19] Марков Р.В., Пархоменко А.И., Плеханов А.И., Шалагин А.М. Генерация на резонансном переходе атомов натрия при нерезонансном оптическом возбуждении // *ЖЭТФ*. — 2009. — Т. 136, № 2. — С. 211–223.
- [20] Alodjants A. P., Chestnov I. Yu., Arakelian S. M. High-temperature phase transition in the coupled atom-light system in the presence of optical collisions // *Phys. Rev. A*. — 2011. — V. 83. — P. 053802.
- [21] Vogl U., Sass A., Vewinger F., Solovev A., Mei Y., Schmidt O. G. Light confinement by a cylindrical metallic waveguide in a dense buffer-gas environment // *Phys. Rev. A*. — 2011. — V. 83. — P. 053403.
- [22] Schmidt O. G., Eberl K. Nanotechnology: Thin solid films roll up into nanotubes // *Nature*. — 2001. — V. 410, No. 2. — P. 168–169.
- [23] Лифшиц Е.М., Питаевский Л. П. *Теоретическая физика. Том 9*. М.: Наука, 1978. — 448 с.
- [24] Hepp K., Lieb E. H. On the superradiant phase transition for molecules in a quantized radiation field: the Dicke maser model // *Annals of Physics*. — 1973. — V. 76, No. 2. — P. 360–404.
- [25] Rzazewski K., Wodkiewicz K., Zakowicz W. Phase Transitions, Two-Level Atoms, and the A2 Term // *Phys. Rev. Lett.* — 1975. — V. 35, No. 7. — P. 432–434.
- [26] Liberti G., Zaffino R. L. Critical properties of two-level atom systems interacting with a radiation field // *Phys. Rev. A*. — 2004. — V. 70, No. 3. — P. 033808.
- [27] Wang Y. K., Hioe F. T. Phase Transition in the Dicke Model of Superradiance // *Phys. Rev. A*. — 1973. — V. 7, No. 3. — P. 831–83.
- [28] Eastham P. R., Littlewood P. B. The thermal equilibrium of a model microcavity Bose condensation of cavity polaritons beyond the linear regime: The thermal equilibrium of a model microcavity // *Phys. Rev. B*. — 2001. — V. 64, No. 23. — P. 235101.
- [29] Harrington R. F. *Time-Harmonic Electromagnetic Fields*. Wiley: New York, 2001. — 490 p.
- [30] Louyer Y., Meschede D. and Rauschenbeutel A. Tunable whispering-gallery-mode resonators for cavity quantum electrodynamics // *Phys. Rev. A*. — 2005. — V. 72, No. 3. — P. 031801(R).

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ С ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ

^{1,*}Н. А. Шурпо, ¹Д. В. Тимонин, ^{1,2,3}Н. В. Каманина

¹Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет

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

*shurpon@mail.ru

PACS 81.07.Ta, 78.67.Bf, 73.63.-b, 78.67.Sc, 73.50.Pz

Исследовано влияние квантовых точек CdSe/ZnS на фотопроводниковые и спектральные свойства полиимидной матрицы. Получено увеличение фототока (на один - два порядка) в тонкопленочной органической системе с наночастицами. В ближней ИК-области спектра обнаружен батохромный сдвиг в изучаемых нанокompозитах. Результаты работы могут быть востребованы для целей микро- и нанoeлектроники, солнечной энергетики и др.

Ключевые слова: квантовые точки, фотопроводимость, спектральные свойства, комплексообразование.

1. Введение

Известно, что в РФ определён перечень Критических технологий, среди которых направление «Нанотехнологии и наноматериалы» занимает приоритетное место. В связи с этим, изучение наноструктурированных материалов представляет собой современную и актуальную задачу. В данной работе изучаются нанокompозиты на основе полупроводниковых квантовых точек (КТ). В последнее время эти частицы активно изучаются научно-техническим сообществом [1,2], поскольку обладают отличными от объемных полупроводников свойствами, являются перспективными сенсбилизаторами органических материалов, способными оптимизировать свойства матрицы, в которые они вводятся, а также интересны благодаря своей практической реализации, например, в солнечной энергетике, биологии, медицине и других областях [3–5].

В работе [6] нами были проведены первые эксперименты по изучению влияния КТ на динамические характеристики жидкокристаллической (ЖК) среды, и были даны объяснения полученным результатам на основе модели, предложенной д.физ.-мат.н. Н.В. Каманиной для фуллеренсодержащего комплекса [7]. Было установлено, что введение КТ CdSe/ZnS в нематическую мезофазу, приводит к сокращению ее временных параметров: времени включения и выключения. Основная идея процесса ускорения разворота молекул ЖК основана на том, что введение комплекса с КТ увеличивает локальную поляризацию единицы объема среды, что вызывает появление быстрого отклика ЖК на управляющее воздействие. Это позволяет рассматривать перспективу использования КТ, наряду с фуллеренами, в будущем, для создания скоростных ЖК-устройств. В данной работе продолжаются и расширяются начатые исследования по изучению свойств нанокompозитов с КТ за счет более детального изучения фотопроводниковых и спектральных свойств систем с КТ CdSe/ZnS. С фундаментальной точки зрения,

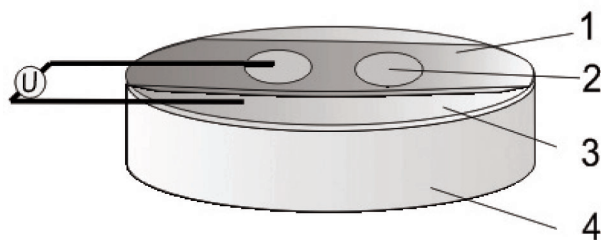


Рис. 1. Структура изучаемого образца: 1 — пленка полиимида, толщиной $d = 1\text{--}3\ \mu\text{m}$; 2 — Au-контакт; 3 — ITO-контакт; 4 — подложка.

изучение процессов сенсibilизации КТ позволяет определить корреляцию между динамическими и фотопроводниковыми свойствами допированной среды, с прикладной точки зрения - найти новые области применения для микро- и нанoeлектроники.

2. Экспериментальные условия, результаты и обсуждение

Для проводимых исследований в качестве полупроводниковых частиц использовался раствор квантовых точек CdSe/ZnS в тетрахлорэтane, разной концентрации: 0,3; 0,03 и 0,003 *wt. %*. Частицы были синтезированы химическим методом научным центром «Нанотех-Дубна». В качестве полимерных сред были выбраны фоточувствительные полиимиды 6 В с внутримолекулярным переносом заряда [8], где донором является трифениламин, а акцептором — диимидный фрагмент. Полупроводниковые частицы вводились в полиимиды для формирования эффективного комплекса: трифениламин — квантовая точка. Тонкие плёнки сенсibilизированного полиимида создавались методом центрифугирования; толщина плёнок была 1–3 μm . Плёнки наносились на стеклянные подложки, покрытые проводящими контактами на основе гетероструктуры окислов индия и олова (ITO). Верхним контактом служил золотой проводник. Измерение спектра пропускания в ближнем ИК-диапазоне проводилось на приборе - анализатор инфракрасный «ИнфРАЛЮМ® ФТ-10». Для измерения вольт-амперных характеристик использовался *Voltmeter—electrometer* В7-30 и *Characteriscope-Z*, тип TR-4805. К контактам прикладывалось напряжение смещения в диапазоне 1–30 В; измерялись величины темнового тока, а также фототока, возникающего при освещении исследуемой структуры лампой накаливания. Изображение изучаемого образца показано на рис. 1.

В результате измерений вольт-амперных характеристик полиимидных пленок с КТ было установлено, что при напряжении смещения между контактами на пленке в 30 В, токовые параметры изменяются от $2,5 \times 10^{-10}\ \text{A}$ для чистого полиимида до $10^{-9} \div 10^{-8}\ \text{A}$ для сенсibilизированного 0,003 *wt. %* КТ. Для сравнения в Табл. 1 приведены вольт-амперные данные для полиимидов с другими нанообъектами: фуллеренами C_{70} и углеродными нанотрубками (УНТ), изученными ранее [9, 10].

Сравнение данных показывает, что наиболее эффективными сенсibilизаторами, значительно улучшающими проводниковые свойства полиимидной матрицы, являются углеродные нанотрубки. При введении 0,1 *wt. %* нанотрубок токовые параметры изменяются с $10^{-12}\ \text{A}$ в чистых матрицах до $10^{-4}\text{--}10^{-3}\ \text{A}$ при напряжении смещения между контактами на пленке 1 В. При использовании малой концентрации КТ

ТАБЛИЦА 1. Вольт-амперные характеристики тонких пленок фоточувствительного полиимида 6 В, сенсibilизированного нанообъектами: фуллереном C_{70} , квантовыми точками CdSe/ZnS и углеродными нанотрубками

Напряжение смещения, V	Ток А, при световой засветке			
	Чистый полиимид (PI)	PI+0,2 wt. % C70	PI+0,003 wt. % КТ	PI+0,1 wt. % УНТ
0	2.8×10^{-12}	4.3×10^{-12}	–	
1	$\sim 10^{-12}$	–	–	$\sim 10^{-4} - 10^{-3}$
10	7.0×10^{-11}	1.1×10^{-10}	–	
20	1.4×10^{-10}	3.7×10^{-10}	–	
30	2.5×10^{-10}	8.0×10^{-10}	$\sim 10^{-9} - 10^{-8}$	

(0,003 wt.%) также получено некоторое улучшение (на один — два порядка) фотопроводниковых свойств тонкопленочной полиимидной матрицы, большее, чем для фуллеренов C_{70} с концентрацией 0,2 wt.%. Прежде всего, результаты проведенных измерений с использованием КТ в качестве сенсibilизаторов, интересны в силу того, что наблюдается корреляция между динамическими и фотопроводниковыми свойствами исследуемых структур. Предполагается, что при введении КТ формируется эффективный комплекс с переносом заряда: трифениламиновый фрагмент органической молекулы и квантовая точка, который, с одной стороны, влияет на ускорение времени переключения ЖК-молекул (время включения и выключения), а с другой стороны, увеличивает проводниковые свойства фоточувствительных матриц.

Подтвердить комплексообразование можно, например, спектральными измерениями. Последние показали, что для чистого полиимида, максимум поглощения в ближней ИК-области спектра располагается на длине волны $\lambda = 1178$ nm, а для органической матрицы с концентрацией КТ 0,03 wt.% максимум находится на длине волны $\lambda = 1190$ nm, то есть наблюдается батохромный сдвиг. Экспериментально зарегистрированное положение полосы поглощения в области $\lambda = 1190$ nm для системы полиимид — квантовая точка хорошо согласуется с рассчитанными по формуле (1) значениями [11]:

$$h\nu = I_D - E_A - W, \quad (1)$$

где $h\nu$ — квант света, активирующий систему; $I_D = 6,5$ eV — энергия ионизации донора; E_A — сродство к электрону акцептора; $W = 1,5$ eV — энергия поляризации связей. Для КТ CdSe сродство к электрону составляет $\sim 4,6$ eV, но с учетом внешней оболочки ZnS, ширина запрещенной зоны и, соответственно, сродство к электрону, увеличивается, что, например, подробно исследуется в работе [12] для КТ CdS/ZnS. Тогда при большем сродстве к электрону акцептора $E_A = 4,9$ eV, сдвиг в спектре поглощения соответствует 0,1 eV или длине волны 1240 nm (см. рис. 2).

На рис. 3 показана возможная схема переноса заряда от донорной части полиимида (трифениламина) на квантовую точку.

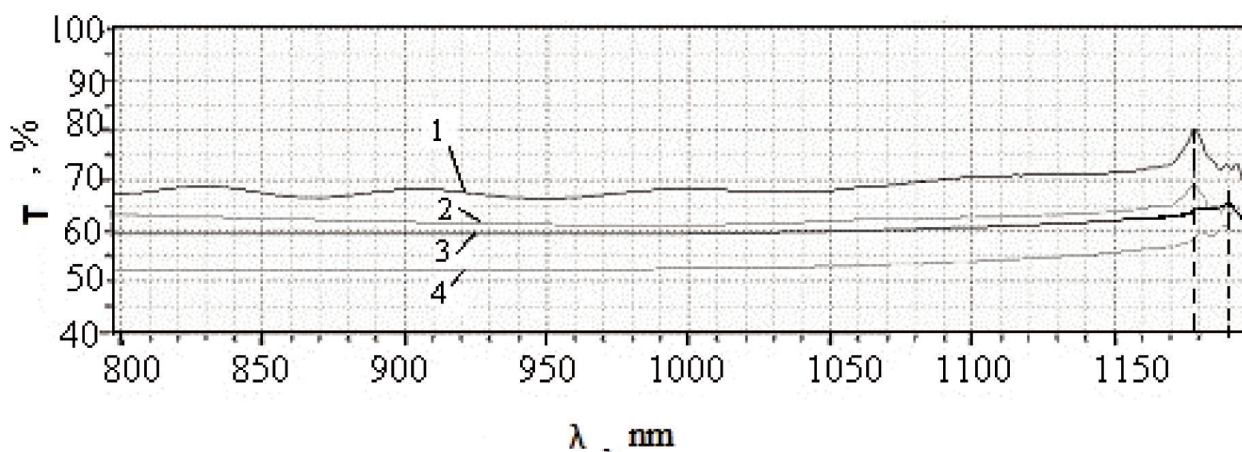


Рис. 2. Спектры пропускания: **1** — чистая полиимидная матрица; **2** — полиимид и 0,003 *wt.%* КТ; **3** — полиимид и 0,03 *wt. %* КТ; **4** — полиимид и 0,3 *wt. %* КТ

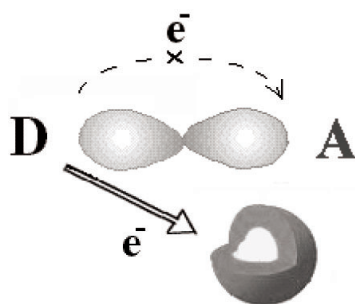


Рис. 3. Схема переноса заряда в системе: донорный фрагмент полиимида— квантовая точка

3. Заключение

В заключение отметим, что в данной работе анализируется поведение полупроводниковых квантовых точек типа CdSe/ZnS в органических полиимидных матрицах, проводится сравнение с поведением других нанообъектов в данной сопряжённой среде. Научная ценность проводимых исследований заключается в использовании качественно нового подхода: изменении поляризационных свойств среды при сенсбилизации её нанообъектами, в том числе КТ, для значительной модификации динамических, фотопроводниковых параметров. Заметим, что такой подход применён и к нематическим ЖК, сенсбилизированным комплексом полиимид-квантовые точки, что вызывает существенное уменьшение времен реакции и релаксации инерционной ЖК-среды, для чего, традиционно используются такие методы, как изменение вязкости жидких кристаллов, уменьшение толщины ЖК-слоя, увеличение приложенного к ячейке напряжения и др. Проведение экспериментов по введению КТ в органическую матрицу, показало изменение ее фотопроводниковых свойств и смещение спектра поглощения в длинноволновую область. В дальнейшей перспективе планируется более тщательно изучить изменение параметра порядка в сопряжённых матрицах с квантовыми точками, а также процесс корреляции между фотопроводниковыми и фоторефрактивными параметрами.

Результаты работы могут быть востребованы для целей солнечной энергетики, в устройствах записи-считывания, хранения и конверсии оптической информации, для замены электрооптических неорганических твёрдотельных кристаллов с высокими значениями прилаемого напряжения питания тонкоплёночными органическими электрооптическими ЖК-переключателями и конверторами лазерного излучения с малыми управляющими величинами питающего напряжения.

Работа была выполнена в отделе «Фотофизика сред с нанообъектами» ФГУП «НПК «ГОИ им. С. И. Вавилова» (начальник отдела д.физ.-мат.н. Н. В. Каманина), поддержана граном РФФИ №10-03-00916, ФЦП НТБ программой, проектом «Модулятор с ПЭВ», а также FP7 Program, Marie Curie Action, Project «BIOMOLEC». Частично результаты работы докладывались на 10-ой Конференции Молодых ученых (*Young Researchers' Conference «Materials Science and engineering»*) в г. Белград, Сербия, 21–23 декабря 2011 г. Авторы благодарят сотрудника ГОИ им. С. И. Вавилова с.н.с. П. Я. Васильева и аспирантов С. В. Серова и П. В. Кужакова за помощь в работе, а также выражают признательность д.физ.-мат.н. Н. М. Шмидт (Центр физики наногетероструктур Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе) за проведение альтернативных измерений фотопроводниковых параметров, показавших хорошее согласование с полученными данными авторами настоящей работы.

Литература

- [1] Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites // *Am. Chem.Soc.* — 1993. — V. 115, No. 19. — P. 8706–8715.
- [2] Greenham N.C., Peng X., Alivisatos A.P. Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity // *Phys.Rev. B.* — 1996. — V. 54, No. 24. — P. 17628–17637.
- [3] Emin S., Singh S. P., Han L., Satoh N., Islam A. Colloidal quantum dot solar cells // *Solar Energy.* — 2011. — V. 85, No. 6. — P. 1264–1282.
- [4] Jamieson T., Bakhshi R., Petrova D., Pocock R., Imani M., Seifalian A. M. Biological applications of quantum dots // *Biomaterials.* — 2007. — V. 28, No. 31. — P. 4717–4732.
- [5] Sun K., Vasudev M., Jung H.-S. et al. Applications of colloidal quantum dots // *Microelectronics Journal.* — 2009. — V. 40, No. 3. — P. 644–649.
- [6] Шурпо Н.А., Каманина Н.В., Вакштейн М.С. Влияние полупроводниковых квантовых точек CdSe/ZnS на динамические свойства нематической жидкокристаллической среды // *Письма в ЖТФ.* — 2010. — Т. 36, № 7. — С. 54–59.
- [7] Каманина Н.В. Фуллеренсодержащие диспергированные нематические жидкокристаллические структуры: динамические характеристики и процессы самоорганизации // *Успехи физических наук.* — 2005. — Т. 175, № 4. — С. 445–454.
- [8] Kamanina N.V., Vasilenko N.A. Influence of operating conditions and of interface properties on dynamic characteristics of liquid-crystal spatial light modulators // *Opt. Quantum Electron.* — 1997. — V. 29, No. 1. — P. 1–9.
- [9] Kamanina N.V., Serov S.V., Savinov V.P., Uskoković D.P. Photorefractive and photoconductive features of the nanostructured materials // *International Journal of Modern Physics B (IJMPB).* — 2010. — V. 24, No. 6–7. — P. 695–702.
- [10] Shurpo N.A., Kamanina N.V., Serov S.V., Shmidt A.V., Margaryan H.L. Futures of fullerenes and carbon nanotubes for nonlinear optics and display application // *Diamond Relat. Mater.* — 2009. — V. 18. — P. 931–934.
- [11] Ванников А.В., Гришина А.Д. Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов. М.: «Наука», 1984. — Т. 261 с.
- [12] Kasem K. K., Dahn M., Zia N., Fnney A. Photoelectrochemical Production of Hydrogen in Aqueous Suspensions Nanoparticles Composites of CdS/ZnS // *Materials Sciences and Applications.* — 2011. — V. 2, No. 11. — P. 1631–1638.

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ МАССИВОВ ОРИЕНТИРОВАННЫХ НАНОСТЕРЖНЕЙ ОКСИДА ЦИНКА НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЦИНКА, ДОПИРОВАННОГО АЛЮМИНИЕМ И СУРЬМОЙ

¹А. И. Гаврилов, ²А. Н. Баранов, ^{2,3}Б. Р. Чурагулов, ⁴Б. П. Михайлов

¹Факультет Наук о Материалах, Московский Государственный Университет им.
М. В. Ломоносова

²Химический факультет, Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова

³Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН

⁴Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН

¹gavrilov@inorg.chem.msu.ru

PACS 81.07.Gf

Гидротермальным (ГТ) методом получены наноструктуры оксида цинка, ориентированные на подложках из металлического цинка (в том числе допированного алюминием и сурьмой). Установлено, что оптимальные параметры синтеза ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $t = 6\text{ч}$, концентрация раствора ЭДА $C = 4,5\text{М}$) способствует образованию менее дефектных и более упорядоченных структур. Согласно данным РФА, фотолюминесцентной и КР-спектроскопии, свойства наностержней ZnO, допированных алюминием или сурьмой, изменяются в зависимости от концентрации допанта.

Ключевые слова: наностержни, оксид цинка, гидротермальный синтез.

1. Введение

В последние годы большой интерес вызывает получение и исследование свойств функциональных материалов на основе наноструктурированных систем с заданными физико-химическими свойствами. Это относится и к материалам на основе оксида цинка. Согласно литературным данным, одномерные наноструктуры на основе оксида цинка, такие как стержни, трубки и др., широко используются в электронных и оптоэлектронных устройствах [1], в газовых и ионоселективных сенсорах [2, 3], полевых транзисторах [4], солнечных батареях [5], а также в качестве фотокатализаторов [6].

Одним из важных направлений исследований оксида цинка является изучение зависимости строения и морфологии его частиц от условий синтеза и содержания различных добавок, то есть допирования, которое является эффективным методом регулирования оптических, электрических и магнитных свойств, это позволяет получать образцы с заданными свойствами для конкретного практического применения. Типичными допантами, увеличивающими концентрацию носителей заряда ZnO, являются элементы III (Al, In, Ga) группы, а допанты V группы вводят для изменения типа носителей заряда от электронного к дырочному (N, P, As, Sb) [7].

Для получения нанокристаллического оксида цинка используются такие методы, как синтез из газовой фазы (CVD и PVD) [8] и из растворов, включая темплатный метод,

электрофоретическое осаждение и др. Особый интерес представляет метод гидротермальной кристаллизации [9], который позволяет варьировать в достаточно широких пределах форму и размеры получаемых кристаллитов за счет изменения температуры, состава растворов, вести процесс при относительно низких температурах (ниже 300°C). Одним из наиболее перспективных и в то же время относительно малоизученных методов синтеза оксида цинка в гидротермальных условиях является рост наноструктур ZnO на подложке металлического цинка в присутствии органических реагентов. Предполагается, что использование подобного подхода позволит синтезировать упорядоченные полупроводниковые наноструктуры на проводящих металлических подложках, а получаемые материалы могут найти применение в перспективных оптоэлектронных устройствах.

Целью настоящей работы является получение квазиодномерных наноструктур ZnO на подложках из металлического цинка, легированного алюминием и сурьмой, гидротермальным методом при оптимальных параметрах и установление взаимосвязи между концентрацией допанта, микроморфологией и оптическими характеристиками ориентированных наностержней ZnO.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез образцов

Для проведения гидротермального синтеза использовали следующие реактивы: цинковые пластины (99,999%, Sigma-Aldrich) толщиной 0,25 мм и размером 5×5 мм², этилендиамин (ч.д.а.) и дистиллированную воду. Предварительно готовили растворы этилендиамина (ЭДА) различной концентрации в воде. Были проведены синтезы, в которых в качестве исходного прекурсора использовались подложки из металлического цинка и из сплавов цинка с алюминием и сурьмой, приготовленные методом вакуумной плавки в Институте металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН. Концентрации алюминия в сплавах подбирались таким образом, чтобы они были несколько меньше эвтектической концентрации (2,4% Al [10]). В случае сплавов с сурьмой один состав обладал концентрацией несколько меньшей, чем эвтектический (1,4% Sb [10]), другой – несколько большей. На первом этапе была приготовлена шихта для 4 составов. Содержание алюминия по шихте составляло 1 и 2 ат% (образцы Zn1%Al и Zn2%Al), а содержание сурьмы 1 и 3 ат% (образцы Zn1%Sb и Zn3%Sb). Шихту помещали в кварцевые ампулы, которые вакуумировали до 5·10⁻² мм рт.ст., а затем отпайвали. Для сплавления компонентов шихты ампулу помещали в вертикальную электропечь с температурой 600–700°C. Выдержка при указанных температурах составляла 0,5 часа, охлаждение проводилось вместе с печью. Слитки сплавов были разрезаны методом электроэрозионной резки на круглые пластины толщиной 200–300 мкм. После этого проводилась их шлифовка и полировка на наждачной бумаге различной зернистости. Затем, образцы, содержащие добавки алюминия, были подвергнуты холодной прокатке до толщины 100 мкм. Образцы, легированные сурьмой, из-за высокой хрупкости не могли быть подвержены процессу прокатки. Рентгеноспектральный микроанализ (PCMA) образцов Zn1%Al, Zn2%Al, Zn1%Sb, Zn3%Sb подтвердил наличие алюминия или сурьмы в образцах, соответственно. Средний атомный процент цинка и алюминия 98,1% и 1,9% для образца Zn1%Al; 97,5% и 2,5% для образца Zn2%Al. Средний атомный процент цинка и сурьмы составлял 98,7% и 1,3% для Zn1%Sb; 97,1% и 2,9% для Zn3%Sb.

Металлические подложки предварительно промывались дистиллированной водой и ацетоном, затем закреплялись в специальном держателе. После этого тефлоновую ячейку

заполняли раствором реагента и помещали в автоклав микрореактора «Раар 4593» с автоматическим режимом выхода на нужную температуру и поддержания изотермического режима (при температуре 180°C погрешность поддержания и измерения температуры $\pm 1^\circ\text{C}$, погрешность измерения давления $\pm 0,1$ МПа), продолжительность синтеза 6 ч, степень заполнения автоклава 70%). По окончании гидротермального синтеза автоклав вынимали из печи и охлаждали до комнатной температуры, извлекали тefлоновую ячейку с подложкой, которую промывали ацетоном, дистиллированной водой и сушили на воздухе при 60°C.

2.2. Рентгенофазовый анализ (РФА)

Исследования фазового состава проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 (Япония) с вращающимся анодом. Съёмку проводили в режиме на отражение (геометрия Брегга-Брентано) с использованием $\text{Cu}_{K\alpha}$ излучения (ср. длина волны $\lambda = 1,54183 \text{ \AA}$). Параметры работы генератора: ускоряющее напряжение 50 кВ, ток трубки 250 мА. Съёмку проводили в кварцевых кюветах без усредняющего вращения. Параметры съёмки: интервал углов $2\theta = 20 - 70^\circ$, шаг по $2\theta - 0,02^\circ$, скорость регистрации спектров — $5^\circ/\text{мин}$.

Полученные дифрактограммы анализировали с использованием базы данных ICDD JCPDS PDF-2 в пакете программ Win XPOW.

2.3. Растровая электронная микроскопия (РЭМ)

Исследование микроструктуры образцов проводили на растровом электронном микроскопе LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия) с системой микроанализа INCA Energy + Oxford. Ускоряющее напряжение электронной пушки составляло 5–20 кВ. Изображения получали во вторичных электронах при увеличениях до $50000\times$ и регистрировали в оцифрованном виде на ЭВМ.

2.4. Спектроскопия образцов

Спектроскопия комбинационного рассеивания (КР)

Спектры комбинационного рассеяния были получены на рамановском микроскопе Renishaw InVia с использованием лазера с длиной волны 514 нм (Ar, 20 мВт) с варьiruемой с помощью фильтров мощностью в интервале 0,00005 — 100%. Исследование образцов осуществлялось в геометрии обратного рассеяния с помощью конфокального микроскопа Leica DMLM. Фокусное расстояние составляло 250 мм, размер пучка лазера изменялся от 1 до 300 мкм. В качестве детектора использовали CCD-камеру (576×384 пикселей). Калибровку шкалы осуществляли с использованием стандартного образца — монокристаллического кремния (520 см^{-1}).

Фотолюминесцентная спектроскопия

Измерения фотолюминесцентных (ФЛ) свойств полученных образцов проводили на фотолюминесцентном спектрометре Perkin Elmer LS-55. Для подавления паразитного излучения использовали фильтр UG-5. Съёмку производили в двух режимах: сканирование по спектру испускания (при фиксированной длине волны возбуждения), сканирование по спектру возбуждения (варьировали длину волны возбуждения и регистрировали изменение интенсивности испускания света с фиксированной длиной волны). Длина волны возбуждающего излучения составляла 300 нм, испущенное излучение регистрировали в диапазоне 350–700 нм.

3. Результаты и обсуждение

Отдельные полученные результаты, в частности по исследованию влияния параметров гидротермального (ГТ) и гидротермально-микроволнового (ГТМВ) синтеза на микроморфологию наностержней ZnO, выращенных на подложке из металлического цинка, представлены в [11], где были определены оптимальные условия гидротермального синтеза вертикально ориентированных к поверхности цинковой фольги наностержней ZnO: $T = 180^\circ\text{C}$, продолжительность синтеза $t = 6$ ч, концентрация раствора этилендиамина ЭДА $C = 4,5$ М. Поэтому в настоящей публикации основное внимание уделено сравнению результатов по микроморфологии, физико-химическим и оптическим свойствам образцов, полученных на подложках из сплавов цинка с алюминием или сурьмой в диапазоне составов от 0 до 3%.

Синтез и исследование наноструктур оксида цинка, легированных алюминием. По данным РЭМ, в результате гидротермальной обработки при оптимальных параметрах (в среде 4,5 М раствора ЭДА, $T = 180^\circ\text{C}$, $t = 6$ ч) сплавов цинка с алюминием происходит формирование ориентированных наноструктур ZnO (образцы 2 и 3, табл. 1), кроме того в обоих случаях на концах некоторых стержней наблюдается формирование сферических частиц (рис. 1). Размеры синтезированных стержней ZnO представлены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1. Фазовый состав и микроморфология образцов, полученных гидротермальным методом на подложке из металлического цинка и на подложках из сплавов цинка с алюминием и сурьмой

Образец	Прекурсор	Условия синтеза	Размер частиц (РЭМ), ($\pm 10\%$)	Фазовый состав
1	Zn(фольга), ЭДА(4,5М)	180°C , 6ч	$W \sim 1,2\mu\text{м}$, $L \sim 10\mu\text{м}$	Цинкит+ Цинк
2	Zn1%Al, ЭДА(4,5М)	180°C , 6ч	$W \sim 1\mu\text{м}$, $L \sim 10\mu\text{м}$	Цинкит+ Цинк+ AlOOH(боемит)
3	Zn2%Al, ЭДА(4,5М)	180°C , 6ч	$W \sim 1\mu\text{м}$, $L \sim 10\mu\text{м}$	Цинкит+ Цинк+ AlOOH(боемит)
4	Zn1%Sb, ЭДА(4,5М)	180°C , 6ч	$W \sim 1\mu\text{м}$, $L \sim 10\mu\text{м}$	Цинкит+ Цинк+ Sb _{мет.}
5	Zn3%Sb, ЭДА(4,5М)	180°C , 6ч	$W \sim 1\mu\text{м}$, $L \sim 10\mu\text{м}$	Цинкит+ Цинк+ Sb _{мет.}

По данным РСМА, в результате гидротермального синтеза средний атомный процент цинка и алюминия в образцах ZnO составляет: 43,3 % и 1,03% (Al/Zn $\sim$ 2,4%) для образца 2 и 36,7% и 2,13% (Al/Zn $\sim$ 5,5%) для образца 3.

По данным РФА, на рентгенограмме образцов 2 и 3 помимо пиков ZnO и металлического цинка присутствует слабые пики, относящиеся к метагидроксиду алюминия AlO(OH) (ортогональная модификация — боемит, пространственная группа: C_{mc2} ; $a = 3,69$ Å,

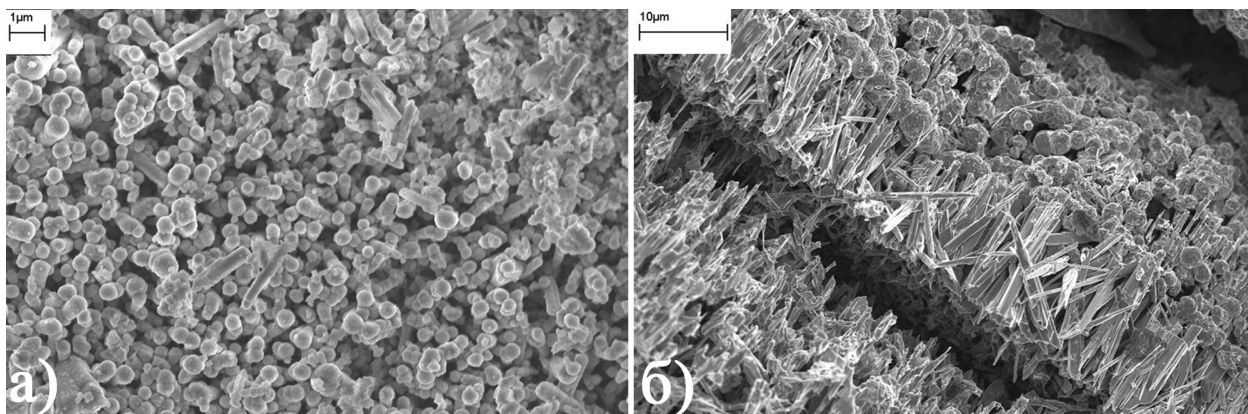


Рис. 1. Микрофотографии (РЭМ) образцов 2(а) и 3(б), полученных гидротермальной обработкой подложек $\text{Zn1\%Al}$ и $\text{Zn2\%Al}$, соответственно

$b = 12,24 \text{ \AA}$, $c = 2,86 \text{ \AA}$, JCPDS карточка № 72–359). Для исследования влияния добавок алюминия был проведен модельный эксперимент (при тех же параметрах синтеза), в котором в качестве исходной подложки служил металлический алюминий. В результате гидротермальной обработки алюминиевой фольги на поверхности подложки образуются наностержни, длина (L) и ширина (W) которых — $300 \div 1000 \text{ нм}$ и $50\text{--}300 \text{ нм}$, соответственно. По данным РФА, полученные наностержни представляют собой модификацию метагидроксида алюминия AlO(OH) — боемит. Следует отметить, что согласно [12], в результате гидротермальной обработки алюминиевой фольги в растворе ЭДА образовывались наностержни гидроксида алюминия. Таким образом, согласно полученным данным и проведенному модельному эксперименту было показано, что наличие добавок алюминия не приводит к существенному изменению морфологии и фазового состава полученных стержней ZnO . В связи с этим, было проведено изучение возможности внедрения алюминия в структуру оксида цинка.

По данным РФА, происходит сдвиг максимумов пиков ZnO в сторону меньших углов для образца 2, что может свидетельствовать о частичном замещении цинка на алюминий в структуре оксида цинка. В тоже время для образца 3 сдвиг происходит в сторону больших углов. Были подсчитаны параметры и объем элементарной ячейки для синтезированных образцов (табл. 2): объем элементарной ячейки в случае образца 2 незначительно уменьшается, а в случае образца 3 — увеличивается.

Для дальнейшего изучения вхождения алюминия в структуру оксида цинка полученные образцы были исследованы с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. Частоты, проявляющиеся в спектрах КР (рис. 2) при $378, 410, 437 \text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к $A_1(\text{TO})$, $E_1(\text{TO})$ и E_2 колебательным модам цинкита, соответственно [13, 14]. Пик на 331 см^{-1} появляется из-за происходящих мультифононных процессов [13].

Следует отметить, что в спектрах образцов 2 и 3 не было обнаружено колебательных мод, соответствующих какой-либо алюминий содержащей фазе. Два широких пика с центрами в 555 и 671 см^{-1} , появляющиеся в спектре образца 3 принято связывать с большой концентрацией точечных дефектов [15].

Большое количество дефектов также подтверждается увеличением интенсивности пиков в сине-зеленой области в спектрах фотолюминисценции образцов 2 и 3 (рис. 3). Следует отметить сдвиг пиков, соответствующих рекомбинации экситонов для образцов 2 и 3, максимумы которых расположены при 375 и 385 нм , соответственно. Сдвиг на 6 нм

ТАБЛИЦА 2. Параметры и объем элементарной ячейки образцов 1–5

Образец	Параметры и объем элементарной ячейки (в скобках указана величина погрешности)		
	a, Å	c, Å	V, Å ³
1	3,2512 (7)	5,2105 (11)	47,698 (14)
2	3,2490 (4)	5,2080 (6)	47,609 (8)
3	3,2530 (16)	5,2129 (24)	47,77 (3)
4	3,2518 (11)	5,2104 (17)	47,715 (23)
5	3,2548 (25)	5,219 (5)	47,88 (5)

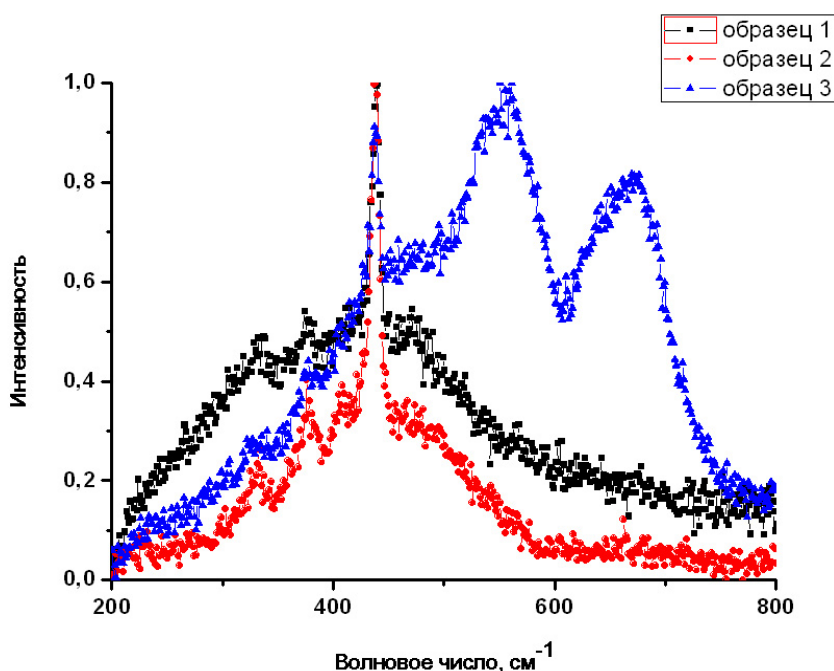


Рис. 2. КР-спектры образцов 1, 2 и 3

в УФ-область для образца 2 может свидетельствовать о вхождении алюминия в структуру оксида цинка.

Таким образом, на основании данных, полученных методами РФА, КР- и ФЛ- спектроскопии можно высказать предположение, что в случае образца 2 происходит вхождение алюминия в структуру оксида цинка. В случае образца 3 наблюдается иная картина. Согласно данным КР- и ФЛ- спектроскопии (наличие добавочного пика в КР-спектре образца 3, увеличение интенсивности пиков в сине-зеленой области спектра люминесценции), гидротермальный синтез в этом случае приводит к формированию стержней оксида цинка.

Синтез и исследование наноструктур оксида цинка, легированных сурьмой. По данным РЭМ, в результате гидротермальной обработки образцов Zn1%Sb и Zn3%Sb в 4,5 М

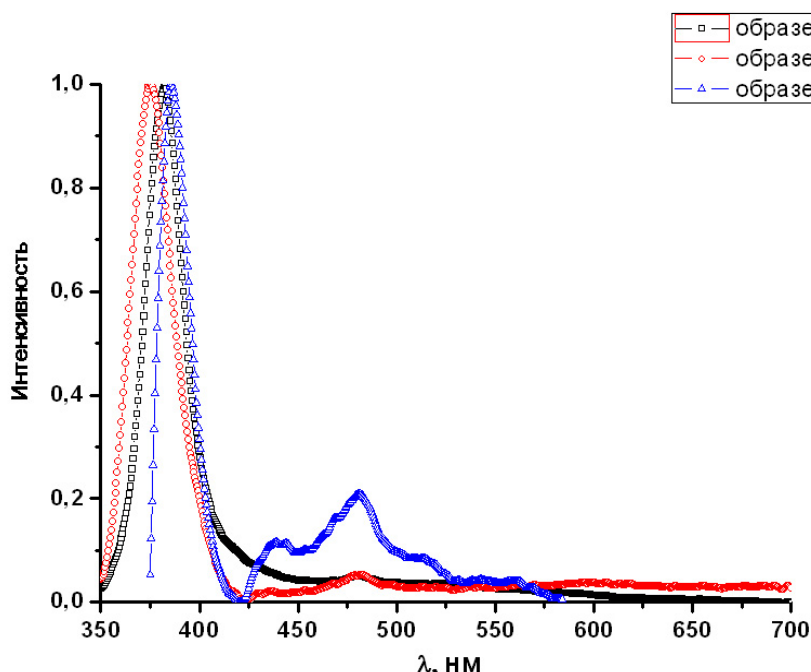
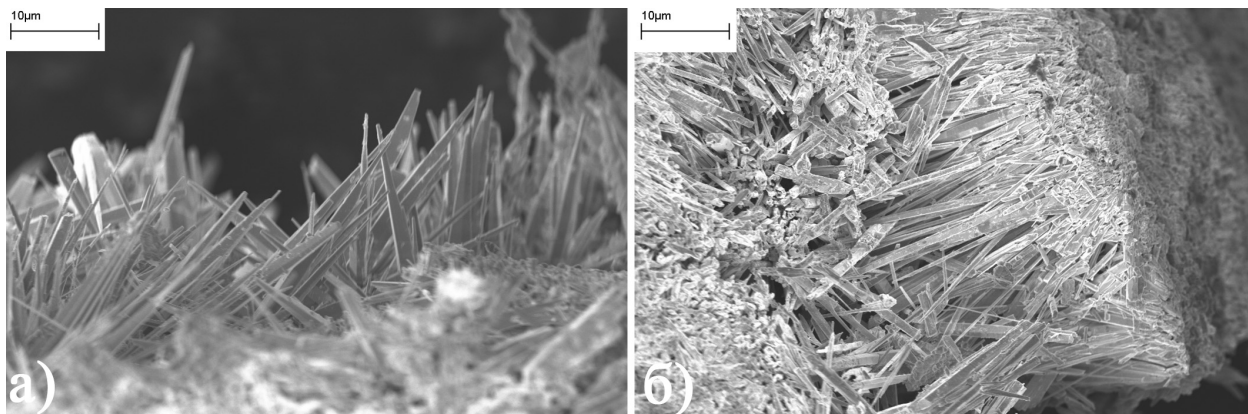


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции образцов 1, 2 и 3

растворе ЭДА ($T = 180^\circ\text{C}$, $t = 6$ ч) происходит формирование ориентированных наноструктур ZnO (образцы 4 и 5, соответственно), образование каких-либо других частиц не наблюдается (рис. 4). Размеры синтезированных стержней ZnO представлены в табл. 1.

По данным РСМА, в результате гидротермального синтеза средний атомный процент цинка и сурьмы в образцах ZnO составляет: 53,78% и 0,1% ($\text{Sb/Zn} \sim 0,2\%$) для образца 4 и 41,0% и 2,38% ($\text{Sb/Zn} \sim 5,8\%$) для образца 5. Следует отметить, что согласно литературным данным [16], использование в качестве исходных прекурсоров водных растворов солей сурьмы приводит к формированию наностержней оксида цинка лишь с малыми концентрациями допанта ($\sim 0,1$ ат%).

По данным РФА на рентгенограмме образцов 4 и 5 помимо пиков ZnO и металлического цинка присутствует слабые пики, относящиеся к металлической сурьме (пространственная группа: $R\bar{3}m$; $a = 4,307\text{\AA}$, $c = 11,273\text{\AA}$, JCPDS карточка № 35-732).

Рис. 4. Микрофотографии (РЭМ) образцов 4(а) и 5 (б), полученных гидротермальной обработкой подложек $\text{Zn1\%Sb}$ и $\text{Zn3\%Sb}$, соответственно

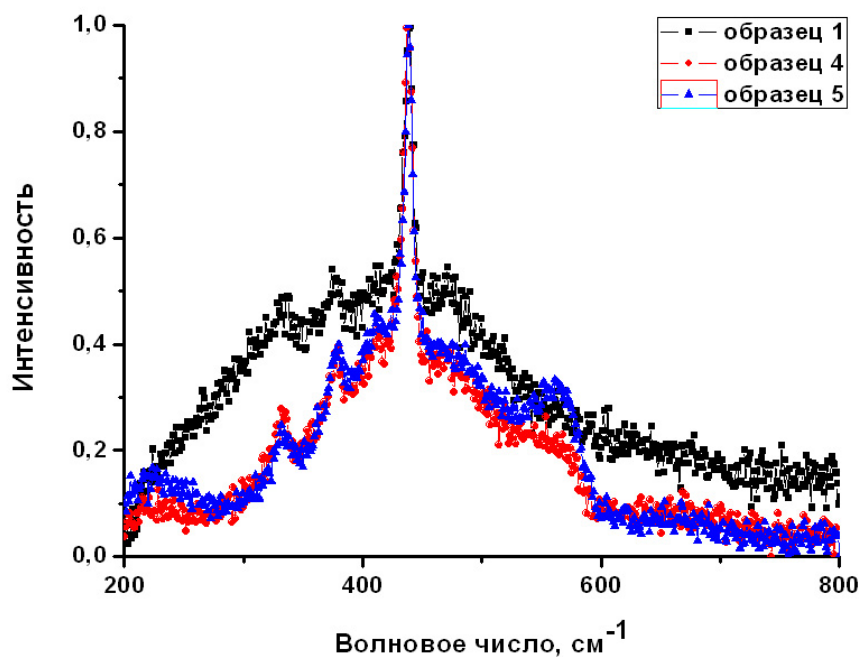


Рис. 5. КР-спектры образцов 1, 4 и 5

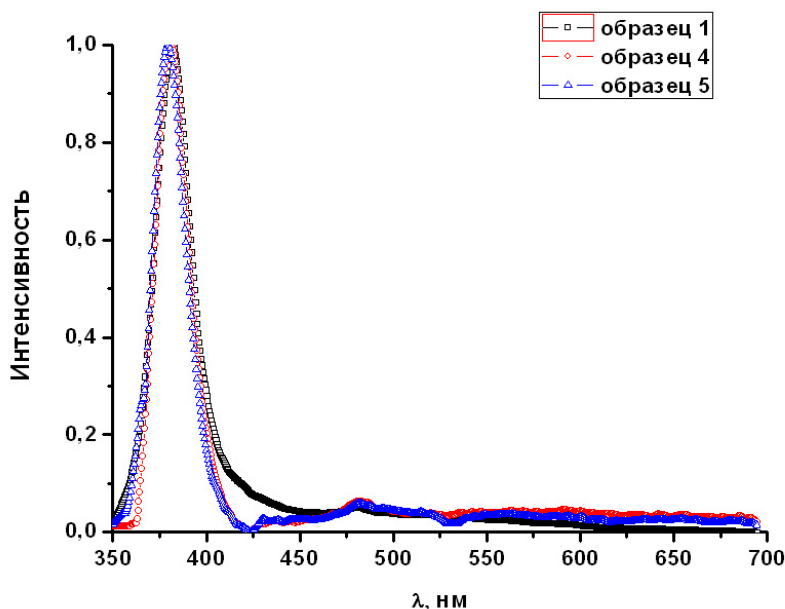


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции образцов 1, 4 и 5

По данным РФА, происходит сдвиг максимумов пиков ZnO в сторону больших углов для обоих образцов, что может свидетельствовать о частичном вхождении сурьмы в структуру оксида цинка. Были подсчитаны параметры и объем элементарной ячейки для синтезированных образцов (табл. 2). Таким образом, согласно данным РФА, происходит увеличение параметров и объема элементарной ячейки.

Для дальнейшего изучения вхождения сурьмы в структуру оксида цинка полученные образцы были исследованы с помощью КР-спектроскопии (рис 5). Как и в случае образцов 2 и 3, допированных алюминием, на КР-спектрах образцов 4 и 5 присутствуют частоты на 378, 410, 437 см^{-1} , которые могут быть отнесены к $A_1(\text{TO})$, $E_1(\text{TO})$ и E_2 колебательным модам цинкита, соответственно [13, 14]. Пик на 331 см^{-1} появляется из-за происходящих мультифононных процессов [15].

Следует отметить, что в спектрах образцов 4 и 5 не было обнаружено колебательных мод, соответствующих какой-либо фазе, содержащей сурьму (рис. 5). Кроме того в спектрах допированных образцов присутствует широкий пик с центром в 561 см^{-1} , интенсивность которого увеличивается при увеличении концентрации допанта. Согласно [17], данный пик, характерный для образцов, допированных сурьмой, является суперпозицией пиков соответствующих точечным дефектам в оксиде цинка и $E_1(\text{LO})$ колебательной моде ZnO .

Увеличение дефектности также подтверждается незначительным увеличением интенсивности пиков в сине-зеленой области на спектрах фотолюминисценции образцов 4 и 5 (рис. 6).

Таким образом, на основании полученных данных (сдвиг максимумов пиков на рентгенограмме, наличие добавочного пика на КР-спектрах) можно высказать предположение, что в обоих случаях (образцы 4 и 5) происходит допирование оксида цинка сурьмой.

4. Выводы

В настоящей работе гидротермальным методом получены наноструктуры оксида цинка, ориентированные на подложках из металлического цинка (в том числе допированного алюминием и сурьмой). Выявлены оптимальные параметры синтеза ($T = 180^\circ\text{C}$, $t = 6$ ч, концентрация раствора ЭДА $C = 4,5$ М), которые в случае образцов на подложке из металлического цинка способствуют образованию менее дефектных и более упорядоченных структур. Согласно данным РФА, фотолюминесцентной и КР-спектроскопии, свойства наностержней ZnO , допированных алюминием или сурьмой, систематически изменяются в зависимости от концентрации допанта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 10-03-00463) и Программы Президента РФ по Поддержке ведущих научных школ (грант НШ-6143.2010.3).

Литература

- [1] Huang M. H., Mao S., Feick H., Yan H., Wu Y., Kind H., Weber E., Russo R., Yang P. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers // *Science*. — 2001. — V. 292. — P. 1897-1899.
- [2] Rodriguez J. A., Jirsak T., Dvorak J., Sambasivan S., Fischer D. Reaction of NO_2 with Zn and ZnO : Photoemission, XANES, and Density Functional Studies on the Formation of NO_3 // *J. Phys. Chem. B*. — 2000. — V. 104. — P. 319-328.
- [3] Willander M. Zinc oxide nanowires: Controlled low temperature growth and some electrochemical and optical nano-devices // *J. of Material Chemisrty*. — 2009. — V. 19. — P. 1006-1018.
- [4] Liu C. H., Zapfen J. A., Yao Y., Meng X. M., Lee C. S., Fan S. S., Lifshitz Y., Lee S. T. High-density, ordered ultraviolet light-emitting ZnO nanowire arrays // *Adv. Mater.* — 2003. — V. 15. — P. 838-841.
- [5] Law M., Greene L. E., Johnson J. C., Saykally R., Yang P. D. Nanowire dye-sensitized solar cells // *Nat. Mater.* — 2005. — V. 4. — P. 455-459.
- [6] Hariharan C. Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited // *Appl. Catal. A: Gen.* — 2006. — V. 304. — P. 55-61.
- [7] Aoki T., Shimizu Y., Miyake A., Nakamura A., Nakanishi Y., Hatanaka Y. p-Type ZnO Layer Formation by Excimer Laser Doping // *Phys. Status Solidi (b)*. — 2002. — V. 229. — P. 911-914.
- [8] Zhong Lin Wang. Nanostructures of Zinc Oxide // *Materials Today*. — 2004. — V. 6. — P. 26-33.

- [9] Min Guo, Peng Diao, Shengmin Cai. Hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays: Dependence of morphology and alignment ordering upon preparing conditions // *J. Solid State Chem.* — 2005. — V. 178. — P. 1864-1873.
- [10] Лякишев Н.П., Банных О.А. Диаграммы состояния двойных металлических систем. — М.: «Машиностроение», 2000. — 448 с.
- [11] Гаврилов А.И., Баранов А.Н., Чурагулов Б.Р., Третьяков Ю.Д. Получение ориентированных наностержней оксида цинка на подложках из металлического цинка гидротермальной обработкой // *Доклады Академии Наук. Серия Химия.* — 2010. — Т. 432, № 4. — С. 486-489.
- [12] Dev A., Kar S., Chakrabarti S., Chaudhuri S. Optical and field emission properties of ZnO nanorod arrays synthesized on zinc foils by the solvothermal route // *Nanotechnology.* — 2006. — V. 17. — P. 1533-1540.
- [13] Damen T.C., Porto S.P.S., Tell B. Raman Effect in Zinc Oxide // *Phys. Rev.* — 1966. — V. 142. — P. 570-574.
- [14] Liang J., Liu J., Xie Q., Bai S., Yu W., Qian Y. Hydrothermal Growth and Optical Properties of Doughnut-Shaped ZnO Microparticles // *J. Phys. Chem. B.* — 2005. — V. 109. — P. 9463-9467.
- [15] Bundesmann C., Ashkenov N., Schubert M., Spemann D., Butz T., Kaidashev E. M., Lorenz M., and Grundmann M. Raman scattering in ZnO thin films doped with Fe, Sb, Al, Ga, and Li // *Appl. Phys. Lett.* — 2003. — V. 83. — P. 1974-1977.
- [16] Kortounova E.V., Lyutin V.I., Dubovskaya V.D. and Chvanski P.P. The growth of zinc oxide crystals with impurities // *High Pressure Res.* — 2001. — V. 20. — P. 175-183.
- [17] Viseu T., de Campos J. A., Rolo A. G., de Lacerda-Aroso T., Cerqueira M. F., Alves E. ZnO Thin Films Implanted with Al, Sb and P: Optical, Structural and Electrical Characterization // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* — 2009. — V. 9. — P. 3574-3577.

СПИНОДАЛЬНЫЙ РАСПАД В СИСТЕМЕ $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ И ФОРМИРОВАНИЕ ИЕРАРХИЧЕСКИ ОРГАНИЗОВАННЫХ НАНОСТРУКТУР

С. А. Кириллова¹, В. И. Альмяшев¹, В. В. Гусаров^{1,2}

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

refractory-sveta@mail.ru, vac@mail.ru, Victor.V.Gusarov@gmail.com

PACS 81.30.Bx, 64.75.Jk

Экспериментально исследовано фазообразование в системе $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ в области жидкофазного расслаивания. Построена термодинамически оптимизированная фазовая диаграмма системы $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$. Рассчитана кривая спиновального распада фаз. Показано, что при быстром охлаждении расплава распад фаз в жидкофазной области протекает по спиновальному механизму с образованием иерархически организованных наноструктур.

Ключевые слова: спиновальный распад, иерархически организованная наноструктура, фазовая диаграмма, диоксид кремния, диоксид титана.

1. Введение

Интерес к материалам с иерархически организованным пространственным распределением фаз, в том числе, наноструктурированным материалам, связан с уникальными функциональными и конструкционными характеристиками, которыми они обладают и возможностью целенаправленно варьировать их свойства в очень широких пределах [1-4]. Особого внимания заслуживает изучение процессов образования иерархических структур. Одним из таких процессов является фазовый распад и, в частности, расслаивание в жидкой фазе — ликвация [5-12]. Структуры, возникающие при быстром охлаждении образцов из области ликвации, можно отнести к иерархическим из-за появления целого ряда подуровней с размером округлых включений от 0.01 до 10 мкм [6].

Материалы с иерархической структурой, возникающей при кристаллизации несмешивающихся вязких оксидных жидкостей, по классификации [2], можно отнести к наноматериалам второго класса, содержащим на низших уровнях иерархии наноразмерные блоки (кристаллиты), включенные в стеклообразную или кристаллическую матрицу. Помимо размерного фактора значительное влияние на свойства таких материалов оказывают форма и пространственное распределение телесных областей фаз по объему материала. Иерархическая структура материалов, образующихся при охлаждении ликвирующих расплавов, отражает историю их формирования, зародышеобразования и роста телесных областей фаз [13] и определяет, как правило, основные функциональные характеристики материалов [10, 11, 14-17].

Исследование процессов фазообразования в системе $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ важно для интерпретации и прогноза взаимодействия диоксидов титана и кремния при получении стекол, стеклокерамики, керамики, в том числе материалов с иерархической структурой. На основе

компонентов системы возможно создание принципиально новых материалов, обладающих уникальными механическими, оптическими и каталитическими свойствами [18-23].

Данные по системе $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$, приведенные в работах [24-37], весьма противоречивы. В работе [24] построена фазовая диаграмма системы $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ с одной эвтектикой и без области жидкофазного расслаивания. Авторы [25] обнаружили в системе область несмешиваемости двух жидких фаз в интервале от 35.7 до 75.1 мол. % TiO_2 и температуре монотектики 1580 °С. В работе [26] исследовалась часть фазовой диаграммы со стороны диоксида кремния (> 84 мол. % SiO_2) на воздухе. Обнаружена одна эвтектика, а область несмешиваемости двух жидких фаз на диаграмме не отмечена. Автор работы [27], исследуя систему в восстановительных условиях, пришел к тем же результатам. В работе [28] вопреки предыдущим исследованиям обнаружили в системе два ряда твердых растворов, существование которых в дальнейшем в работе [29] не подтвердилось. Область несмешиваемости двух жидких фаз на этой версии диаграммы также не отмечена. Авторы [29] уточнили положение эвтектической точки определенной в [26]. По данным работы [29] эвтектика в системе $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ соответствует составу 8.1 мол. % TiO_2 и температуре 1550 ± 4 °С. В работе [29] приведены данные о положении в системе области несмешиваемости двух жидких фаз, возникающей при 1780 ± 10 °С в интервале от 15.0 до 90.9 мол. % TiO_2 , т.е. существенно отличающиеся от данных работы [25].

В работе [30] приведена расчетная диаграмма состояния системы, полученная на основании ранее опубликованных данных о фазовых равновесиях в системе и термодинамических данных по SiO_2 и TiO_2 [31]. Отмечено, что экспериментальные данные по границам области несмешиваемости двух жидких фаз неизвестны, а критическая точка купола расслаивания — 56.3 мол. % TiO_2 и 2618 °С, получена только исходя из данных термодинамического моделирования области несмешиваемости жидких фаз. Кроме того, принято во внимание существование твердых растворов со стороны TiO_2 . Следует отметить, что в работе [30] использован подход, базирующийся на объединении имеющейся экспериментальной информации о фазовых равновесиях и термодинамических свойствах фаз системы, последующем описании свойств каждой фазы математической моделью, содержащей набор настраиваемых параметров, и проведении процедуры поиска параметров моделей фаз оптимальным образом отвечающих всей имеющейся информации о фазовых равновесиях интересующей исследователя системы. Данный подход получил широкое распространение и фактически стал стандартом при проведении термодинамической оптимизации фазовых диаграмм. В литературе метод получил аббревиатуру CALPHAD (от английского CALculation of PHase Diagrams) [38].

В работах [32, 33] на основании экспериментальных данных [29, 34-36] и собственных данных по границам области несмешиваемости двух жидких фаз предложен вариант термодинамически оптимизированной на основе субрегулярной модели расплава диаграммы фазовых равновесий в системе $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$. В случае, когда термодинамические параметры используемой модели принимаются независимыми от температуры, критическая точка купола расслаивания — 50.8 мол. % TiO_2 и 2374 °С, а для линейной зависимости параметров модели от температуры — 54.7 мол. % TiO_2 и 2339 °С.

В работе [37] на оригинальной установке методом ДТА подтвержден эвтектический и монотектический характер диаграммы состояния системы $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$. Уточнена температура эвтектического (1543 ± 3 °С) и монотектического (1780 ± 7 °С) превращений. Температура эвтектики несколько расходится с ранее полученными литературными данными, однако в целом можно считать, что экспериментальные данные достаточно хорошо согласуются с ранее полученными результатами в работах [26, 29]. С помощью растровой электронной микроскопии доказано наличие области двух несмешивающихся расплавов.

Данные, полученные для температуры монотектического превращения, совпадают с результатами работы [29], а результаты для линии ликвидус выше температуры монотектики так же им не противоречат. На основании координат линии ликвидус и точек неинвариантных превращений определены параметры модели субрегулярных ионных растворов [39] для расплавов системы $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ и построена термодинамически оптимизированная фазовая диаграмма в области температур 1500–1900 °С.

Таким образом, несмотря на большое количество работ по изучению фазовых равновесий в системе $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$, существует ряд противоречащих друг другу сведений о положении линий фазовых равновесий, экспериментальные данные в области несмешиваемости двух жидких фаз выше температуры монотектики крайне ограничены и границы купола расслаивания в данной системе исследованы недостаточно.

Целью работы является изучение возможности использования процесса фазового распада расплава в системе $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ для формирования материалов со сложной иерархической структурой. В связи с этим необходимо экспериментальное исследование фазовых равновесий в системе $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ в области жидкофазного расслаивания, построение термодинамически оптимизированной фазовой диаграммы и определение закономерностей фазообразования при охлаждении расплавов.

2. Методика эксперимента

В качестве реактивов использовали диоксиды титана (содержание основного вещества 99.3 масс. %) и кремния (бразильский горный хрусталь – содержание основного вещества 99.99 масс. %). Исходные компоненты смешивались в среде этилового спирта в течение 0.5 часа в агатовой ступке, при массе навески 0.5 г. Образцы прессовали при давлении 5 МПа и проводили термическую обработку на воздухе в муфельных печах «СНОЛ» с выдержкой при температурах 1200, 1300 °С в течение 2 и 5 ч. Охлаждение образцов проводилось как в режиме закалки на воздухе, так и в режиме остывающей печи.

Фазовый состав образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М на CuK_α -излучении. Идентификация пиков на дифрактограмме проводилась с помощью программного комплекса PDWin 4.0.

Визуально-политермический анализ и закалку образцов проводили в микропечи Галахова [40, 41]. Температура фиксировалась посредством микропирометра спектрального отношения фирмы Raytek, что позволило исключить необходимость градуировки температуры в микропечи в зависимости от величины, выделяемой на нагревателе мощности, в отличие от традиционно использовавшейся методики [40]. Рабочая область измерения температуры в микропечи — 1000–2500 °С. Погрешность измерения температуры составляет ± 15 °С. Измерения проводили в инертной атмосфере (гелий марки А с содержанием основного компонента 99.995 об. %) при общем давлении в системе ~ 0.125 МПа. Устройство микропечи позволяет осуществлять программы нагрев – изотермическая выдержка – охлаждение в автоматическом режиме, а также проводить закалку образцов сбрасыванием их вместе с держателем в холодную зону печи. Использование микропирометра и возможность сохранения видеопотока и протокола эксперимента (в частности кривых нагрева и охлаждения в ходе эксперимента) позволяет дать оценку скорости охлаждения образца в случае, когда образец остывает вместе с печью и, соответственно, реализовать программы, когда скорость охлаждения образца можно варьировать.

Для проведения исследований в микропечи Галахова отбирались фрагменты подготовленных образцов с характерными размерами $\sim 3 \times 3 \times 1$ мм (~ 7.5 мг), которые закреплялись в вольфрамовом держателе и помещались в изотермическую зону микропечи.

Микроструктуру, элементный состав образцов и состав отдельных фаз определяли методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на сканирующем электронном микроскопе АВТ-55, оснащенный микрозондовой приставкой Link Analytical 10000/S85. Все микрофотографии были получены в режиме фазового контраста (детектор отраженных электронов). Погрешность определения содержания элементов в среднем составляла 0.3 масс. %.

3. Методика расчета

Термодинамическую оптимизацию фазовой диаграммы осуществляли по методу CALPHAD [38]. В качестве термодинамической модели расплава была выбрана модель субрегулярных растворов:

$$G^l(x, T) = G^{0l}(T) + (1 - x)x [(1 - x) \cdot Q_{\text{SiO}_2}(T) + x \cdot Q_{\text{TiO}_2}(T)] + RT [(1 - x) \ln(1 - x) + x \ln x], \quad (1)$$

где $Q_{\text{SiO}_2}(T) = a_{\text{SiO}_2} + b_{\text{SiO}_2} \cdot T$ и $Q_{\text{TiO}_2}(T) = a_{\text{TiO}_2} + b_{\text{TiO}_2} \cdot T$ – энергии смешения компонентов друг в друге (задаваемые в виде линейных зависимостей от температуры), Дж/моль; x – содержание компонента TiO_2 , мольные доли; T – температура, К; $G^l(x, T)$ – энергия Гиббса жидкой фазы, Дж/моль; $G^{0l}(T)$ – стандартная энергия Гиббса жидкой фазы, Дж/моль ($G^{0l}(T) = 0$); R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К). Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса для SiO_2 ($G^{0\text{SiO}_2}(T)$) задавалась исходя из имеющихся данных о температурной зависимости теплоемкости (83.5 Дж/(моль·К) для жидкой фазы и $77.583 - 0.044536 \cdot 10^8/T^2 - 60.75 \cdot T/10^4 + 277.7 \cdot T^2/10^8$ Дж/(моль·К) для кристобалита), теплоте (9.60 кДж/моль) и энтропии фазового перехода «кристобалит – жидкая фаза» (4.81 Дж/(моль·К)) [42]. Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса для TiO_2 ($G^{0\text{TiO}_2}(T)$) рассчитывалась на основании рекомендованной IUPAC температуры плавления (1843 °С) [43] и имеющейся информации о теплоте фазового перехода «рутил – жидкая фаза» (66.944 кДж/моль) [44].

Исходя из условий равенства химических потенциалов (2):

$$\left. \begin{array}{l} \mu_{\text{SiO}_2}^{l_1} = \mu_{\text{SiO}_2}^{l_2} \\ \mu_{\text{TiO}_2}^{l_1} = \mu_{\text{TiO}_2}^{l_2} \end{array} \right|_{T \geq T_m} \quad \mu_{\text{TiO}_2}^s = \mu_{\text{TiO}_2}^{l_2} \Big|_{T=T_m} \quad \left. \begin{array}{l} \mu_{\text{SiO}_2}^s = \mu_{\text{SiO}_2}^{l_1} \\ \mu_{\text{TiO}_2}^s = \mu_{\text{TiO}_2}^{l_1} \end{array} \right|_{T=T_e}, \quad (2)$$

где μ – соответствующие химические потенциалы компонентов в сосуществующих фазах, индексы l_1 и l_2 отвечают сосуществующим жидким фазам, индекс s – соответствующим твердым фазам, T_m и T_e – температуре монотектики и эвтектики, была решена обратная задача нахождения параметров субрегулярной модели (3) по выборке экспериментальных данных (табл. 2):

$$\begin{aligned} RT \ln(1 - x^{l_1}) + (x^{l_1})^2 [2(1 - x^{l_1}) \cdot Q_{\text{SiO}_2}(T) - (1 - 2x^{l_1}) \cdot Q_{\text{TiO}_2}(T)] = \\ RT \ln(1 - x^{l_2}) + (x^{l_2})^2 [2(1 - x^{l_2}) \cdot Q_{\text{SiO}_2}(T) - (1 - 2x^{l_2}) Q_{\text{TiO}_2}(T)] \\ RT \ln x^{l_1} + (1 - x^{l_1})^2 [(1 - 2x^{l_1}) \cdot Q_{\text{SiO}_2}(T) + 2x^{l_1} \cdot Q_{\text{TiO}_2}(T)] = \\ RT \ln x^{l_2} + (1 - x^{l_2})^2 [(1 - 2x^{l_2}) \cdot Q_{\text{SiO}_2}(T) + 2x^{l_2} Q_{\text{TiO}_2}(T)]. \end{aligned} \quad (3)$$

$$G^{0\text{SiO}_2}(T) = RT \ln(1 - x) + x^2 [2(1 - x^{l_2}) \cdot Q_{\text{SiO}_2}(T) - (1 - 2x^{l_2}) Q_{\text{TiO}_2}(T)]$$

$$G^{0\text{TiO}_2}(T) = RT \ln x + (1 - x)^2 [(1 - 2x) \cdot Q_{\text{SiO}_2}(T) + 2x Q_{\text{TiO}_2}(T)]$$

После нахождения параметров модели (3) решалась прямая задача построения бинодали и кривых ликвидуса (4):

$$\begin{aligned}\frac{\partial G^l(x^{l_1}, T)}{\partial x^{l_1}} &= \frac{\partial G^l(x^{l_1}, T)}{\partial x^{l_1}} \quad \frac{G^l(x^{l_2}, T) - G^l(x^{l_1}, T)}{x^{l_2} - x^{l_1}} = \frac{\partial G^l(x^{l_2}, T)}{\partial x^{l_2}} \\ \frac{\partial G^l(x^{l_2}, T)}{\partial x^{l_2}} &= \frac{G^l(x^{l_2}, T) - G^{0TiO_2}(T)}{x^{l_2} - 1} \quad \frac{\partial G^l(x^{l_1}, T)}{\partial x^{l_1}} = \frac{G^l(x^{l_1}, T) - G^{0SiO_2}(T)}{x^{l_1}}. \quad (4) \\ \frac{\partial G^l(x^{l_1}, T)}{\partial x^{l_1}} &= \frac{G^l(x^{l_1}, T) - G^{0TiO_2}(T)}{x^{l_1} - 1}\end{aligned}$$

4. Результаты и обсуждение

После обжига образцов при температурах 1200, 1300 °С по данным рентгенофазового анализа TiO_2 находится в виде рутила, а SiO_2 в виде двух структурных модификаций — кристобалита (основная часть) и кварца, причем по мере увеличения продолжительности выдержки и повышения температуры отжига содержание кристобалита увеличивается (рис. 1). Для термообработки в микropечи Галахова и дальнейшего исследования использовались образцы, отожженные при $T=1300$ °С в течение 5 часов (охлаждение образцов — закалка на воздухе), так как именно при этих условиях в образцах зафиксировано максимальное содержание кристобалита — равновесной фазы для интересующей области фазовой диаграммы.

На рис. 2а-в приведена микроструктура образцов отожженных при $T=1300$ °С в течение 5 часов. Образцы имеют достаточно однородную для проведения эксперимента в микropечи Галахова микроструктуру с характерным размером частиц $TiO_2 \leq 3$ мкм и SiO_2 до 10 мкм (рис. 2а-в).

На рис. 2г-е показано изменение микроструктуры образцов после их термообработки в микropечи Галахова при различных температурах (изотермическая выдержка 10 мин., закалка). На основе анализа приведенных на рис. 2г-е данных можно заключить, что с повышением температуры доля жидкой фазы увеличивается. На рис. 2д,е выделены области, находившиеся при изотермической выдержке в жидком состоянии. Состав этих областей, определенный методом РСМА, приведен в табл. 1 (рис. 2д,е, области 1 и 2).

На рис. 3 приведены результаты ДТА образца, содержащего 42.9 мол. % TiO_2 , отожженного при 1300 °С в течение 5 часов (закалка на воздухе). По данным ДТА температура солидуса данной системы составляет 1482 °С, что более чем на 50° ниже эвтектической температуры, приводимой другими авторами [29, 36]. Такое различие может быть связано как с фиксацией температуры эвтектики по максимуму теплового эффекта в предыдущих работах, что не соответствует принятым IUPAC рекомендациям [44], так и с систематической погрешностью определения температур фазовых переходов.

Следует отметить, что эвтектический состав, определенный экстраполяцией данных РСМА (рис. 2д,е, области 1 и 2, табл. 1) на эвтектическую температуру существенно отличается от эвтектического состава, приведенного в работах [29, 36], и наиболее близок к данным работы [28]. Далее при расчете фазовых равновесий в системе SiO_2 – TiO_2 использовались данные о составе и температуре эвтектики работы [29], где приведены наиболее подробные экспериментальные данные по эвтектической области системы.

Для образца, содержащего 50 мол. % TiO_2 , при 1773 °С наблюдается расслаивание в жидкой фазе (рис. 4а,б). Для более точного определения состава сосуществующих жидкостей были проведены эксперименты с образцами, содержащими 25 и 75 мол. % TiO_2 . Микроструктура анализируемых областей представлена на рис. 4в,г.

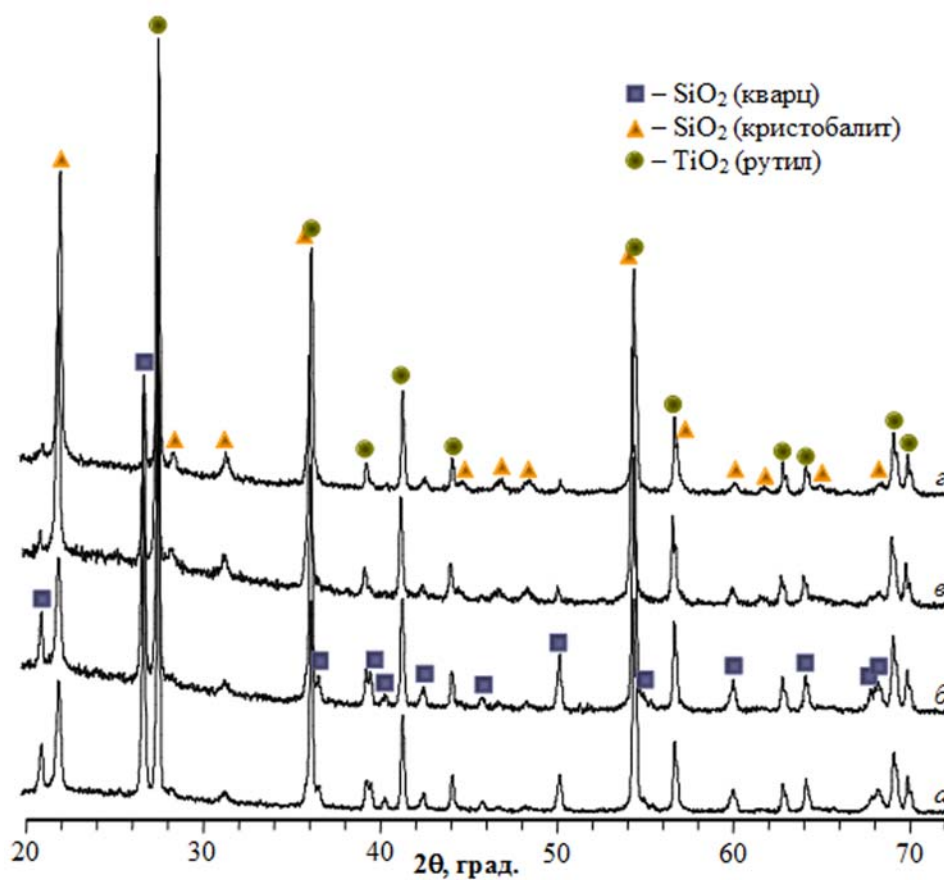


РИС. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов на основе системы $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$, содержащих 50 мол. % TiO_2 отожженных при *а* — $T=1200^\circ\text{C}$ в течение 2 часов, охлаждение в режиме остывающей печи; *б* — $T=1200^\circ\text{C}$ в течение 2 часов, закалка на воздухе; *в* — $T=1300^\circ\text{C}$ в течение 2 часов, закалка на воздухе; *г* — $T=1300^\circ\text{C}$ в течение 5 часов, закалка на воздухе

ТАБЛИЦА 1. Результаты анализа состава областей, выделенных на рис. 2, 4, 5, полученные методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА)

Рисунок	Анализируемая область	Содержание TiO_2 , мол.%	Температура, $^\circ\text{C}$
2 <i>д</i>	область 1	21.9	1580
2 <i>е</i>	область 2	22.8	1630
4 <i>а</i>	по всей площади	21.9	1773
4 <i>б</i>		79.4	
4 <i>в</i>		29.3	1810
4 <i>г</i>		85.2	1800
5 <i>а</i>		27.9	1960
5 <i>б</i>		34.1	
5 <i>в</i>		72.9	
5 <i>г</i>		74.9	

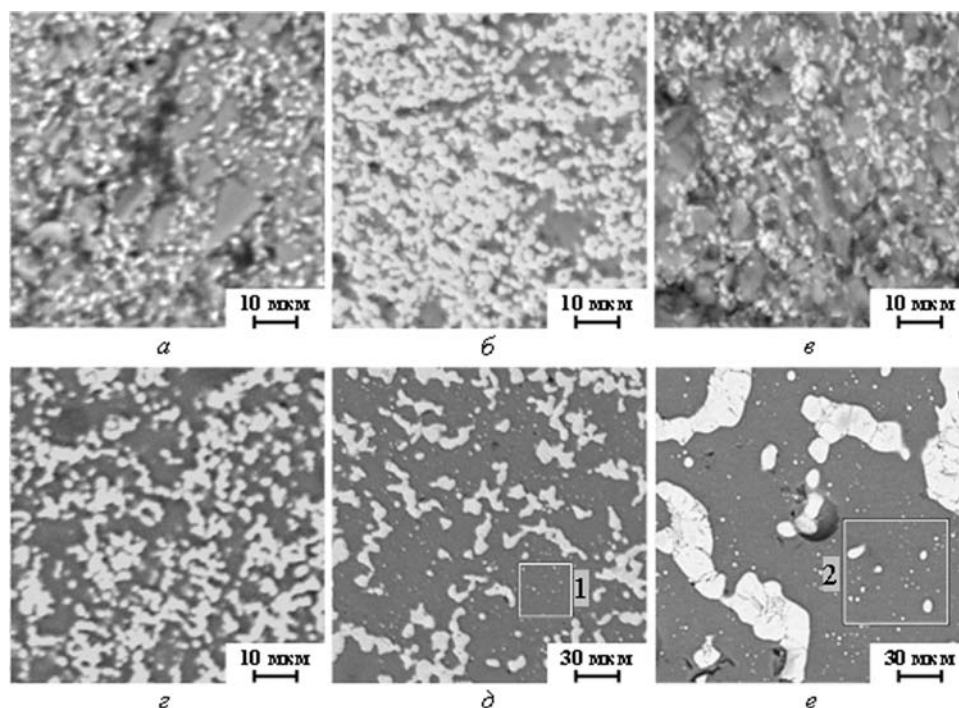


Рис. 2. Микрофотографии образцов на основе системы $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$, содержащих *a* — 25, *б* — 75, *в-е* — 50 мол. % TiO_2 . *a-в* — исходные образцы и образцы после 10 мин. изотермической выдержки в микропечи Галахова при температурах: *г* — 1530, *д* — 1580, *е* — 1630 °C и последующей закалки. Темная фаза — фаза на основе SiO_2 , светлая фаза — фаза на основе TiO_2

Для образца, содержащего 50 мол. % TiO_2 , проведены эксперименты в микропечи Галахова в режиме изотермический отжиг — закалка в интервале температур 1920–2114 °C. Микроструктура и состав выбранных для анализа зон приведены на примере образцов, полученных после 1 мин. изотермической выдержки в микропечи Галахова при температуре 1960 °C и последующей закалки (рис. 5, табл. 1).

Обращает на себя внимание, что с учетом погрешности экспериментальных данных, состав выбранных зон со стороны SiO_2 (рис. 5*а*) практически не изменяется с повышением температуры. Такое возможно, например, при условии существенной термодинамической устойчивости жидкости со стороны SiO_2 по сравнению с сосуществующей жидкой фазой со стороны TiO_2 вплоть до критической точки области расслаивания. Также данный экспериментальный факт может быть связан с кинетической затрудненностью массопереноса в жидкой фазе со стороны SiO_2 из-за ее высокой вязкости. Рассмотренные гипотетические возможности такого поведения бинодали со стороны SiO_2 не находят достаточных теоретических обоснований. Таким образом, остается предположить, что при выборе данных зон не учитываются явления, связанные с кинетикой охлаждения несмешивающихся расплавов и корректность их выбора вызывает сомнение. При внимательном изучении микроструктуры макрослоя закристаллизованной жидкости со стороны SiO_2 обращают на себя внимание вторичные каплеобразные выделения на основе TiO_2 (рис. 5*б*). Природа их появления, с одной стороны, может быть связана с затрудненным массопереносом в вязкой жидкости, а, с другой стороны, с возможностью вторичного фазового разделения в процессе охлаждения системы. Исходя из последнего предположения за состав жидкости со стороны SiO_2 , по-видимому, следует выбирать именно зоны с вторичными каплеобразными выделениями на

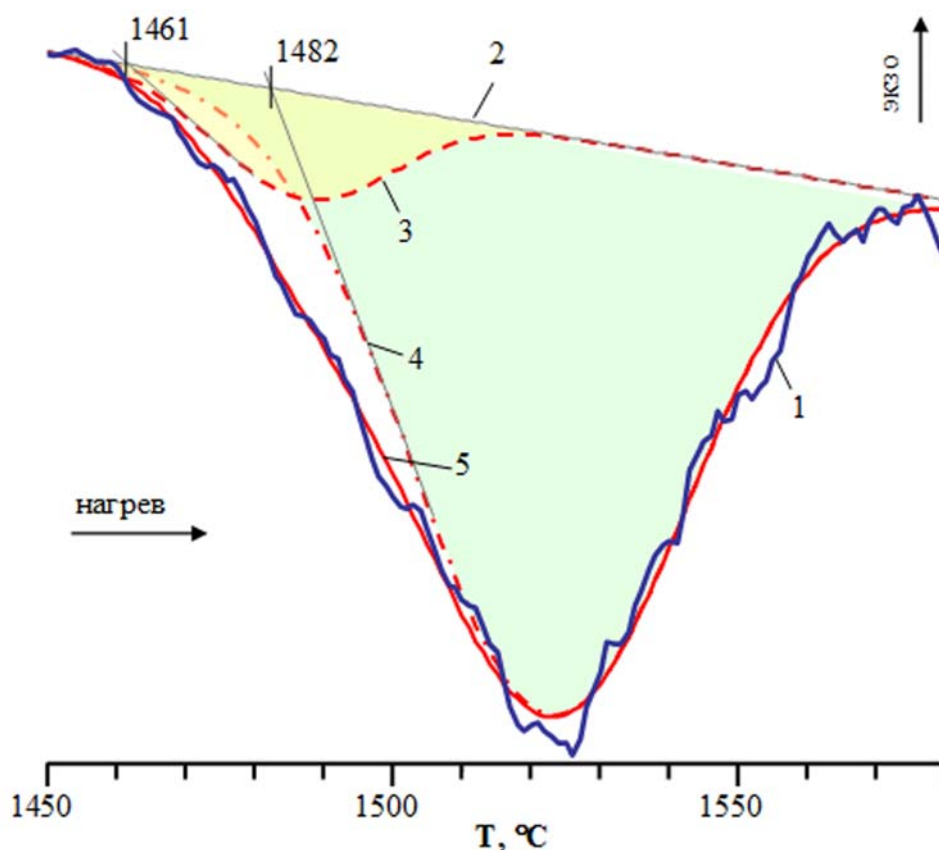


Рис. 3. Кривая ДТА образца системы $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$, содержащего 42,9 мол. % TiO_2 : 1 — экспериментальная кривая; 2 — базовая линия; 3 и 4 — результат разложения кривой 1 на составляющие эффекты; 5 — сумма кривых 3 и 4

основе TiO_2 (рис. 5б). Состав областей со стороны наибольшего содержания TiO_2 выделен в отдельный массив данных (рис. 5в,г). Отсутствие в этих областях вторичных выделений со стороны SiO_2 по всей вероятности связано с недостаточными скоростями охлаждения данной жидкой фазы.

При закалке расплава, содержащего 50 мол. % TiO_2 от температуры 2185 °С наблюдается неоднородная микроструктура (рис. 6а). Если предположить, что закалка проводилась от температуры, при которой расплав находится в гомогенном состоянии, то возникновение слоев, обогащенных SiO_2 и TiO_2 можно объяснить распадом жидкости на две фазы в процессе охлаждения. Закалка от более высокой температуры (2260 °С) дает более четкую картину этого явления (рис. 6б). Микроструктура проб, закаленных от 2230 °С, приведенная в работе [33] (рис. 6в), практически идентична полученной в настоящей работе (рис. 6б).

По экспериментальным данным, приведенным в табл. 2, определены параметры субрегулярной модели расплава (1) без учета температурной зависимости энергий смешения: $Q_{\text{SiO}_2} = 32.316$ кДж/моль и $Q_{\text{TiO}_2} = 44.449$ кДж/моль. Используя полученные значения параметров, а также термодинамические данные по чистым компонентам [42-44], и учитывая отсутствие смесимости компонентов в твердой фазе, построена бинодаль и линии ликвидуса в системе $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ (рис. 7).

В предположении линейной зависимости энергий смешения от температуры получены следующие значения параметров субрегулярной модели расплава: $Q_{\text{SiO}_2}(T) =$

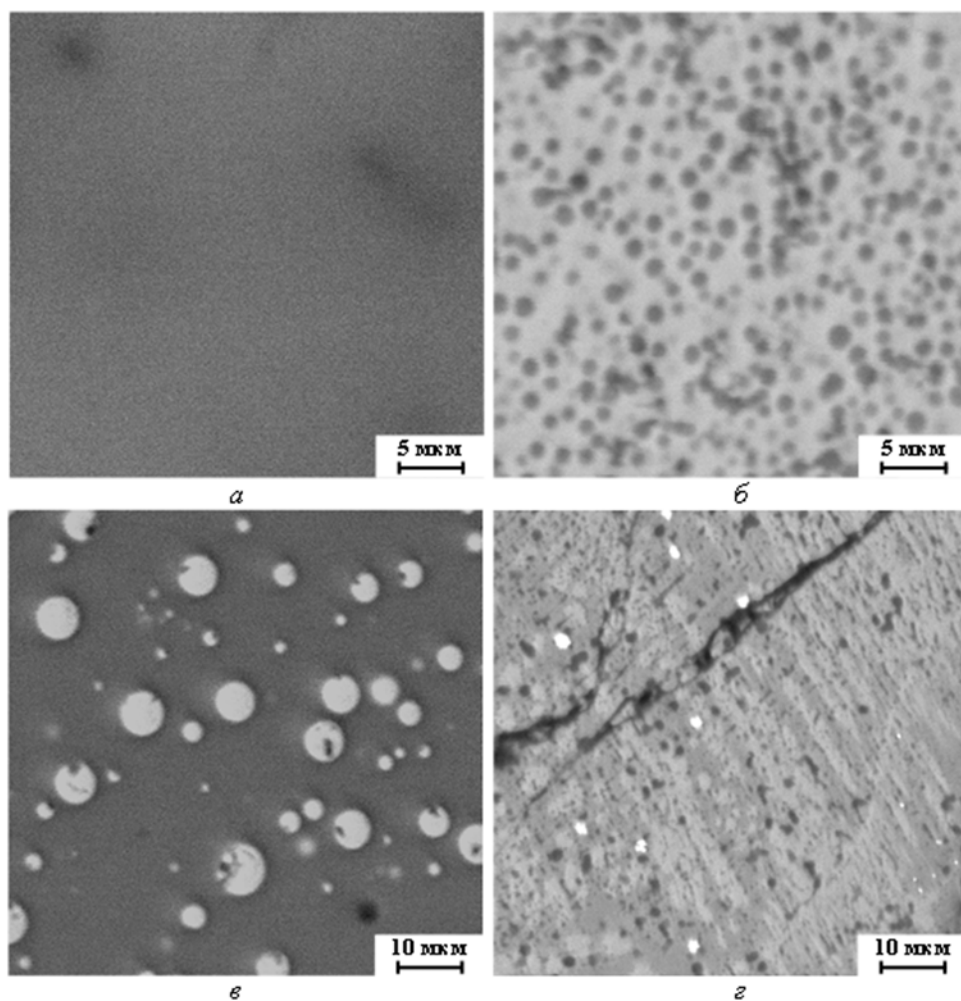


Рис. 4. Микрофотографии образцов на основе системы $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$, после изотермической выдержки в микропечи Галахова при температурах: *а, б* — 1773 °С, образец, содержащий 50 мол. % TiO_2 (*а* — зона, обогащенная SiO_2 , *б* — зона, обогащенная TiO_2); *в* — 1810 °С, образец, содержащий 25 мол. % TiO_2 ; *г* — 1800 °С, образец, содержащий 75 мол. % TiO_2 и последующей за-
калки

$20.018 \cdot 10^3 + 6.146 \cdot T$ Дж/моль, $Q_{\text{TiO}_2}(T) = 43.593 \cdot 10^3 + 0.334 \cdot T$ Дж/моль. Термодинамически оптимизированная фазовая диаграмма системы $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ с использованием этих данных приведена на рис. 7.

Термодинамически оптимизированные по методу CALPHAD фазовые диаграммы (рис. 7) несколько отличаются от диаграмм, приведенных в [32, 33], при построении которой использованы экспериментальные данные о составе жидких фаз на границе купола расслаивания, при температурах значительно выше температуры монотектики. Указанные различия, по-видимому, можно объяснить тем, что в работе [33] микроструктура образцов, закаленных от температур 2185, 2260 °С, была интерпретирована как отвечающая состоянию равновесного расслаивания при этих температурах (рис. 6в). В то время как такой характер микроструктуры может являться следствием распада расплава в процессе закалки. В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что по всему объему образца наблюдается равномерная картина распада фаз. Таким образом, при экспериментальном

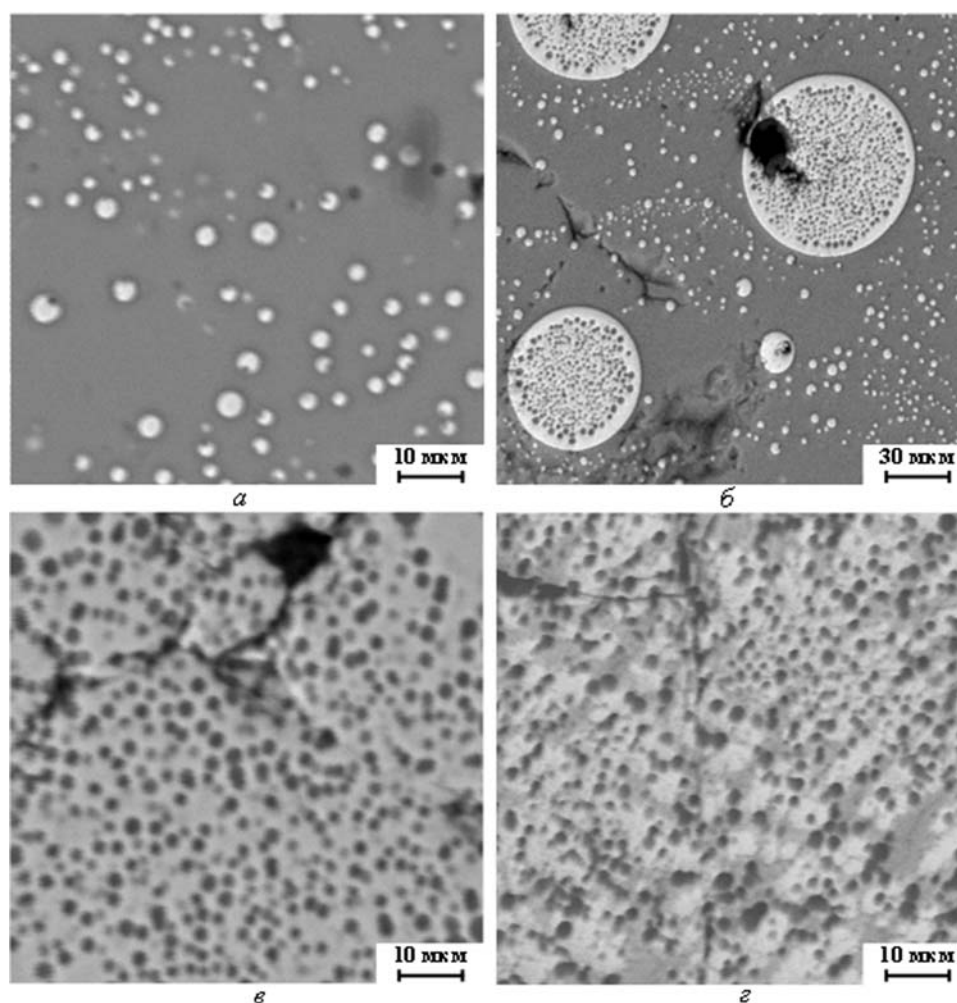


Рис. 5. Микрофотографии образцов на основе системы $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$, содержащих 50 мол. % TiO_2 после 1 мин. изотермической выдержки в микропечи Галахова при температуре 1960°C и последующей закалки: *а* — зона, обогащенная SiO_2 с относительно однородной микроструктурой; *б* — зона, обогащенная SiO_2 с вторичными каплеобразными выделениями на основе TiO_2 , относящаяся к макрорасслаиванию; *в* — микроструктура каплеобразного выделения на основе TiO_2 ; *г* — зона, обогащенная TiO_2 , относящаяся к макрорасслаиванию

изучении кремнеземсодержащих несмешивающихся расплавов важным фактором, определяющим микроструктуру и затрудняющим интерпретацию данных является динамика охлаждения системы. Наряду со скоростью охлаждения расплава необходимо учитывать такие параметры системы как вязкость и плотность сосуществующих жидких фаз, диффузию компонентов и др. Так для расплава на основе SiO_2 при температурах ниже монотектики за счет высокой вязкости из жидкой фазы медленно выделяется твердая фаза на основе TiO_2 , в отличие от кристаллизации TiO_2 из расплава, содержащего небольшое количество кремнезема.

На основе полученной термодинамической модели построена кривая спинодального распада жидкой фазы (рис. 7). Сопоставление экспериментальных данных с кривыми бинодального разделения и спинодального распада фаз показало, что при быстром охлаждении

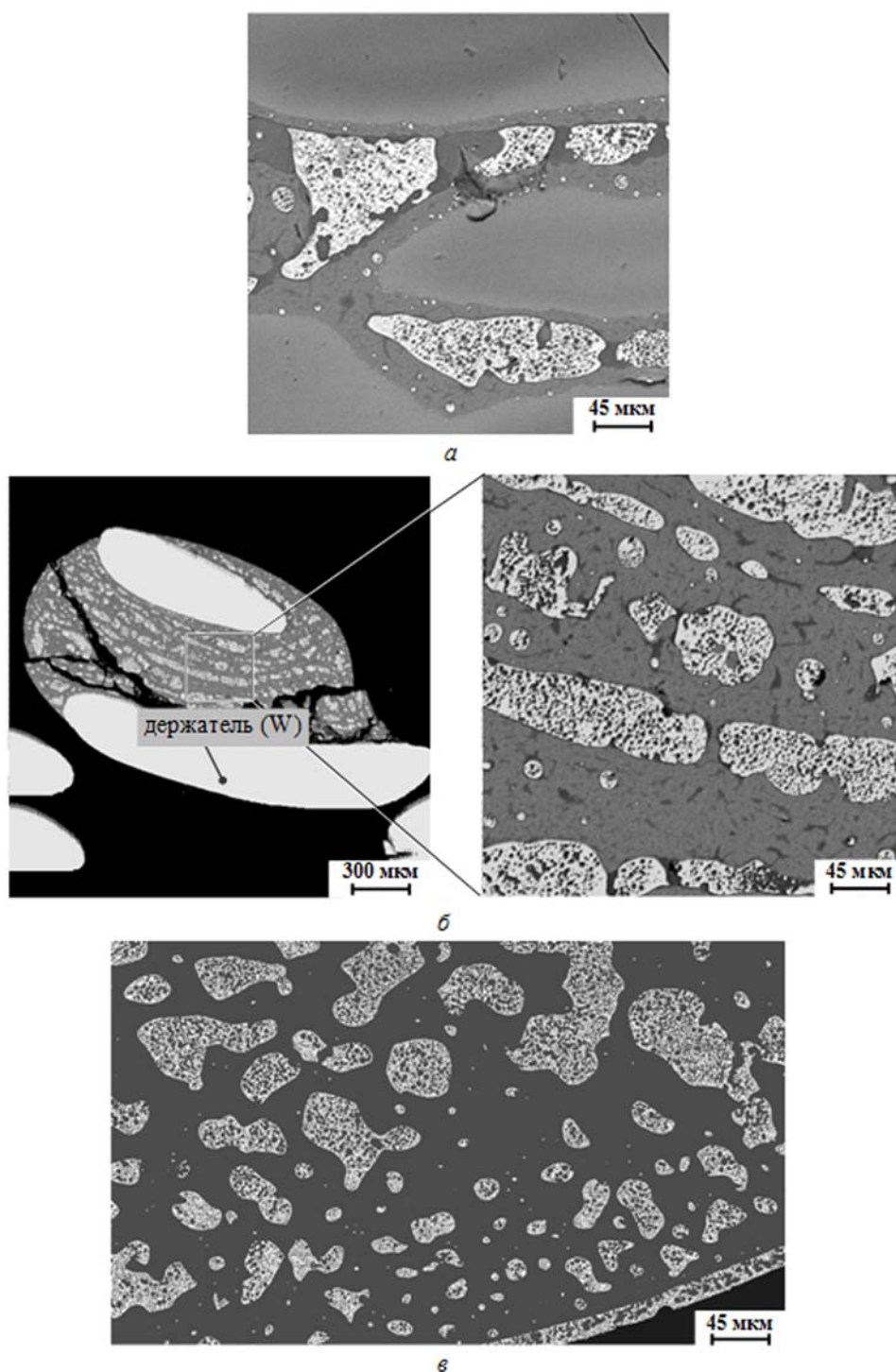


РИС. 6. Микрофотографии образцов на основе системы $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$, содержащих 50 мол. % TiO_2 после изотермической выдержки в микропечи Галахова при температурах: *a* – 2185 °С, *б* – 2260 °С и последующей закалки; *в* – микроструктура образца, полученного закалкой от температуры 2230 °С по данным работы [33]

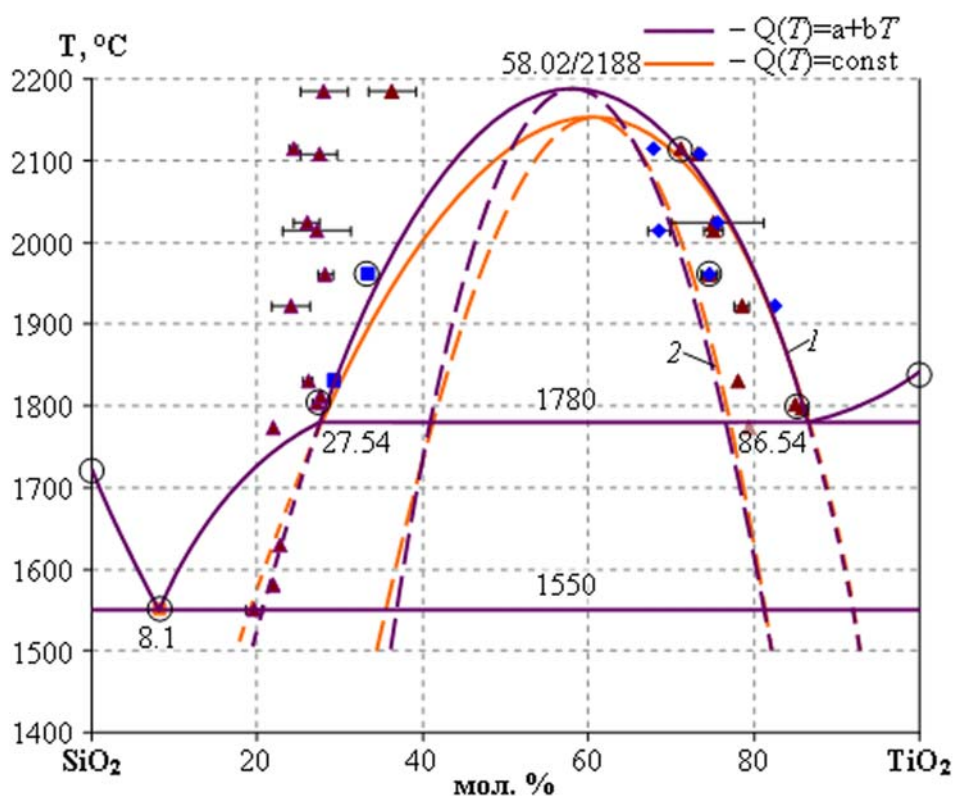


РИС. 7. Фазовая диаграмма системы $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$: экспериментальные данные и результаты оптимизации фазовой диаграммы без учета и с учетом температурной зависимости энергии смешения компонентов друг в друге: 1 – кривая бинодального разделения и 2 – кривая спинодального распада. Отобранные для проведения термодинамической оптимизации данные обведены кружками

ТАБЛИЦА 2. Данные, использованные при проведении расчетов

Температура, °C		Содержание TiO_2 , мол. %	Источник данных
1723	плавления	0	[42]
1550	эвтектики	8.1	[29]
1780	монотектики	-	
1800	изотермической выдержки	27.2 ± 0.5	настоящая работа
		85.8 ± 0.5	
1805	изотермической выдержки	27.6 ± 0.2	
		85.0 ± 0.1	
1960	изотермической выдержки	33.5 ± 0.9	
		74.6 ± 1.0	
2114	изотермической выдержки	71.1	
1843	плавления	100	[43]

расплава распад фаз в жидкофазной области протекает по спинодальному механизму [46] с образованием материалов с иерархически организованной структурой. Наблюдается как минимум три уровня иерархии (рис. 8). Таким образом, существует принципиальная возможность экспериментального построения спинодали системы по данным о составе, форме и пространственном распределении телесных областей фаз по объему материала, полученных при быстром охлаждении расплава из области существования двух несмешивающихся жидкостей.

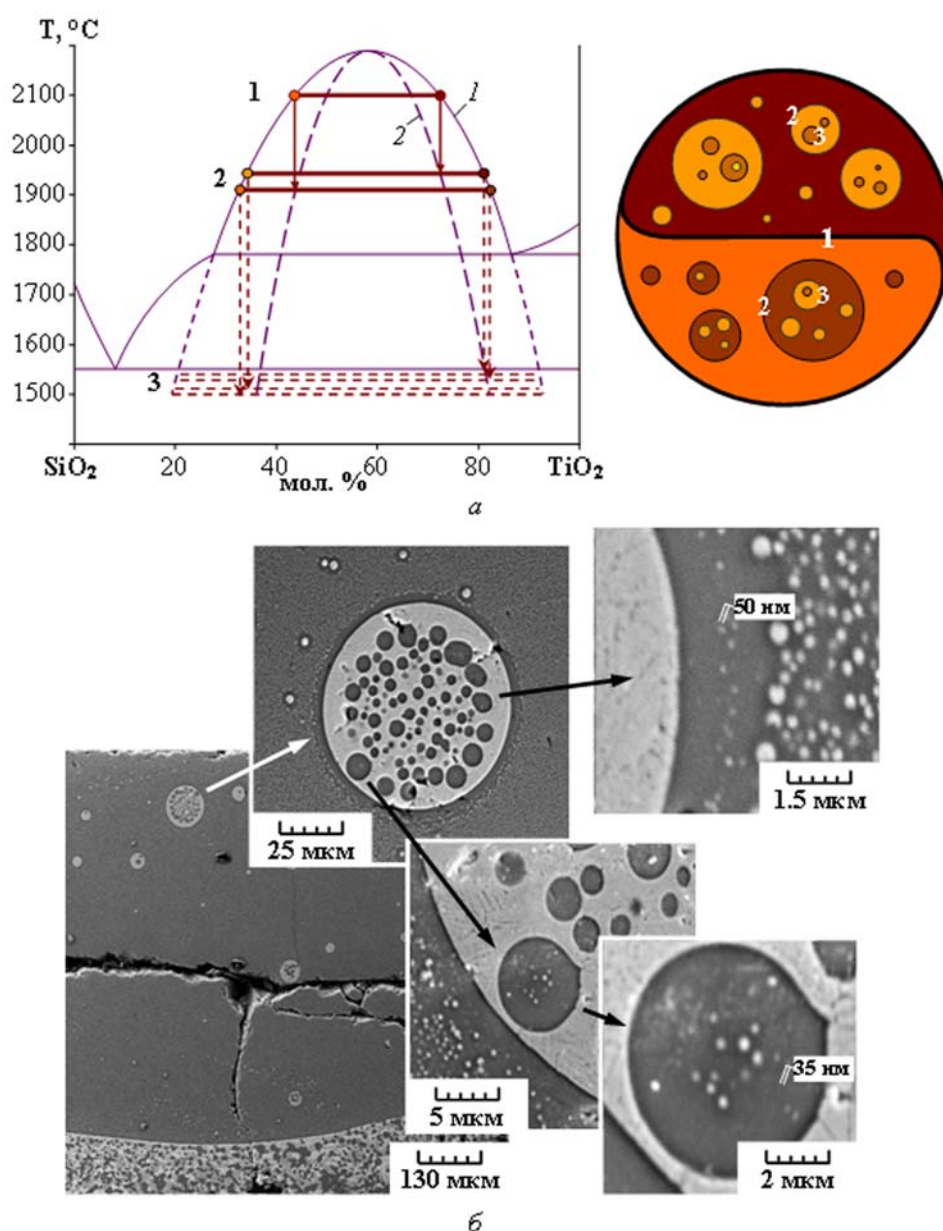


РИС. 8. Образование многоуровневой иерархической микроструктуры в процессе спинодального распада несмешивающихся оксидных жидкостей: *а* — схема явления: 1 — кривая бинодального разделения и 2 — кривая спинодального распада; 1, 2, 3 — уровни структурной иерархии, *б* — иерархически организованная микроструктура в системе SiO_2 - TiO_2

Помимо определения границ фазовых равновесий и особенностей фазового разделения и распада в процессе охлаждения несмешивающихся оксидных жидкостей в системе $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ была исследована зависимость микроструктуры от условий нагрева и охлаждения. Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что параметры микроструктуры можно контролировать на всех уровнях иерархии.

5. Заключение

Экспериментально исследованы фазовые равновесия в системе $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ в области жидкофазного расслаивания. Построена термодинамически оптимизированная на основе модели субрегулярных растворов фазовая диаграмма системы $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ и проведен расчет кривой спинодального распада фаз. Показано, что при быстром охлаждении расплава распад фаз в жидкофазной области протекает по спинодальному механизму с образованием материалов с иерархически организованной структурой. Показана возможность контролируемого роста иерархических структур с заданной концентрацией второй фазы и размером их образований, т.е. создание стеклокерамических материалов с иерархически организованной структурой.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (ГК № 16.740.11.0030).

Авторы выражают благодарность М.Д. Толкачеву (ИГГД РАН) за помощь в проведении электронно-микроскопических и микрозондовых исследований.

Литература

- [1] Третьяков Ю.Д. Процессы самоорганизации в химии материалов // Успехи химии. — 2003. — 72(8). — С. 731–763.
- [2] Gleiter H. Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure // Acta Mater. — 2000. — 48(1). — 1–29.
- [3] Ozin G.A., Arsenault A.C., Cademartiri L. Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials, 2nd ed. — Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2009. — 820 p.
- [4] Иванов В.В., Таланов В.М. Модулярное строение наноструктур: информационные коды и комбинаторный дизайн // Наносистемы: физика, химия, математика. — 2010. — 1(1). — С. 72–107.
- [5] Галахов Ф.Я., Варшал Б.Г. О причинах ликвации в простых силикатных системах // Труды Первого всесоюзного симпозиума «Ликвационные явления в стеклах», Ленинград, 16–18 апреля 1968, Л.: Наука, 1969, 6–11.
- [6] Порай-Кошиц Е.А., Аверьянов В.И. О явлениях первичного и вторичного расслаивания в стеклах // Труды Первого всесоюзного симпозиума «Ликвационные явления в стеклах», Ленинград, 16–18 апреля 1968, Л.: Наука, 1969, 26–30.
- [7] Галахов Ф.Я. Микроликвация и ее изображение на диаграмме состояния двойной системы // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1964. — (8). — С. 1377–1383.
- [8] Андреев Н.С., Мазурин О.В., Порай-Кошиц Е.А., Рослова Г.П., Филиппович В.Н. Явления ликвации в стеклах. Под ред. М.М. Шульца. — Л.: Наука, 1974. — 217 с.
- [9] Мриглод И.М., Пацаган О.В., Мельник Р.С. Процессы метастабильной ликвации в многокомпонентных стеклообразующих системах: обзор экспериментальных и теоретических результатов; фазовые диаграммы с метастабильной ликвацией // Препринт ИФКС НАН Украины, ICMP-03-15U, 2003, (На укр.).
- [10] Kündig A.A., Ohnuma M., Ping D.H., Ohkubo T., Hono K. In situ formed two-phase metallic glass with surface fractal microstructure // Acta Mater. — 2004. — 52(8). — С. 2441–2448.
- [11] Chang H.J., Yook W., Park E.S., Kyeong J.S., Kim D.H. Synthesis of metallic glass composites using phase separation phenomena // Acta Mater. — 2010. — 58(7). — С. 2483–2491.
- [12] Делицын Л.М. Ликвационные явления в магматических системах. — М.: ГЕОС, 2010. — 222 с.
- [13] Blinova I.V., Gusarov V.V., Popov I.Yu. “Almost quasistationary” approximation for the problem of solidification front stability // Z. angew. Math. Phys. — 2009. — 60(1). — P. 178–188.
- [14] Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. Под ред. Ю.Д. Третьякова — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. — 456 с.

- [15] Трусов Л.А., Зайцев Д.Д., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. Получение магнитной стеклокерамики в системе $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ // Неорганические материалы. — 2009. — 45(6). — 749–753.
- [16] Kazin P.E., Trusov L.A., Zaitsev D.D., Tret'yakov Yu.D. Glass Crystallization Synthesis of Ultrafine Hexagonal M-Type Ferrites: Particle Morphology and Magnetic Characteristics // Russian Journal of Inorganic Chemistry. — 2009. — 54(14). — P. 2081–2090.
- [17] Kazin P.E., Trusov L.A., Kushnir S.E., Yaroshinskaya N.V., Petrov N.A., Jansen M. Hexaferrite Submicron and Nanoparticles with Variable Size and Shape via Glass-Ceramic Route // Journal of Physics: Conference Series. — 2010. — 200, 072048.
- [18] Ходаковская Р.Я. Химия титаносодержащих стекол и ситаллов. — М.: Химия, 1978. — 288 с.
- [19] von Olleschik-Elbheim L., el Baya A., Schmidt M.A., Zhu D.-M., Kosugi T. Thermal conductivity of $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ and $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ mixed glasses // J. Non-Crystalline Solids. — 1996. — 202(1). — P. 88–92.
- [20] You H., Nogami M. Persistent spectral hole burning of Eu^{3+} ions in $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ glass prepared by sol-gel method // Journal of Alloys and Compounds. — 2006. — 408–412, 796–799.
- [21] Лебедева Г.А. Формирование ликвационной структуры в титаносодержащих алюмосиликатных стеклах // Стекло и керамика, 2008. — (9). — 25–28.
- [22] Ермилов П.И., Индейкин Е.А., Толмачев И.А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. — Л.: Химия, 1987. — 200 с.
- [23] Воронцов А.В., Козлов Д.В., Смирнотис П.Г., Пармон В.Н. Фотокаталитическое окисление на TiO_2 . I. Фотокатализаторы для жидкофазных и газофазных процессов и фотокаталитическая деструкция имитантов боевых отравляющих веществ в жидкой фазе // Кинетика и катализ. — 2005. — 46(2). — 203–218.
- [24] Rieke R. Melting Influence of Titanic Acid on Silica, Alumina, and Kaolin // Sprechsaal. — 1908. — 41, 405.
- [25] Umezu S., Kakiuchi F. Investigations on Iron Blast. Furnace Slags Containing Titanium // Nippon Kogyo Kwaishi. — 1930. — 46. — 866–877.
- [26] Bunting E.N. Phase equilibria in the systems. TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, and $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ // J. Res. Nat. Bur. Stand. — 1933. — 11(5). — 719–725.
- [27] Богацкий Д.П. // Металлург. — 1936. — (1). — 59–67.
- [28] Ricker R.W., Hummel F.A. Reactions in the System $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$; Revision of the Phase Diagram // J. Amer. Ceram. Soc. — 1951. — 34(9). — 271–279.
- [29] DeVries R.C., Roy R., Osborn E.F. The System $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ // Trans. Brit. Ceram. Soc. — 1954. — 53(9). — 525–540.
- [30] Kaufman L. Calculation of multicomponent ceramic phase diagrams // Physica B+C (Amsterdam). — 1988. — 150(1–2). — 99–114.
- [31] Kubaschewski O., Alcock C.B. International Series on Materials Science and Technology, V. 24 (Metallurgical Thermochemistry), 5th ed. Oxford, United Kingdom: Pergamon Press/Elsevier Science Ltd., 1979. — 449 p.
- [32] DeCapitani C., Kirschen M. A generalized multicomponent excess function with application to immiscible liquids in the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ // Geochim. et Cosmochim. Acta. — 1998. — 62(23/24). — P.3753–3763.
- [33] Kirschen M., DeCapitani C., Millot F., Rifflet J.-C., Coutures J.-P. Immiscible silicate liquids in the system $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Eur. J. Mineral. — 1999. — (11). — 427–440.
- [34] McTaggart G.D., Andrews A.I. Immiscibility area in the system $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ // J. Amer. Ceram. Soc. — 1957. — 40(5). — 167–170.
- [35] Massazza F., Sirchia E. Il sistema $\text{MgO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ // La Chimica e l'industria. — 1958. — XL(5). — 376–380.
- [36] Галахов Ф.Я., Арешев М.П., Вавилонова В.Т., Аверьянов В.И. Определение границ метастабильной ликвации в кремнеземистой части системы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ // Известия АН СССР. Неорганические материалы. — 1974. — 10(1). — С. 179–180.
- [37] Камаев Д.Н. Высокотемпературные фазовые равновесия в системах $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{FeO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$, Fe-Zr-Si-O // Дис. канд. хим. наук. — Челябинск, 2005. — 168 с.
- [38] Saunders N., Miodownik A.P. CALPHAD (calculation of phase diagrams): a comprehensive guide. Pergamon materials series: V. 1., 1998. — 479 p.
- [39] Михайлов Г.Г., Новолоцкий Д.Я. Термодинамика раскисления стали. — М.: Металлургия, 1993. — 114 с.
- [40] Галахов Ф.Я. Высокотемпературная микропечь для изучения гетерогенных равновесий в системах тугоплавких оксидов. — В кн.: Современные методы исследования силикатов и строительных материалов. — М., 1961. — С. 178–182.
- [41] Мезенцева Л.П., Попова В.Ф., Альмяшев В.И., Ломанова Н.А., Уголков В.Л., Бешта С.В., Хабенский В.Б., Гусаров В.В. Фазовые и химические превращения в системе $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ при различных парциальных давлениях кислорода // Журнал неорганической химии. — 2006. — 51(1). — С. 126–133.

- [42] Gurvich L.V., Iorish V.S., Chekhovskoi D.V., Yungman V.S. IVTANTHERMO — A Thermodynamical Database and Software System for the Personal Computer / User's Guide. CRC Press, Inc., Boca Raton, 1993.
- [43] Hlaváč J. Melting temperatures of refractory oxides: Part I // *Pure & Appl. Chem.* — 1982. — 54(3). — P. 681–688.
- [44] Chase, Jr., M. W. NIST-JANAF Thermochemical Tables (Journal of Physical and Chemical Reference Data Monographs), 4th ed., Monograph No. 9. American Inst. of Physics, 1998-2000, 1952 p.
- [45] Guilbault G.G. Nomenclature for thermal analysis — II & III // *Pure & Appl. Chem.* — 1980. — 52. — P. 2385–2391.
- [46] Almjashev V.I., Gusarov V.V., Khabensky V.B., Bechta S.V., Granovsky V.S. Influence of the temperature difference at immiscibility liquids interface on their phase instability // OECD/NEA MASCA2 Seminar 2007, Cadarache, France, 11-12 October 2007, 2007, paper 3.3.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ВАНАДИЯ И ЕГО ОКСИДА (V) В ПРОЦЕССАХ ОКСИДИРОВАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ $A^{III}B^V$

И. Я. Миттова¹, Е. В. Томина¹, А. А. Лапенко¹, Б. В. Сладкопевцев¹

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

imittova@mail.ru, tomina-e-v@yandex.ru, dp-kmins@yandex.ru

Установлен каталитический синхронный механизм действия нанесённых на поверхность InP и $GaAs$ наноразмерных слоев хемостимуляторов V и V_2O_5 в процессах термоокислительного окисления этих полупроводников. Доказательством этого механизма являются резкое снижение эффективной энергии активации процессов, значительное увеличение скорости роста плёнок по сравнению с собственным окислением, регенерация активных частиц, содержащих V^{+5} (данные РФА, ИКС, ОЭС), независимость кинетических параметров процессов окислительного окисления от количества нанесённого катализатора. Термоокислительное окисление InP в присутствии наноструктур V_2O_5 на начальном этапе процесса преимущественно происходит на этих каталитически активных центрах (данные РЭМ, ОЭС).

Ключевые слова: гетероструктура, хемостимулированное окисление, транзит, катализ, арсенид галлия, фосфид индия.

1. Введение

При собственном окислении полупроводников $A^{III}B^V$ стадии окисления компонентов A и B сопряжены через так называемый «отрицательный реакционный канал» [1]. На рис. 1 отрицательному каналу связи соответствует выделенная реакция в центре схемы.

В случае InP в результате окислительного окисления образуются оксиды индия и фосфора. Помимо этого протекает взаимодействие между оксидом индия и диффундирующим фосфором, в результате чего выделяется индий в свободном состоянии, что ведет к металлизации растущих слоёв на поверхности фосфида индия и испарению оксида фосфора. Для арсенида галлия при окислении наблюдается взаимодействие первоначально образующегося оксида мышьяка с галлием, приводящее к накоплению мышьяка на внутренней границе раздела (ГР) [1], что негативно отражается на качестве формируемой гетероструктуры.

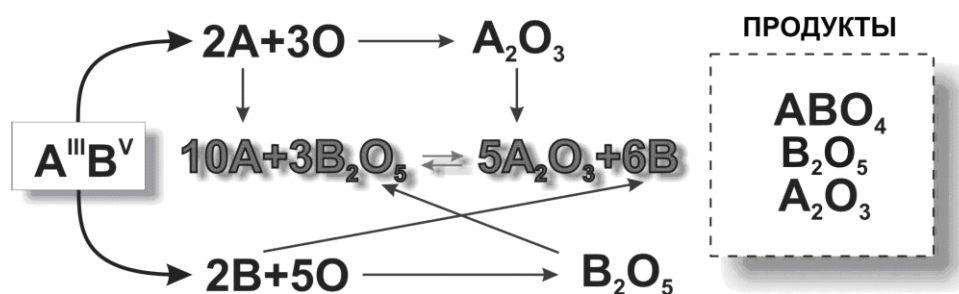


РИС. 1. Схема реакций, протекающих при собственном окислении полупроводников типа $A^{III}B^V$

С целью увеличения эффективности окисления компонентов полупроводников и улучшения качества оксидных пленок используют хемостимулированное окисление $A^{III}B^V$. Сущность его заключается во введении в систему веществ-хемостимуляторов, которые, изменяя механизм окислирования за счет кинетического обхода отрицательного реакционного канала, ускоряют рост пленок на поверхности полупроводника и могут улучшать их характеристики. В качестве хемостимуляторов способны выступать оксиды, сульфиды, хлориды, оксохлориды и некоторые другие соединения. При окислении полупроводниковых соединений с летучим компонентом, каковыми и являются $A^{III}B^V$, наибольшая эффективность может быть достигнута созданием ограниченного источника хемостимулятора в виде нанесенного слоя.

Взаимодействие хемостимулятора с полупроводником может протекать по транзитному и каталитическому механизмам [2]. Транзитное взаимодействие заключается в ускоренной передаче кислорода хемостимулятором или его превращёнными формами компонентам подложки без значимого повторного окислирования действующего элемента-хемостимулятора, а каталитическое – предусматривает быструю регенерацию высокой степени окисления активного элемента хемостимулятора. В первом случае эффективная энергия активации (ЭЭА) процесса может быть как ниже, так и выше по сравнению с таковой для собственного окисления, во втором, при реализации синхронного механизма процесса [3,4], – заметно ниже. Для осуществления каталитического механизма необходимы наличие у действующего элемента хемостимулятора нескольких стабильных степеней окисления и способность этого элемента переходить из одной степени окисления в другую с достаточной лёгкостью. Каталитическая активность хемостимулятора может сильно зависеть от его кислотно-основной природы, что связано с потенциальной возможностью его связывания в неактивные формы (например, в фосфаты) в течение всего процесса окислирования.

Для выявления закономерностей начального этапа каталитического окислирования $A^{III}B^V$ возникает необходимость перехода от сплошных тонкоплёночных структур к отдельным наноразмерным островкам хемостимулятора на поверхности полупроводника, служащих активными центрами окислирования подложки.

Целью данной работы являлось установление механизма хемостимулирующего действия ванадия и его оксида на окислирование $GaAs$ и InP .

2. Экспериментальная часть

Для нанесения на поверхность полупроводников наноразмерных слоев хемостимуляторов был выбран метод магнетронного реактивного напыления ванадия в атмосфере аргона (для получения слоев металлического ванадия) и в смешанной атмосфере аргона и кислорода (для получения пленок оксида) на установке УВН-2М (общее давление 10^{-3} торр) из соответствующей ванадиевой мишени с содержанием основного вещества не менее 99,8%. В качестве подложек были использованы химически полированные монокристаллические пластины $n - InP$ марки ФИЭ-1 ориентации [100] с концентрацией основных носителей заряда не менее $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $n - GaAs$ (галлиевая сторона) марки САГОЧ-1 ориентации [111] с концентрацией основных носителей заряда $\sim 1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Толщину напылённых слоев ванадия измеряли на МИИ-4 с контролем скола структур методом РЭМ. Толщину напылённых оксидных слоев измеряли эллипсометрически на лазерных эллипсометрах ЛЭФ-753 и ЛЭФ-3М (точность измерения $\pm 1 \text{ нм}$) и контролировали растровой электронной микроскопией скола структур (Jeol JSM-6380 LV) (рис. 2). Результаты РЭМ-микроскопии, как прямого метода измерения толщины, полностью подтверждают данные эллипсометрического измерения толщин оксидных слоёв, что служит доказательством применимости однослойной эллипсометрической модели расчёта. Толщина слоя ванадия на

$GaAs$ составляла 50 и 25 нм, на InP - 15 и 25 нм, а оксида ванадия – 15 и 25 нм на обоих полупроводниках.

Модифицированным методом электрического взрыва проводника с использованием установки, описание которой приведено в [5], на поверхность фосфида индия осаждали наноструктуры V_2O_5 с концентрацией $15\text{--}20\text{ мкм}^{-2}$ и латеральным размером 80-150 нм. Взрываемым проводником служила ванадиевая проволока диаметром 0,5 мм с содержанием основного вещества 99,99%, на которую подавали напряжение в 110 В. Электровзрыв проводился при слабом разрежении в камере – до 10^{-2} Торр.

Анализ состава структур с нанесёнными плёнками как до оксидирования, так и после него, а также островковых структур проводили методами рентгенофазового анализа (РФА, Thermo-scientific ARL X'tra, ДРОН-4-07) и ИК-спектроскопии (ИКС, Инфралюм ФТ-10). Этими методами установлено, что нанесённый на подложку оксид ванадия отвечает стехиометрическому V_2O_5 с соответствующими параметрами кристаллической решётки. Согласно данным РФА на поверхность InP в результате электровзрыва ванадиевой проволоки осаждались островки V_2O_5 с примесью металлического V , который в процессе термооксидирования полученных структур переходил в оксидные формы.

Распределение элементов по толщине плёнки в оксидированных образцах определяли методом Оже-электронной спектроскопии (ОЭС, установка ЭСО-3 с анализатором DESA-100) в сочетании с послойным травлением плёнок ионами аргона

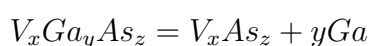
Морфология оксидных пленок на $GaAs$ и InP исследовалась методом растровой электронной микроскопии. РЭМ-фотографии искусственных активных центров на фосфиде индия представлены на рис. 3.

Оксидирование образцов проводили в проточном кварцевом реакторе малоинерционной трубчатой печи МТП-2МР (регулятор температуры ОВЕН ТРМ-201). Для структур на основе $GaAs$ оно осуществлялось в температурном диапазоне $430\text{--}510^\circ\text{C}$, а на основе InP – $510\text{--}590^\circ\text{C}$ с шагом в 20°C . Структуры помещали в кварцевый реактор в зону максимального нагрева, куда через шлиф подавали ток кислорода со скоростью 30 л/ч. Толщину полученных оксидных пленок измеряли эллипсометрически (ЛЭФ-2М и ЛЭФ-3М). Для каждого образца проводили измерения при трёх углах падения луча ($\theta = 50^\circ, 55^\circ, 65^\circ$).

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 4–11 приведены графические зависимости в двойных логарифмических координатах толщины оксидных пленок на $GaAs$ и InP от времени. Кинетические параметры, рассчитанные с использованием уравнения $d = (k\tau)^n$ [5] для каждой из исследованных структур, сведены в таблице 1.

Из рисунков 4–7 очевидно различие в кинетике оксидирования структур на основе арсенида галлия с нанесёнными оксидным и металлическим слоями ванадия. Если оксидирование структур оксид-полупроводник протекает без смены определяющего процесса (табл. 1), о чём свидетельствует отсутствие изломов на логарифмических кривых, и практически отсутствует зависимость ЭЭА от толщины нанесённого слоя, то для структур $V/GaAs$ в течение 10-15 минут происходит значительное изменение наклона логарифмических кривых, что особенно заметно при наиболее высокой температуре оксидирования. Поскольку по данным [6,7] на внутренней границе раздела металл-полупроводник присутствует переходный слой переменного состава $V_xGa_yAs_z$, препятствующий диффузии компонентов подложки к внешней границе раздела, то до момента его разложения по реакции:



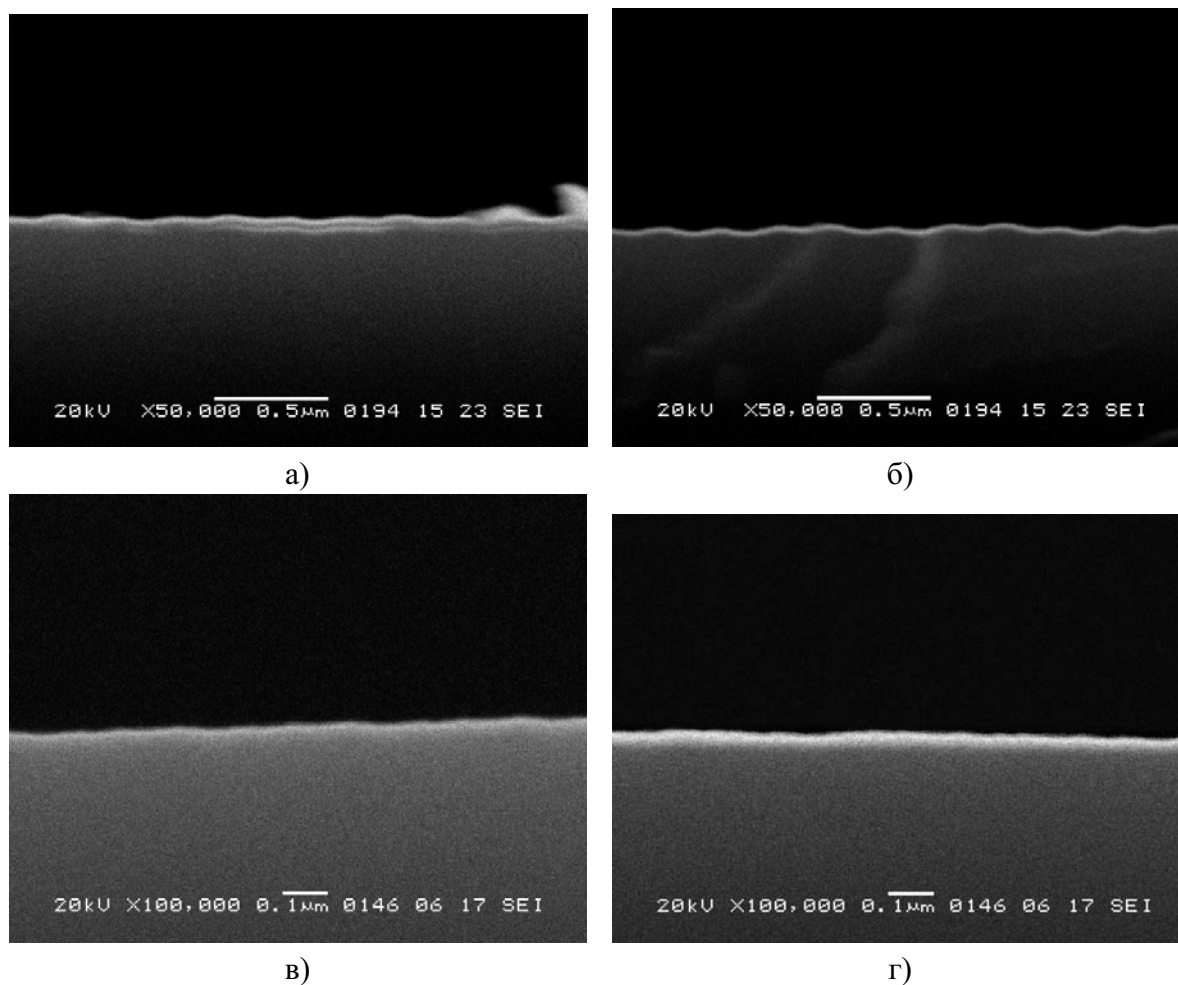


Рис. 2. РЭМ-профиль исходных структур: а) $V_2O_5(25 \text{ нм})/InP$, б) $V(25 \text{ нм})/InP$, в) $V_2O_5(15 \text{ нм})/GaAs$, г) $V(25 \text{ нм})/GaAs$

и дальнейшего оксидирования арсенидов наблюдается повышенная ЭЭА по сравнению с окислением структур $V_2O_5/GaAs$. В данном случае она практически совпадает со значением для собственного оксидирования арсенида галлия (110 кДж/моль) [8]. Подобные твердофазные взаимодействия с участием переходного слоя приводят к тому, что последующий этап оксидирования «наследует» затруднённый характер роста оксидного слоя, вследствие чего повышается значение ЭЭА и понижается степенной коэффициент n (см. табл. 1).

Исходя из кинетических кривых роста оксидного слоя на фосфиде индия в присутствии ванадия, либо его оксида (рис. 8 – 11), можно констатировать, что толщина слоя нанесённого металла либо оксида на InP практически не влияет на кинетику оксидирования полупроводника (см. табл. 1), хотя при нанесении ванадия на фосфид индия образуется переходный слой переменного состава [6,7]. Тем не менее, из-за быстрого раскисления неустойчивых фосфидов ванадия влияние такого переходного слоя не отражается на кинетических кривых.

Для всех структур с нанесённым ванадием или оксидом ванадия на InP наблюдается резкое снижение ЭЭА по сравнению с собственным оксидированием (см. табл. 1), что свидетельствует в пользу каталитического механизма действия хеомостимулятора в исследуемых процессах. Значения n ниже 0,5 (табл. 1) характерны для процессов оксидирования, в которых определяющей стадией являются твердофазные взаимодействия.

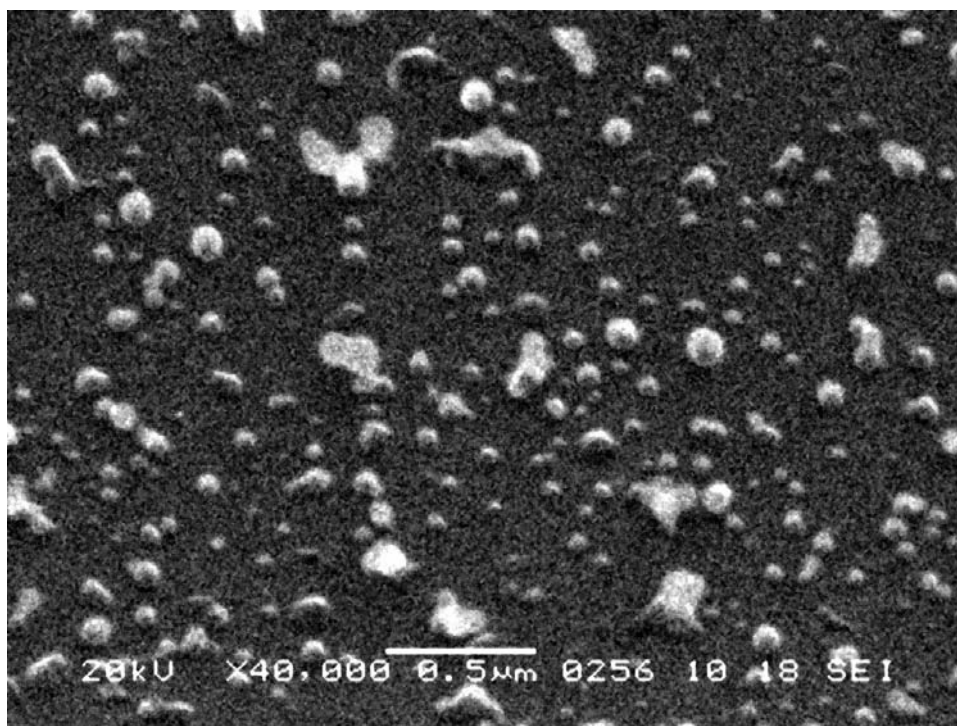


Рис. 3. РЭМ-фотография образца после электровзрыва ванадиевой проволоки в атмосфере кислорода при давлении 10^{-1} мм.рт.ст. (увеличение 40000, расстояние до подложки 1 см)

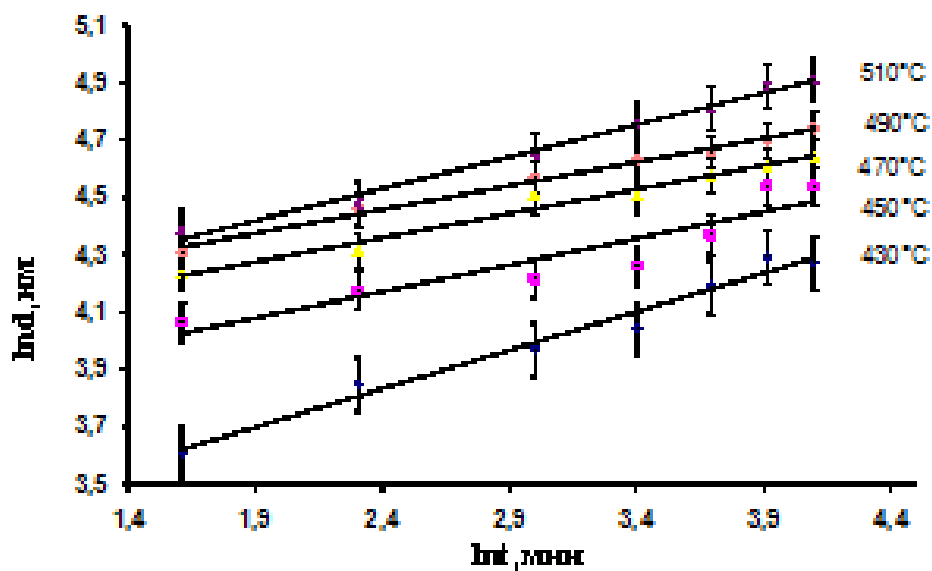


Рис. 4. Кинетические кривые (в логарифмических координатах) окисления структуры $V_2O_5(15 \text{ нм})/GaAs$

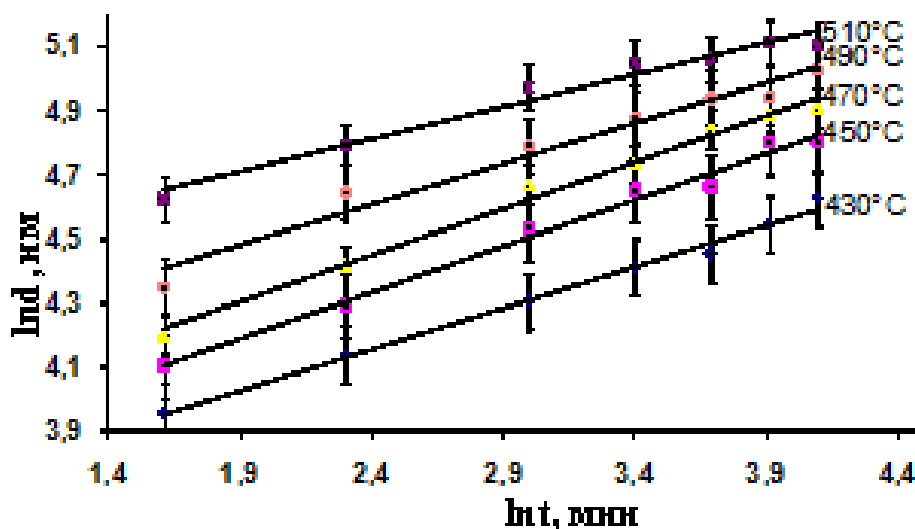


Рис. 5. Кинетические кривые (в логарифмических координатах) оксидирования структуры $V_2O_5(25 \text{ нм})/GaAs$

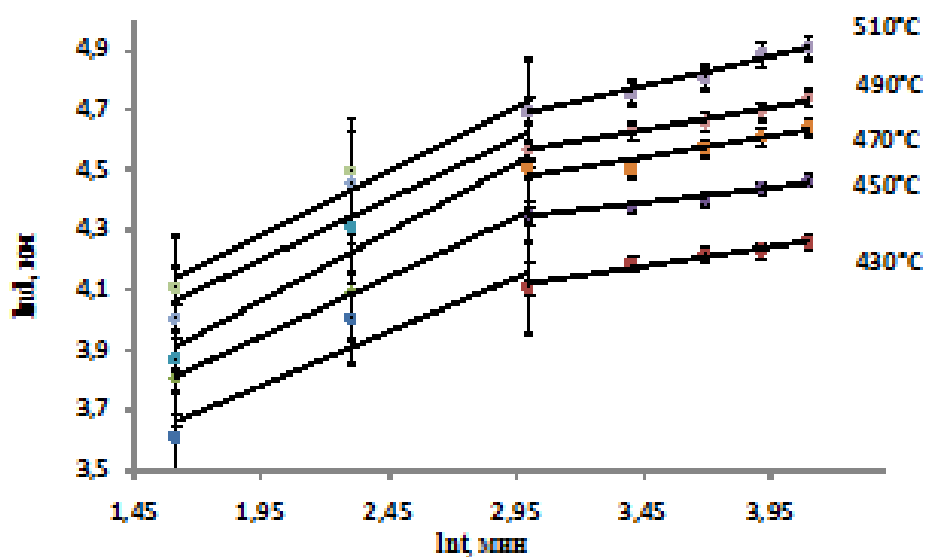


Рис. 6. Кинетические кривые (в логарифмических координатах) оксидирования структуры $V(50 \text{ нм})/GaAs$

Поскольку арсениды ванадия по сравнению с его фосфидами более термически стабильны [9], реакция разложения переходного слоя для структур $V/GaAs$ затруднена, что осложняет диффузию компонентов подложки к внешней границе раздела и снижает общую скорость оксидирования. Одним из доказательств этого служат высокие значения ЭЭА процессов термооксидирования: 200 кДж/моль (первый этап) для структур $V/GaAs$ с толщинами напылённого металла 25 и 50 нм. В отсутствие же термически устойчивого переходного слоя в случае структур V/InP ЭЭА процесса оксидирования не поднимается выше 50 кДж/моль.

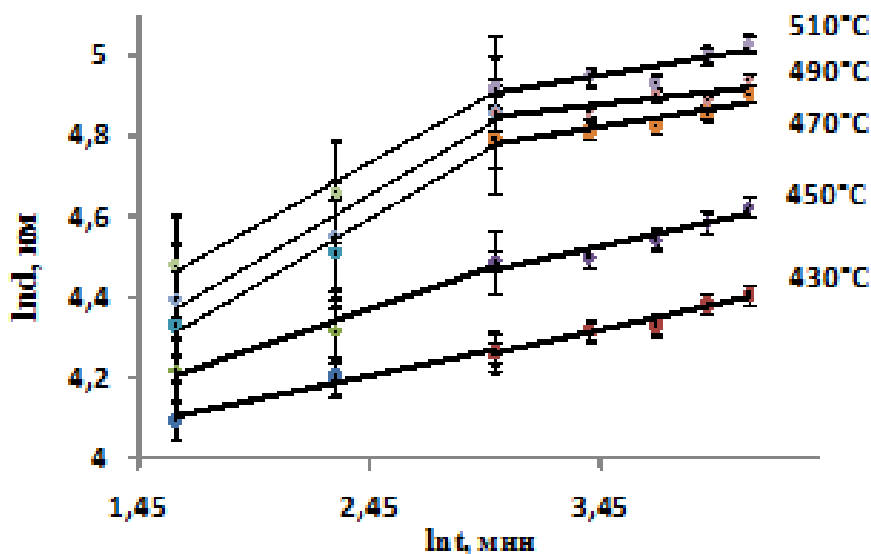


РИС. 7. Кинетические кривые (в логарифмических координатах) оксидирования структуры $V(25 \text{ нм})/GaAs$

ТАБЛИЦА 1. ЭЭА процессов термического оксидирования структур металл/ $A^{III}B^V$, оксид/ $A^{III}B^V$

Структура	ЭЭА, кДж/моль (степенной показатель $n_{\text{ср.}}$) для структур с толщиной нанесённого слоя		
	15 нм	25 нм	50 нм
V/GaAs		205(0,23) / 335(0,09)	190(0,16) / 635(0,05)
V₂O₅/GaAs	55 (0,27)	40 (0,29)	
V/InP	40 (0,37)	45 (0,27)	
V₂O₅/InP	37 (0,23)	30 (0,20)	
Эталонные: GaAs (собств. окис.) 110 кДж/моль; InP (собств. окис.) 195 кДж/моль			

Таким образом, для всех структур с нанесённым оксидом ванадия вне зависимости от его количества наблюдаются малые значения ЭЭА при одностадийном оксидировании без смены определяющего процесса.

Для исследования содержания фосфатных и ванадатных фаз, образующихся в процессе оксидирования структур $V(25 \text{ нм})/InP$, были получены спектры пропускания оксидных пленок, сформированных в режимах $540^\circ C$, 5, 20, 50 минут и $500^\circ C$, $590^\circ C$ - 50 минут.

Сравнивая приведённые на рис. 12 ИК спектры со спектром эталонной оксидной плёнки, полученной собственным окислением фосфида индия, можно видеть появление новых полос поглощения, отвечающих ванадатам (IV) и (V) (колебательные частоты 780 и 804 см^{-1} [10]) и пентаоксиду ванадия. Протяжённый пик фосфатов с увеличением как времени оксидирования, так и температуры становится значительно интенсивней. Количество же ванадатов практически остаётся постоянным как при изменении температуры, так и времени процесса. Этот факт предполагает наличие квазистационарного состояния

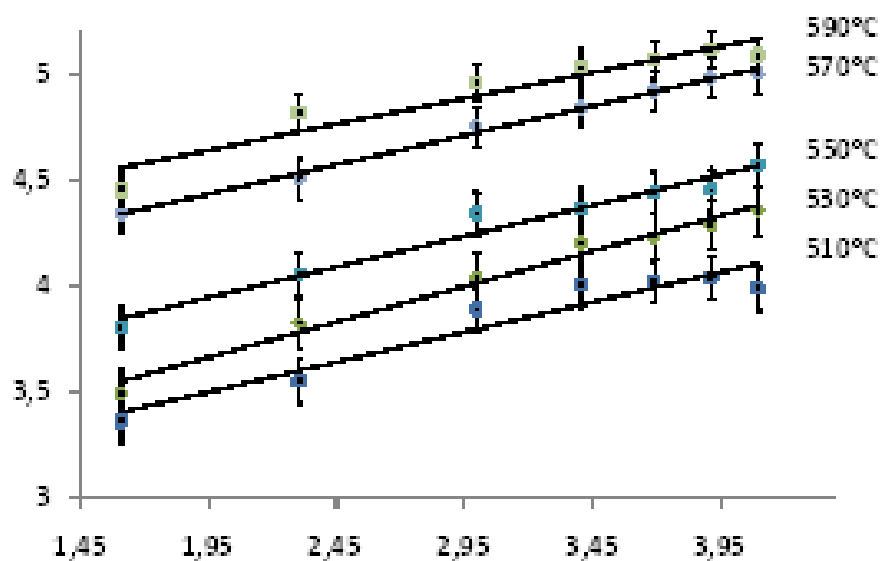


Рис. 8. Кинетические кривые (в логарифмических координатах) оксидирования структуры $V(15 \text{ нм})/InP$

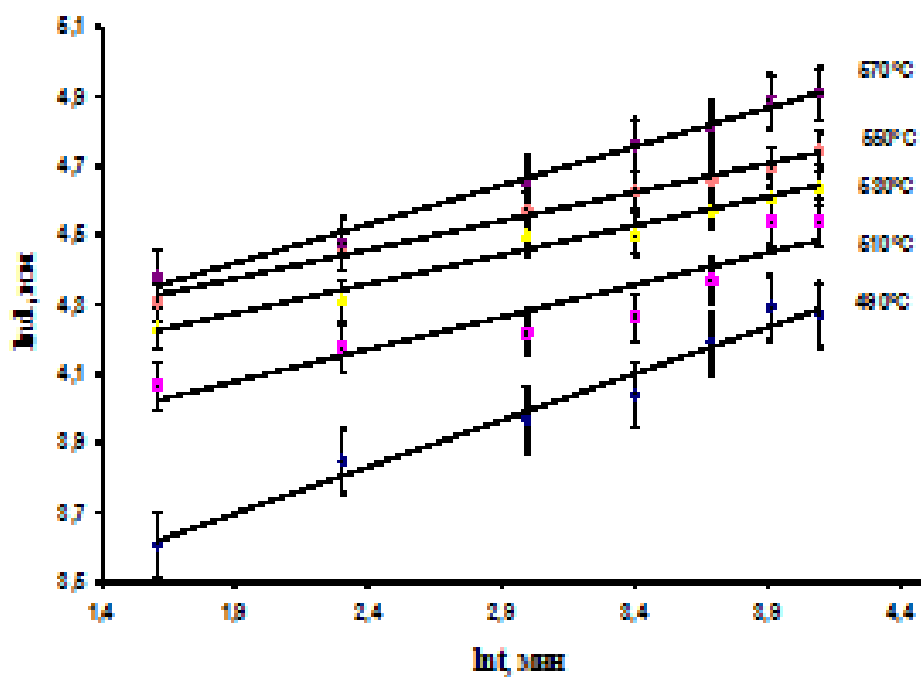


Рис. 9. Кинетические кривые (в логарифмических координатах) оксидирования структуры $V(25 \text{ нм})/InP$

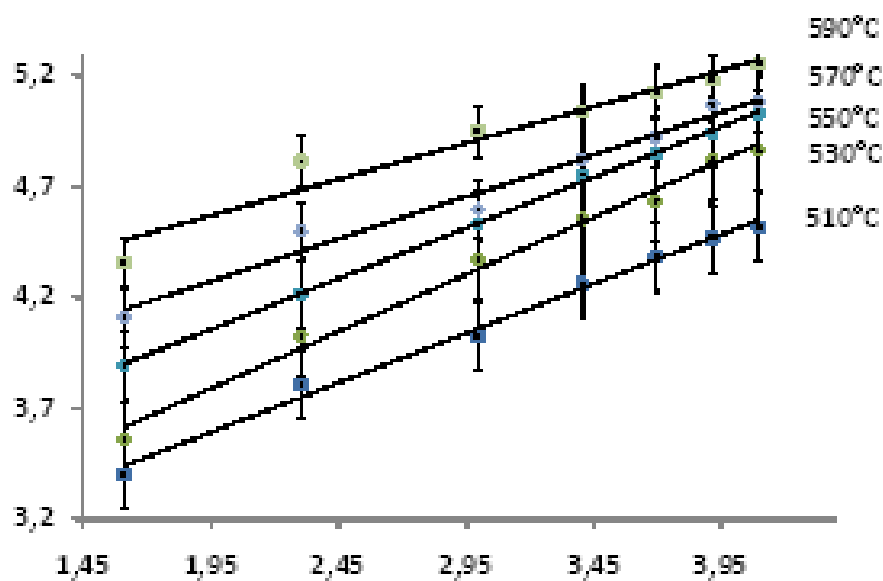


РИС. 10. Кинетические кривые (в логарифмических координатах) оксидирования структуры $V_2O_5(15 \text{ нм})/InP$

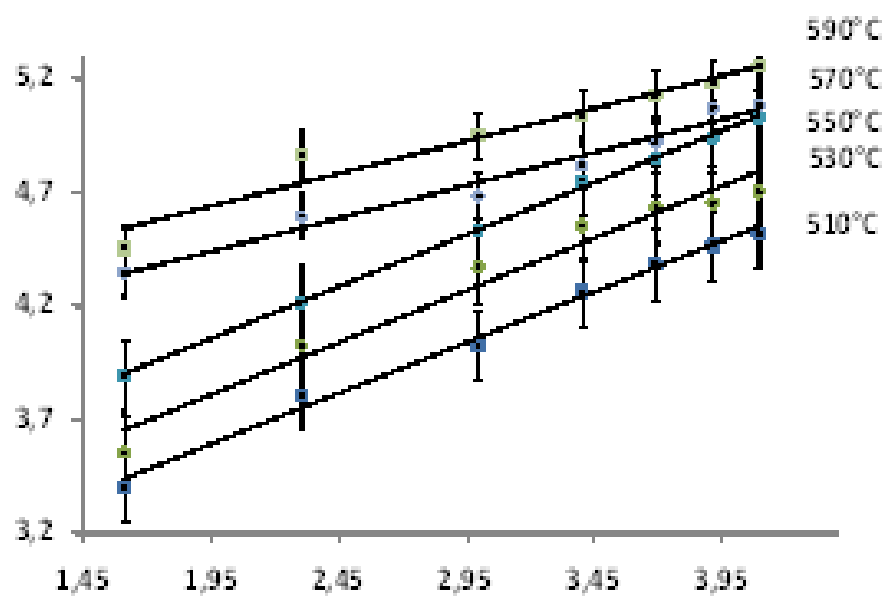


РИС. 11. Кинетические кривые (в логарифмических координатах) оксидирования структуры $V_2O_5(25 \text{ нм})/InP$

для концентрации ванадатов, которые, несомненно, участвуют в реакции передачи кислорода компонентам подложки, но регенерируются за счёт взаимодействия с газообразным окислителем.

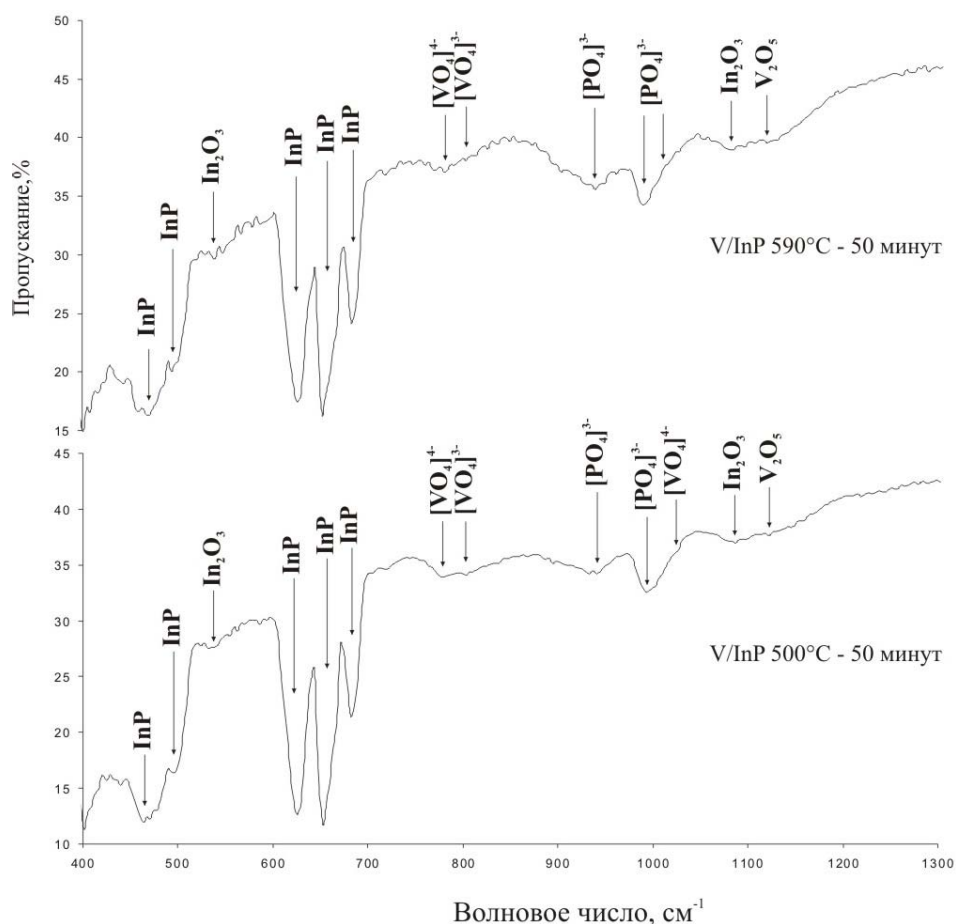


Рис. 12. ИК спектры оксидированных при различной температуре образцов $V(25 \text{ нм})/InP$ (50 мин)

В аналогичных целях были получены спектры пропускания структур V_2O_5 (25нм)/ InP , окисированных при температурах $480^\circ C$, $520^\circ C$ и $560^\circ C$ в течение 60 минут (рис. 13). Видно, что содержание фосфатов в структурах при тех же параметрах процесса заметно больше, чем для структур V/InP , о чём свидетельствует увеличение площади соответствующих пиков поглощения при одинаковом масштабе приведённых спектров. Соответствие пиков определённым связям устанавливалось на основании каталога [10], а также в некоторых случаях сопоставлением с ИК спектрами эталонных порошкообразных веществ (таким способом уточнялось положение пиков для фосфатов, ванадатов, оксидов индия и ванадия).

Согласно данным ИК спектроскопии (табл. 2) в оксидных пленках, выращенных термоокислением структур $V/GaAs$, присутствует оксид галлия Ga_2O_3 ($\nu = 419$, $\nu = 516$ см^{-1}), фиксируется подложка $GaAs$ ($\nu = 467$, $\nu = 696$ см^{-1}) и минимум пропускания с частотой $\nu = 442$ см^{-1} , отвечающей связи $O - V - O$. Для образца, окисленного при 510°C за 100 мин, в спектре присутствует минимум с $\nu = 482$ см^{-1} , отвечающий связи $V - O$ в ванадат-ионе $[VO_4]^{3-}$ [10].

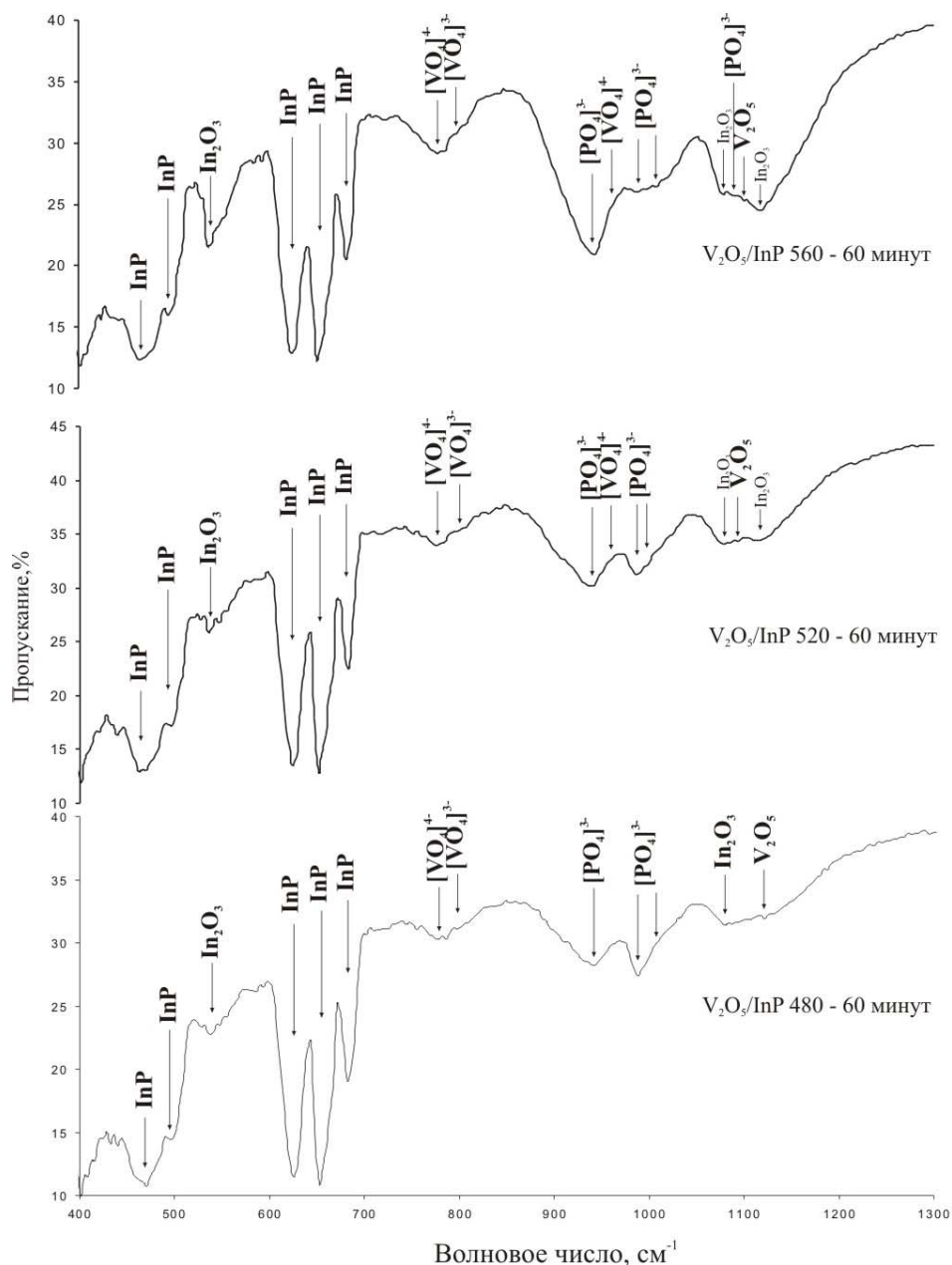


Рис. 13. ИК спектры оксидированных при различной температуре образцов V₂O₅(25 нм)/InP

В ИК спектрах оксидных пленок, выращенных термооксидированием структур V₂O₅/GaAs, зафиксировано наличие Ga₂O₃, As₂O₃, V₂O₅, [VO₄]³⁻, [AsO₄]³⁻. Содержание арсенат-ионов в пленках увеличивается с ростом как температуры, так и времени оксидирования образцов. Ванадат-ионы [VO₄]³⁻ обнаруживаются после 20 минут оксидирования и их содержание несколько увеличивается с ростом времени процесса.

Рентгенофазовый анализ оксидных пленок на фосфиде индия показал наличие V₂O₅ и InPO₄ (рис. 14 и 15, табл. 2). Собственные оксидные слои на InP согласно [12] имеют стеклообразную структуру, широкие вариации их атомного состава объясняется существованием некристаллического нестехиометрического фосфата индия, а, возможно, и стеклов систем In – P – O и In – P – O – H. Так, по данным [12] окисленные при 500°C

ТАБЛИЦА 2. Идентифицированные фазы и связи в исходных и окислированных структурах на основе $A^{III}B^V$ (сопоставление частот поглощения и межплоскостных расстояний по данным [10] и [11] соответственно)

Исследуемые структуры	Определённые фазы (связи)					
	неокисленные образцы			окисленные образцы		
	ИКС	РФА		ИКС	РФА	
V_2O_5 (25 нм) / GaAs	$Ga-As$ $V-O$ (V_2O_5)	$GaAs$ V_2O_5		$Ga-As$ $Ga-O$ ($\beta-Ga_2O_3$) $As-O$ (AsO_4) ³⁻	$V-O(VO_4)^{3-}$ $V-O(VO_4)^{4-}$ $V-O(V_2O_5)$	$GaAs$ $V_2O_4 \cdot 6V_2O_5$ V_3O_7 $\beta-Ga_2O_3$ As_2O_3 As_2O_5
V_2O_5 (25 нм) / InP	$In-P$ $V-O$ (V_2O_5)	InP $InPO_4$	V_2O_5	$In-P$ $V-O(V_2O_5)$ $In-O$ (InP_xO_y)	$V-O(VO_4)^{3-}$ $V-O(VO_4)^{4-}$ $P-O(PO_4)^{3-}$ $In-O(In_2O_3)$	InP $InPO_4$ $In(PO_3)_nO$ V_2O_5
V (25 нм) / GaAs	$Ga-As$			$Ga-As$ $Ga-O$ ($\beta-Ga_2O_3$)	$V-O(VO_4)^{3-}$ $V-O(V_2O_5)$	$GaAs$ $V_2O_4 \cdot 6V_2O_5$ V_3O_7 $\beta-Ga_2O_3$ As_2O_3 As_2O_5
V (25 нм) / InP	$In-P$			$In-P$ $V-O(V_2O_5)$ $In-O$ (InP_xO_y)	$V-O(VO_4)^{3-}$ $V-O(VO_4)^{4-}$ $P-O(PO_4)^{3-}$ $In-O(In_2O_3)$	InP $InPO_4$ $In(PO_3)_nO$ V_2O_5

образцы InP обогащены фосфором, атомные соотношения P/In равны соответственно 3,1 и 4,3. Поскольку атомное отношение O/P близко к 3, то, по мнению авторов [12], эти оксиды соответствуют полифосфатам или метафосфатам. Каждый PO_4 - тетраэдр может включать в себя максимум 4 атома кислорода (это случай P_2O_5). Линейные полифосфаты или метафосфаты (кольца) включают в себя 2 мостиковых кислорода и имеют атомное соотношение, эквивалентное 3. Подтверждением этому в нашем случае является наличие достаточно широкой области рефлексов низкой интенсивности на рентгенограммах (рис. 14 и 15), которая по значениям углов 2θ соответствует различным полифосфатам индия. Однако, судить о количестве полифосфатов, опираясь на эти данные, было бы некорректно, т.к. часть полифосфатов (возможно, даже большая), может находиться в некристаллическом состоянии.

Согласно данным РФА во всех плёнках, полученных термоокислением структур $V/GaAs$ (табл. 2), фиксируются межплоскостные расстояния оксида галлия Ga_2O_3 ($d = 6,117$; $d = 2,362$; $d = 1,791$; $d = 1,626$ нм), оксида мышьяка As_2O_3 ($d = 3,243$; $d = 2,524$; $d = 1,551$ нм), а также самой подложки $GaAs$ ($d = 3,267$ нм). Помимо этого в образцах наряду с пентаоксидом ванадия (в виде смешанного оксида $V_2O_4 \cdot 6V_2O_5$) присутствуют и другие кислородные соединения ванадия: V_3O_7 ($d = 5,505$; $d = 3,143$; $d = 3,018$; $d = 2,959$ нм), V_4O_9 ($d = 2,637$; $d = 2,186$ нм). В образцах, полученных окислением при $T = 450^\circ C$ и больших временах экспозиции (100 мин), отмечено присутствие As_2O_5 ($d = 3,576$ нм).

Таким образом, по результатам ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа при окислении образцов $V/A^{III}B^V$ и $V_2O_5/A^{III}B^V$ в результате сложных сопряженных

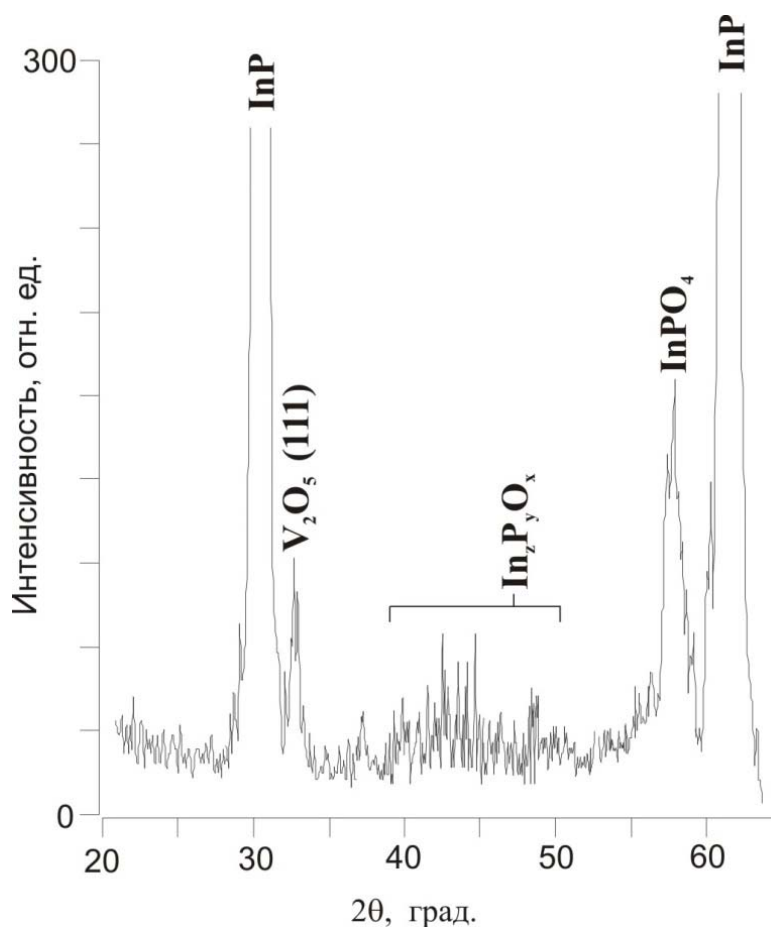
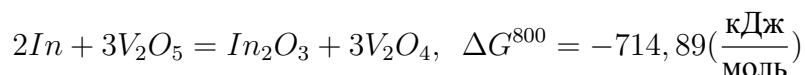
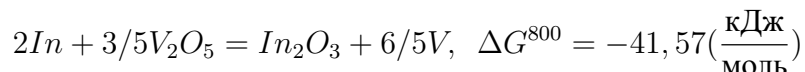


Рис. 14. Рентгенограмма оксидированного при 560°C в течение 30 мин образца V/InP ($d = 25$ нм).

взаимодействий на поверхности полупроводника формируется многокомпонентный слой, в котором анионной составляющей являются, наряду с фосфат-ионами для InP и арсенат-ионами для GaAs , также и $[\text{VO}_4]^{4-}$, и $[\text{VO}_4]^{3-}$. Катионная же подрешётка представлена исключительно катионом In^{3+} либо Ga^{3+} . В процессе оксидирования (хотя и не в равновесных условиях) наиболее значимой реакцией (на примере фосфида индия) является следующая:



Термодинамический расчёт проводился на основе экспериментально установленных зависимостей энтальпии образования и энтропии реагентов от температуры [13]. Была выбрана температура в 800 К, поскольку она лежит в середине температурного диапазона оксидирования фосфида индия в данном эксперименте. Протекание реакции



хотя и возможно, но движущая сила процесса (ΔG) довольно мала и образование ванадия в процессе твердофазной реакции маловероятно. Реакция же с образованием V_2O_4 может с лёгкостью идти в условиях оксидирования структур. Именно этот процесс значительно снижает содержание неокисленного индия в пленках, увеличивая их диэлектрическую прочность и сопротивление с увеличением температуры [2].

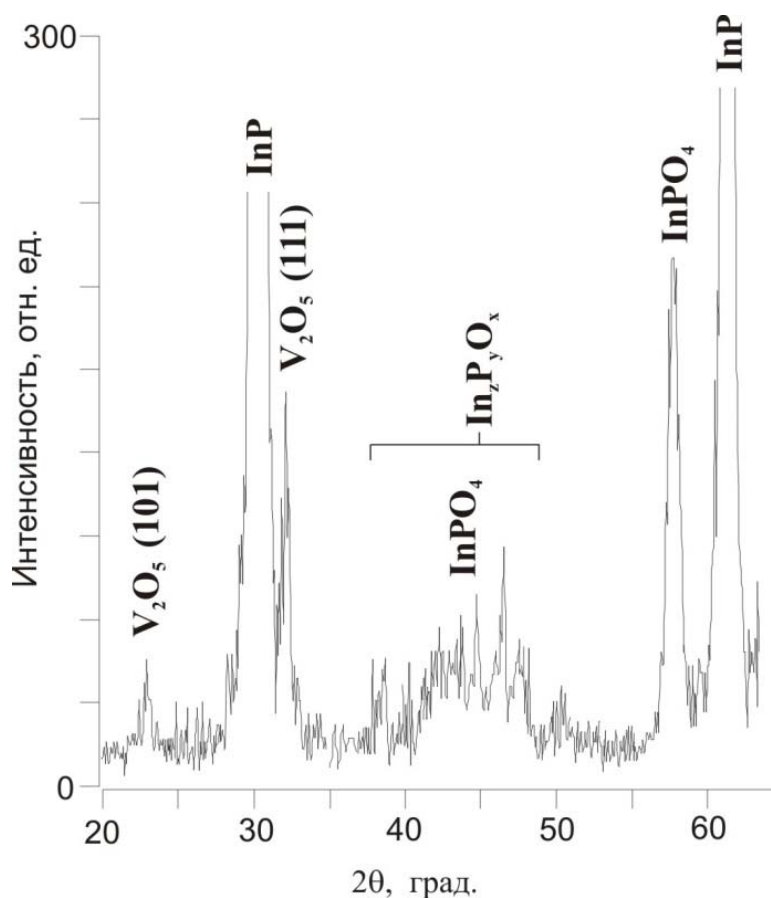


Рис. 15. Рентгенограмма оксидированного при 560°C в течение 30 мин образца $\text{V}_2\text{O}_5/\text{InP}$ ($d = 25$ нм)

Схемы процессов эволюции структур $\text{V}/\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и $\text{V}_2\text{O}_5/\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ при термооксидировании представлены на рис. 16 и 17. Внутренняя граница раздела после напыления слоя ванадия представляет собой неоднородный переходный слой в результате диффузии металла в полупроводник, что связано с эффектом самого магнетронного напыления [6]. В начальный момент оксидирования взаимодействие развивается на обеих границах раздела (твёрдое-твёрдое и твёрдое-газ). На внутренней границе идёт трансформация переходного слоя с образованием фосфидов либо арсенидов ванадия [6], а диффузия газообразного окислителя от внешней границы раздела приводит к окислению металлического ванадия до его высшего оксида (в основном до V_2O_5 , по данным ИКС и РФА). После трансформации металлического ванадия в оксид имеем новую границу раздела: V_2O_5 – переходный слой – подложка. Продолжающаяся диффузия кислорода приводит к раскислению фосфидов ванадия. Этот процесс заканчивается довольно быстро и не имеет определяющего влияния на весь процесс оксидирования. Реакция разложения переходного слоя для структур V/GaAs затруднена вследствие большей термической устойчивости арсенидов ванадия, что осложняет диффузию компонентов подложки к внешней границе раздела, снижает общую скорость оксидирования и увеличивает ЭЭА. Некоторое увеличение ЭЭА для структур V/InP по сравнению с $\text{V}_2\text{O}_5/\text{InP}$ (табл.1) также может происходить за счёт влияния переходного слоя. Профили 1 и 2 для всех структур сменяются очень быстро, так как уже после 10 мин оксидирования весь ванадий переходит в оксид (данные ИКС, РФА). Затем за счёт

вторичных взаимодействий между оксидами компонентов подложки и ванадия реализуется структура, изображённая на профиле №3.

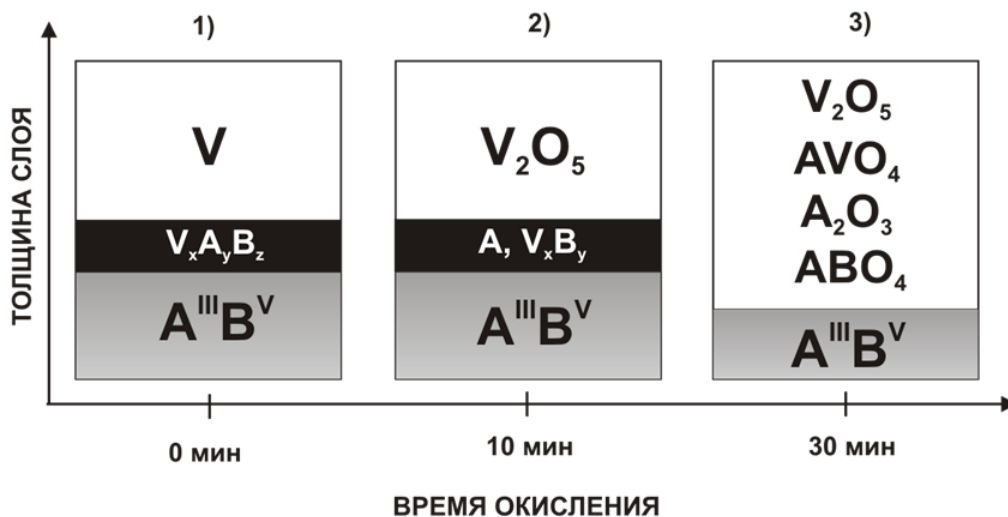


Рис. 16. Схема эволюции структуры $V/A^{III}B^V$ в процессе термического окислирования

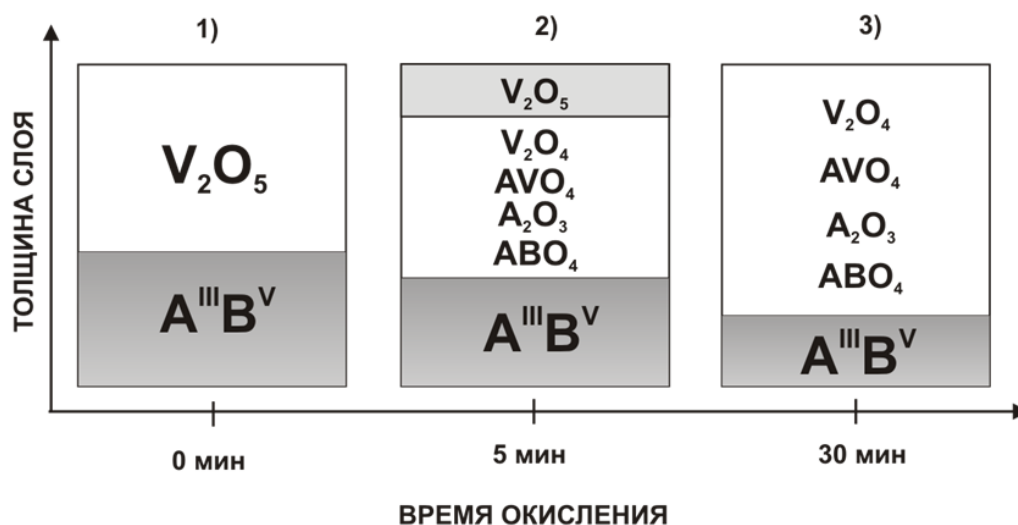


Рис. 17. Схема эволюции структуры $V_2O_5/A^{III}B^V$ в процессе термического окислирования

Влияние на скорость окислирования соединений ванадия значительно по ЭЭА (см. табл. 1) и, как следствие, обеспечивает весьма высокие величины абсолютного и относительного ускорений, рассчитанных как:

$$a = \Delta d_{V(V_2O_5)/InP} - \Delta d_{InP} \quad \text{и} \quad b = \frac{\Delta d_{V(V_2O_5)/InP} - \Delta d_{InP}}{\Delta d_{InP}} \cdot 100\%$$

соответственно, где Δd_{InP} - изменение толщины оксидного слоя при окислировании чистого фосфида индия, а $\Delta d_{V(V_2O_5)/InP}$ - изменение толщины оксидного слоя при окислировании структур с нанесённым слоем хемостимулятора за вычетом толщины последнего. Подобная

стандартизация по толщине нанесённого хемостимулятора позволяет проводить сравнение величин относительного ускорения между разными структурами и с различными толщинами хемостимулятора. В данном случае под ускорением подразумевается не производная скорости процесса по времени, а увеличение скорости роста по сравнению с собственным оксидированием подложки при одних и тех же параметрах процесса в присутствии хемостимулятора. По рассчитанным характеристикам можно сделать заключение о соединениях ванадия как о возможных катализаторах процесса термического оксидирования фосфида индия и арсенида галлия, поскольку низкие значения ЭЭА и высокие значения ускорений по отдельности являются необходимыми, но не достаточными условиями отнесения процесса к каталитическому. Из данных, приведённых на рис. 18-20, видно ярко выраженное активирующее действие V и V_2O_5 на оксидирование InP и $GaAs$ (в случае оксида ванадия), поэтому, с учётом резкого снижения ЭЭА, по отношению к ванадию (и его соединениям) на поверхности полупроводника применим термин "катализатор". Однако его использование для рассматриваемого процесса в данной системе пока весьма условно, поскольку "катализатор" обнаруживается в связанном с кислородом и компонентами подложки состоянии и после процесса оксидирования, хотя его влияние на скорость процесса и ЭЭА весьма значительно.

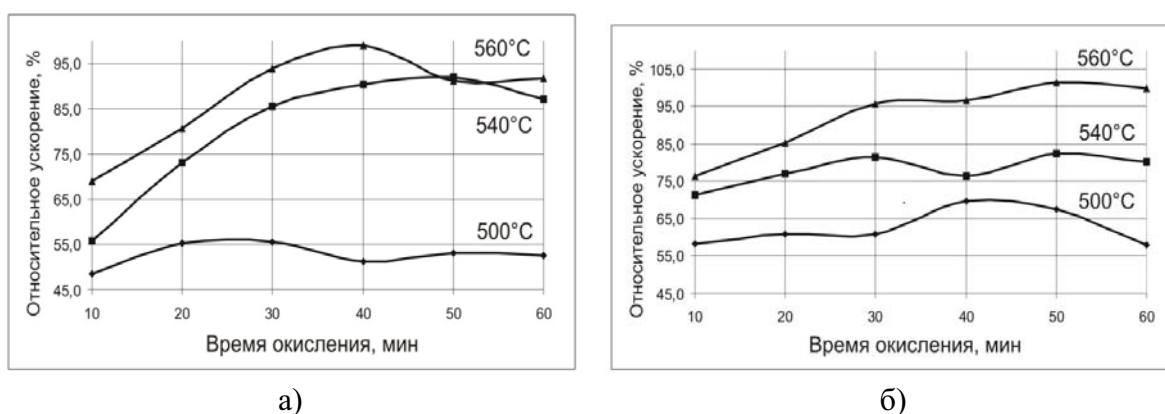


РИС. 18. Относительное ускорение процесса оксидирования структур а) $V(15 \text{ нм})/InP$ и б) $V(25 \text{ нм})/InP$ при различных температурах

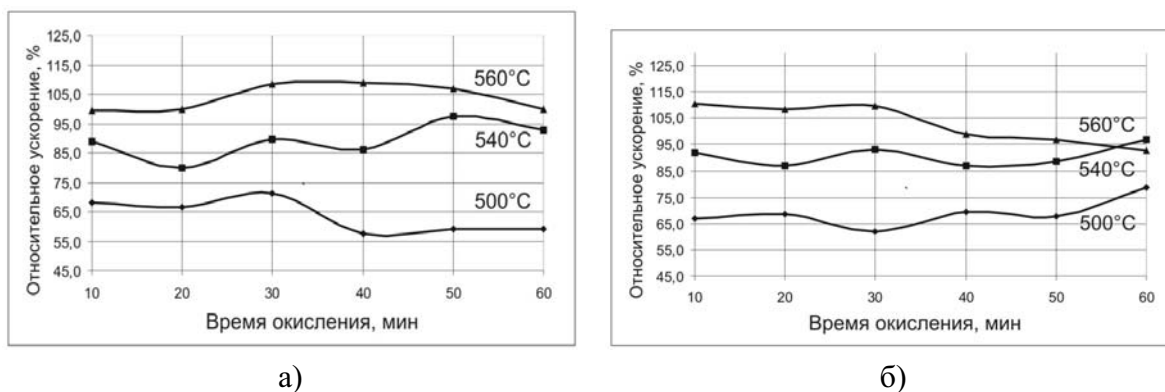


РИС. 19. Относительное ускорение процесса оксидирования структур а) $V_2O_5(15 \text{ нм})/InP$ и б) $V_2O_5(25 \text{ нм})/InP$ при различных температурах

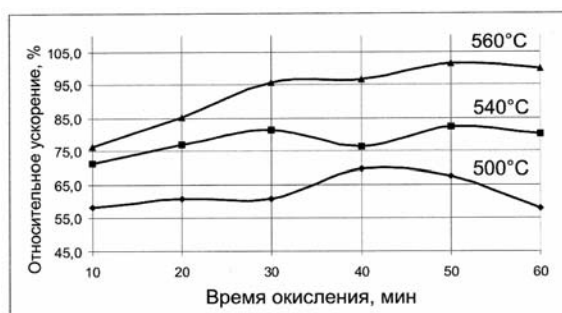


Рис. 20. Относительное ускорение процесса оксидирования структуры $V_2O_5(25 \text{ нм})/GaAs$ при различных температурах.

Анализируя зависимости изменения относительного ускорения от параметров процесса (см. рис. 18-20), можно констатировать, что:

- во-первых, абсолютные значения относительного ускорения для изотермических кривых на 20 – 30 % больше в случае использования оксидной формы катализатора. Этот факт достаточно предсказуем в силу большей активности оксидной формы, поскольку основной действующей формой ванадиевого катализатора являются оксиды в степенях окисления +4 и +5;

- во-вторых, большой наклон кривых относительного ускорения характерен для исходной металлической формы катализатора по сравнению с оксидной. Это связано с увеличением содержания в гетерогенной системе активной формы катализатора в процессе термооксидирования за счёт постепенного окисления ванадия. Заметная стабильность величин ускорения во времени при использовании оксидной формы свидетельствует в пользу регенерации хемостимулятора и, соответственно, каталитического механизма его действия. В случае транзитного определяющего процесса форма кривых относительного ускорения имеет резкий подъём в начале оксидирования с выходом на плато;

- и в-третьих, при температурах до $500^\circ C$ оксидирование поверхности идёт довольно медленно, но, однако, положительные значения соответствующей кривой (около 50 %) свидетельствуют о том, что металлический слой довольно быстро окисляется и в дальнейшем продукты окисления дают положительные значения ускорения.

Наибольшая аналогия рассматриваемых процессов наблюдается в случае с оксидированием V_2O_5/InP и $V_2O_5/GaAs$ [8] с нанесёнными активаторами толщиной около 300 нм. ЭЭА этих процессов также очень низка и составляет 37 и 30 кДж/моль, соответственно. В пользу катализа говорит и тот факт, что количество нанесённого оксида ванадия до определённой величины не играет роли. В рассматриваемом случае при увеличении толщины нанесённого активатора падение ЭЭА и ускорение процесса не прямо пропорционально изменению его количества. При уменьшении толщины слоя активатора в три раза падение ЭЭА составило всего 10 кДж/моль (от 40 к 30 кДж/моль), т.е. 25%. И даже при уменьшении толщины слоя оксида ванадия на порядок (!) (с 300 до 25 нм) падения ЭЭА вообще нет. Если при оксидировании структур с одной исследованной толщиной $V_2O_5(300 \text{ нм})/InP$ было трудно доказать факт катализа, то низкие значения ЭЭА при наноразмерной толщине нанесённого хемостимулятора безусловно свидетельствуют в пользу каталитического механизма. Это подтверждает предположение о том, что определяющий процесс протекает преимущественно на границе раздела полупроводник-оксид и количество образовавшихся продуктов пропорционально площади фронта реакции (т.е. площади границы раздела полупроводник-катализатор), а не количеству нанесённого катализатора. Тем не менее, окисление компонентов подложки протекает и в самом растущем слое за

счёт их диффузии к внешней ГР, хотя этот процесс и не является определяющим. Поэтому в случае катализа на поверхности имеется постоянный источник активного окислителя за счёт регенерации катализатора, в то время как при использовании хемостимулятора, обладающего транзитной активностью, запас связанного кислорода ограничен, и ускорение процесса оксидирования наиболее значительно на первом этапе процесса.

В пользу каталитического механизма свидетельствует и то, что при уменьшении толщины слоя нанесённого активатора не происходит значительного уменьшения толщины образующейся при оксидировании пленки (10-20 % в зависимости от температуры). Это удобно проиллюстрировать с помощью отношения эквивалентных молярных объёмов ванадия и его пентаоксида, которые рассчитываются следующим образом:

$$V_{\text{Э.М.}} = \frac{\rho \cdot \text{Э}}{M},$$

где ρ - плотность вещества, M - молярная масса, Э - эквивалент вещества. В итоге для ванадия и оксида ванадия имеем:

$$V_{\text{Э.М.}}(V) = (6,11 \cdot 1)/51 \approx 0,120 (\text{моль} \cdot \text{см}^{-3}),$$

$$V_{\text{Э.М.}}(V_2O_5) = (3,40 \cdot 2/182) \approx 0,0374 (\text{моль} \cdot \text{см}^{-3}),$$

$$\frac{V_{\text{Э.М.}}(V)}{V_{\text{Э.М.}}(V_2O_5)} = \frac{0,120}{0,0374} \approx 3,21.$$

Отсюда видно, что количество ванадия в слоях металлического ванадия и его оксида одинаковой толщины отличается более чем в три раза. Тем не менее, скорость оксидирования фосфида индия в присутствии оксида даже больше, чем в присутствии металла (10-20%). Этому есть как минимум две причины. С одной стороны, при формировании структуры оксид/фосфид индия не образуется переходного слоя, препятствующего диффузии компонентов подложки к поверхности и, следовательно, оксидированию полупроводника. А с другой стороны, при оксидировании структуры оксид/фосфид индия нет затрат окислителя (кислорода) на превращение всего ванадия в оксид и активирующее действие оксида проявляется сразу после нагрева структуры до температуры оксидирования.

В пользу катализа для структур $V_2O_5/A^{III}B^V$ говорит и практическая независимость кинетических параметров процесса оксидирования от природы подложки. В случае отсутствия негативного влияния переходного слоя на ГР металл/полупроводник проявляется универсальность используемого хемостимулятора как катализатора для окисления сложных полупроводников.

Рассмотрим вопрос о возможности протекания реакции по *слитному* (синхронному) или *раздельному* (диссоциативному) механизмам. Согласно классическим представлениям о моделях подобных механизмов [4] малые значения ЭЭА характерны для реакций, протекающих через активированный комплекс, включающий одновременно атомы или молекулы обоих реагентов и активный центр катализатора. В таком активированном комплексе образование новых и разрыв уже имеющихся связей в исходных веществах происходит одновременно. Для исследуемых в данном случае систем подобный механизм (на примере фосфида индия) выглядит следующим образом (рис. 21):

Для реализации подобного механизма существует ряд предпосылок. Во-первых, это магнетронный способ нанесения хемостимулятора. Большая дефектность на границе раздела оксид/полупроводник будет способствовать образованию активированных комплексов (рис. 21а) ещё до начала оксидирования. Во-вторых, большое количество возможных

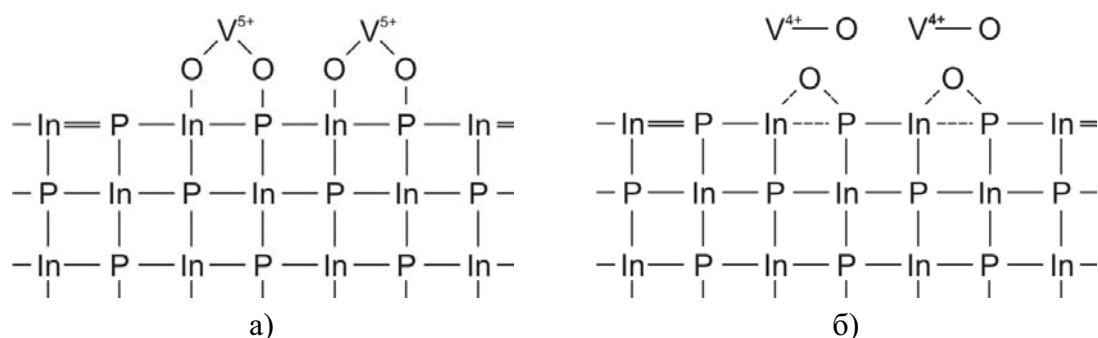


Рис. 21. Образование (а) и распад (б) активированного комплекса по слитному механизму

степеней окисления и, следовательно, «гибкость» электронной структуры ванадия, как активного элемента, облегчает формирование сложного по структуре связей промежуточного комплекса.

Для реакций, в которых образованию активированного комплекса предшествует разрыв связей в исходных веществах, характерны высокие значения ЭЭА, положительные значения изменения энтропии активированного комплекса, а значит и высокие значения предэкспоненциального множителя k (константы скорости). Для серии однотипных катализаторов в одной и той же реакции возможен переход от раздельного к слитному механизму. При этом должно иметь место уменьшение энергии и энтропии активации при переходе от одного катализатора к другому. Однако, даже для одних и тех же катализатора и реагента может быть реализован как слитный так и раздельный механизм катализа. Так в работе [14] при оксидировании арсенида галлия в присутствии пентаоксида ванадия были получены значения ЭЭА в 193 кДж/моль, что почти в два раза выше ЭЭА для собственного оксидирования $GaAs$ (см. табл. 1). Такая большая разница была получена благодаря способу введения в систему пентаоксида ванадия. Процесс оксидирования полупроводника проводился в потоке кислорода, а катализатор вносился в систему через газовую фазу путём его термического испарения. Отсутствие навязанного характера взаимодействия катализатора с подложкой (как в случае магнетронного нанесения сплошных слоёв) обуславливает наиболее вероятный диссоциативный механизм катализа, который в таких процессах сложно отличить от транзита, так как в обоих случаях ЭЭА процесса может как снижаться, так и возрастать по сравнению с собственным оксидированием.

Общая схема механизма процесса каталитического оксидирования $A^{III}B^V$ на примере фосфида индия представлена на рис. 22.

Одним из основных критериев катализа как такового является регенерация катализатора на протяжении всей реакции. Для систем с нанесёнными соединениями ванадия это условие выполняется. По истечении первоначального этапа оксидирования длительностью около 10 минут в образцах обнаруживается присутствие соединений ванадия как в степени окисления +5, так и в степени окисления +4 (по данным РФА и ИК спектроскопии). Учитывая практически постоянные значения относительного ускорения в ходе процесса, обусловленные наличием соединений ванадия, можно утверждать, что содержание V^{+4} и V^{+5} является динамической переменной, зависящей от скоростей прямой и обратной реакций их взаимного перехода.

Поскольку при исследовании процесса оксидирования $A^{III}B^V$ со сплошными слоями хемостимуляторов была установлена наибольшая эффективность соединений ванадия, нанесенных на фосфид индия, то формирование наноразмерных островков оксида ванадия

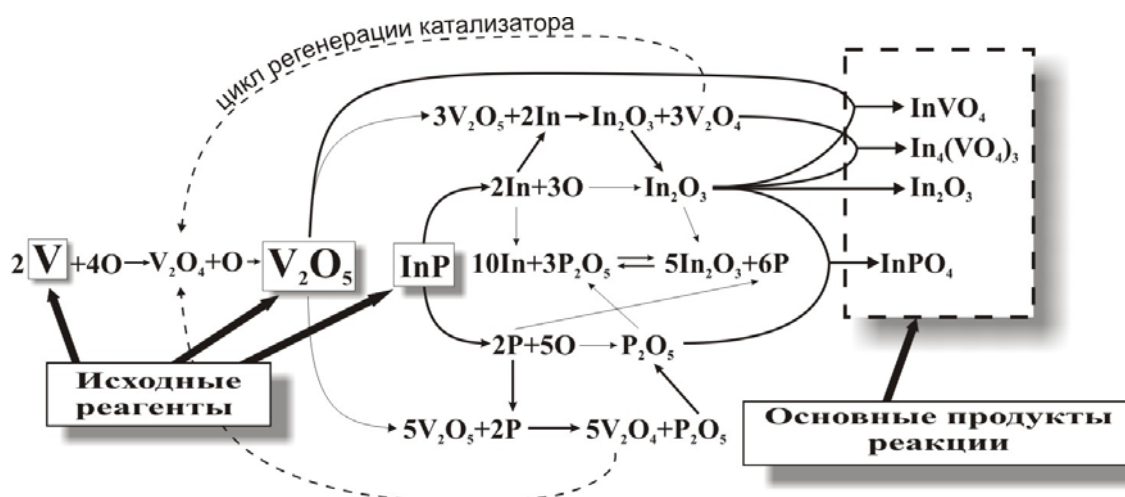


Рис. 22. Схема химических превращений при каталитическом окислении структур V_2O_5/InP и V/InP

и исследование особенностей роста зародышей новой фазы на них проводилось именно на InP .

В присутствии наноостровков V_2O_5 на поверхности InP рост оксидной плёнки начинается именно на них, а не на собственных дефектах подложки в случае собственного окисления полупроводника, что видно из рис. 23. Здесь тёмный фон вокруг нанесённых островков соответствует областям, обогащённым более лёгким элементом поверхности подложки, т.е. происходит связывание кислорода в продукты окислительно-восстановительной реакции.

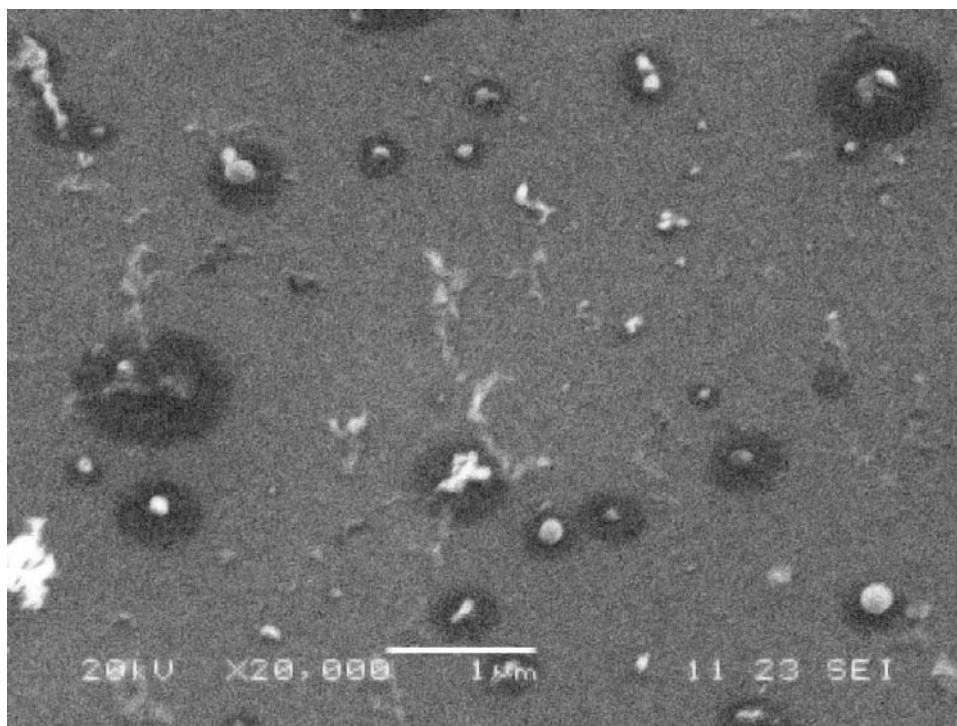


Рис. 23. РЭМ-фотография окисленного при $480^\circ C$ в течение 3 мин образца InP с нанесённым пентаоксидом ванадия (увеличение 20000)

Наиболее ярко действие активных центров, в роли которых выступают островки V_2O_5 , проявляется на начальном этапе оксидирования (до 10 минут). На развитых этапах процесс напоминает собственное оксидирование фосфида индия (рис. 24).

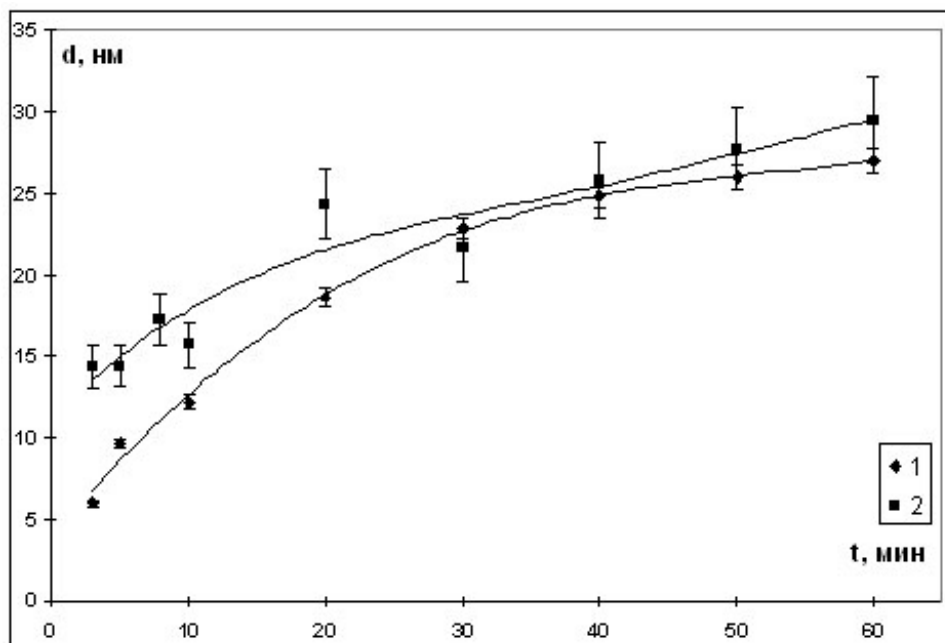


Рис. 24. Изотермы собственного оксидирования InP (1) и с нанесёнными наноостровками оксида ванадия (2) при $480^\circ C$ в кислороде

Об этом же свидетельствуют и значения относительного увеличения скорости процесса (ускорения) в присутствии островков оксида ванадия по сравнению с собственным оксидированием InP . Для режимов оксидирования $480^\circ C$, 5 и 10 мин. они составляют 80% и 40% соответственно.

Расчёт эффективной энергии активации на начальном этапе процесса при четырёх температурах оксидирования ($480^\circ C$, $500^\circ C$, $520^\circ C$, $540^\circ C$) был проведен оценочно по изохронным сечениям [15], а на развитом этапе от 10 до 60 минут – из аррениусовской зависимости усредненной константы скорости процесса $\ln k_{cp} = f(10^3/RT)$. Для изохронных сечений 5 и 10 минут ЭЭА составляет 60 и 70 кДж/моль соответственно, что подтверждает вывод о синхронном механизме каталитического действия [4] островков V_2O_5 на начальном этапе процесса.

Согласно данным Оже-электронной спектроскопии профиль распределения ванадия свидетельствует о его практически постоянном содержании по всей глубине пленок, что предполагает регенерацию активных ванадийсодержащих частиц в процессе оксидирования и отсутствие диффузии ванадия в элементарном состоянии в подложку (рис. 25). Изменение профиля распределения активатора в случае транзитного механизма характеризуется резким спадом концентрации, свидетельствующим о незначительной его регенерации, и последующим монотонным убыванием концентрации из-за диффузии выделившегося активатора в подложку. Следовательно, данные ОЭС подтверждают каталитический механизм оксидирования InP с нанесенными островками оксида ванадия на начальном этапе процесса.

Таким образом, весь процесс оксидирования фосфида индия в присутствии хемостимулятора, проявляющего каталитическую активность, можно разделить на два взаимосвязанных этапа. Первый – это образование зародышей оксидной фазы из компонентов

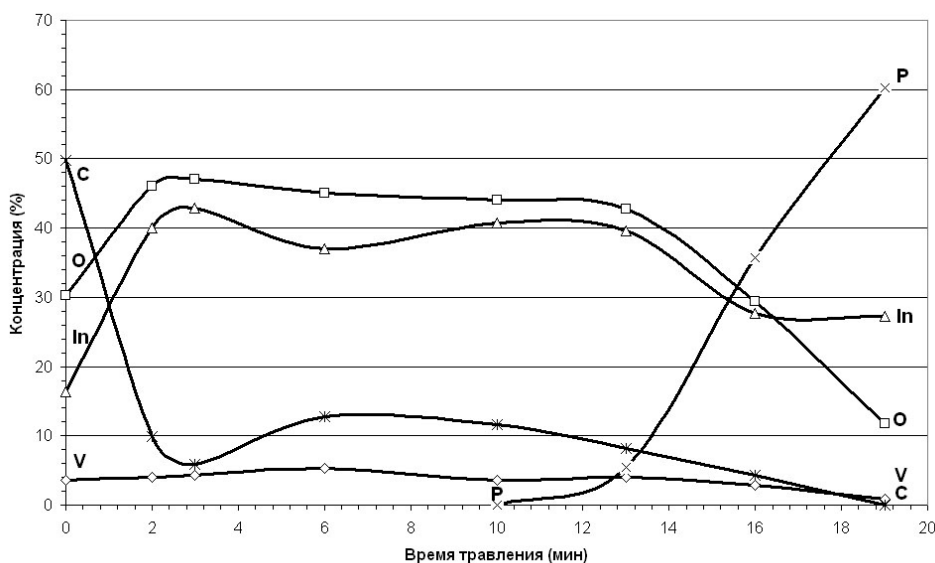


Рис. 25. Оже-профиль распределения элементов в образце через 60 мин оксидирования InP с нанесёнными островками V_2O_5 при $550^\circ C$

подложки с помощью нанесённого хеомостимулятора. В свою очередь, этот этап может воздействовать на дальнейшее оксидирование в нескольких вариантах:

- (1) Катализатор находится в неокисленной форме, т.е. в виде металла. В данном случае образование зародышей затруднено поступлением кислорода к внутренней границе раздела слоем металла на поверхности и переходным слоем на внутренней ГР.
- (2) Катализатор находится на поверхности в оксидной форме. В присутствии пентаоксида ванадия реакция оксидирования подложки начинается сразу же при нагревании структуры, причём наличие продиффундировавшего кислорода в данном случае на внутренней ГР необязательно. Оксидирование происходит за счёт передачи кислорода от нанесённого оксида к подложке и поддерживается за счёт регенерации хеомостимулятора (катализ).
- (3) Катализатор находится на поверхности в минимальном количестве – в виде островковых образований. Оксидирование также начинается сразу при нагревании подложки с образованием островков оксидной фазы из компонентов подложки, дальнейшем их разрастании и образовании сплошного оксидного слоя.

Длительность этого этапа, в течение которого наблюдается максимальное отличие в характере оксидирования исследуемых систем и закладываются предпосылки для роста сплошного слоя, приблизительно оценивается в 5 – 10 минут.

Второй этап – это рост сплошной оксидной плёнки. В зависимости от предшествующего этапа оксидирование может протекать как с большой скоростью (сплошной слой ванадия или его оксида), так и со скоростью, сравнимой с собственным оксидированием подложки (окисление в присутствии искусственных активных центров), что приводит в результате к разным значениям толщины оксидной плёнки сложного состава к окончанию процесса.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00949-а).

Литература

- [1] Угай Я.А., Миттова И.Я. Ведущие научно-педагогические коллективы. Отв. ред. А.С. Сидоркин. — Воронеж: Воронежский государственный университет, 2003. — 335–351.
- [2] Сладкопцев Б.В., Лапенко А.А., Самсонов А.А., Томина Е.В., Миттова И.Я. Транзитное и каталитическое окисление полупроводников $A^{III}B^V$ с нанесенными наноразмерными слоями оксидов кобальта и ванадия различной толщины // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2010. — Т. 12(3). — С. 268–275.
- [3] Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. — Долгопрудный: Интеллект, 2010. — 504 с.
- [4] Крылов О.В., Шуб Б.Р. Неравновесные процессы в катализе. — М.: Химия, 1990. — 284 с.
- [5] Миттова И.Я., Томина Е.В., Лапенко А.А., Сладкопцев Б.В. Синтез и каталитические свойства наноструктур V_2O_5 , полученных электровзрывным методом на поверхности кристаллов InP // Неорганические материалы. — 2010. — Т. 46(4). — С. 441–446.
- [6] Венгер Е.Ф. Межфазные взаимодействия и механизмы деградации в структурах металл- InP и металл- $GaAs$. — Киев, 1999. — 234 с.
- [7] Брежа Ю. Физико-химические особенности формирования границ раздела переходов металл-соединение A^3B^5 и возможности прогнозирования межфазных взаимодействий // Поверхность. — 1998. — № 5. — С. 110–127.
- [8] Миттова И.Я., Пшестанчик В.Р. Каталитическое влияние оксида ванадия (V) на термическое окисление $GaAs$ и InP // Докл. АН СССР, 1991, Т. 318, №. 1, 139–143.
- [9] Некрасов Б.В. Основы общей химии / Б. В. Некрасов. — СПб: Лань, 2003. — 656 с.
- [10] Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений // М.: Мир, 1991. — 536 с.
- [11] Каталог 1997 - 2010 by JCPDS - International Centre for Diffraction Data
- [12] Yamaguchi M., Ando K. Thermal oxidation of InP and properties of oxide films // Jnl. Appl. Phys. — 1980. — Vol. 51(9). — P. 5007–5012.
- [13] Лидин Р.А., Андреева Л.Л. Константы неорганических веществ. Справочник. — М.: Дрофа, 2003. — 685 с.
- [14] Миттова И.Я., Свиридова В.В., Семенов В.Н., Кузнецова Т.Н. Ускорение формирования оксидных диэлектрических слоев на $GaAs$ в присутствии V_2O_5 в газовой фазе // Изв. АН СССР, сер. Неорганич. Материалы. — 1991. — Т.27, № 5. — С. 897–900.
- [15] Миттова И.Я. Физико-химия термического окисления кремния в присутствии примесей. — Воронеж: Изд-во ВГУ, 1987. — 200 с.

ИНФОРМАЦИЯ И ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Требования к оформлению статей для журнала «Наносистемы: физика, химия, математика»

Журнал принимает к публикации исследовательские и обзорные статьи, а также краткие научные сообщения, нигде ранее не опубликованные и не принятые к изданию в других журналах. Статьи могут быть предоставлены на русском или английском языке. Все статьи рецензируются, после чего при необходимости возвращаются автору на доработку. Плата за публикацию рукописей не взимается.

Предоставляемые материалы

1. Файл статьи на русском или английском языке, содержащий индекс УДК, название статьи, инициалы и фамилии авторов, полные названия мест работы, электронный адрес, аннотацию, ключевые слова, индекс PACS (рекомендовано), текст статьи, список литературы.
2. Файлы с иллюстрациями, файлы с таблицами.
3. 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.
4. 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).
5. 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; ropov@mail.ifmo.ru или представить 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`.

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 библиографии/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

SCATTERING BY A JUNCTION OF “ZIG-ZAG” AND “ARMCHAIR” NANOUTUBES

I.S. Lobanov, I.Yu. Popov

The quantum graph model of junction of zig-zag and armchair single-wall carbon nanotubes is considered. The spectrum is completely described. A condition on appearance of states localized near the interface is provided. All localized states are explicitly calculated.

Keywords: carbone nanotube, quantum graph, scattering.

I.S. Lobanov – Saint-Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint-Petersburg, Russia, Associate Professor, Ph.D, lobanov.igor@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

QUASI-FRACTALS: NEW POSSIBILITIES IN DESCRIBING OF THE SELF-SIMILAR CLUSTERS

A.P. Alekhin

In this paper we propose a method for parameterization of fractal clusters which allows us to represent as quasi-fractals. The quasi-fractals are self-similar objects with a slower (logarithmic) scaling in comparison with conventional fractals. The proposed method on flat clusters, obtained by the model of Witten-Sander in which dipole-dipole and charge-dipole interactions between particles were additionally introduced is tested. The results suggest that these clusters can be interpreted as fractals and as quasi-fractals but in the second case we have a clear connection between external conditions of growth and geometry of the clusters (in terms of new fitting parameters).

Keywords: fractals, quasi-fractals, parameterization, computer simulation.

Alexander Alekhin – Kazan (Volga Region) Federal University, Institute of Physics, Kazan city, Russia, Theoretical Physics Department, engineer, a.p.alekhin@gmail.com

INTERNAL PRESSURE MEASUREMENTS IN MICROCHANNELS OF DIFFERENT SHAPES

V.M. Aniskin, K.V. Adamenko, A.A. Maslov

This paper presents the experimental results of determining friction factors for two microchannels with circular cross-sections: rectilinear and curvilinear. The inner diameter of the channels is 68.9 and 70.3 μm . The Reynolds numbers ranged from 320 to 3215. Pressure measurements are carried out simultaneously in 16 locations along the straight microchannel and in 12 locations for the curved microchannel. The friction factor for the straight microchannel is in good agreement with the theoretical value for the round smooth tubes. For the curved microchannel, the friction factor value of the curved section is less than the

reference value for smoothly curved tubes. The Reynolds number for the laminar-turbulent transition in a straight microchannel is 2300–2600. In the curved microchannel the transition is not observed. The length of the developing region was identified, and the inlet minor loss coefficient is calculated.

Keywords: micro flow, microchannel, internal pressure measurements.

Vladimir Aniskin – Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics, Novosibirsk, Russia, senior staff scientist, PhD, aniskin@itam.nsc.ru

Ksenia Adamenko – Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics, Novosibirsk, Russia, senior staff scientist, postgraduate student, adamenko_ksenia@mail.ru

Anatoliy Maslov – Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics, Novosibirsk, Russia, deputy director, PhD, professor, maslov@itam.nsc.ru

MODELLING OF INTERACTION BETWEEN THE ATOMIC FORCE MICROSCOPE PROBE WITH A POLYMER SURFACE WITH ACCOUNT OF VAN DER WAALS FORCES AND SURFACE TENSION

O.K. Garishin

The paper presents results of computer simulation of the probe contact mode atomic force microscope (AFM) in interaction with the surface of a nonlinear elastic polymer material. The modeling took into account not only the forces of mechanical response to indentation of the probe into the polymer, but also such important factors as to the nanoscale surface tension forces associated with the curvature of the sample surface and intermolecular interactions of the van der Waals forces. The corresponding contact boundary-value problem is solved numerically to determine the force of the nonlinear elastic response. Comparison of the results for the nonlinear case with a classical solution of the Hertz problem for linearly elastic medium held. For the intermolecular and surface forces, the analytical formulas relating the strength of the interaction with the geometry of the probe and the distance between its apex and the sample surface.

Keywords: atomic force microscopy, polymers with nonlinear elastic properties, van der Waals forces, forces of surface tension.

O.K. Garishin – Institute of Continuous Media Mechanics Ural Branch RAS, Perm, Russia, Senior research associate, Doctor of science in physics and mathematics, gar@icmm.ru

NONLINEAR OPTICAL CHANNELS OF POLARIZABILITY INDUCTION IN A PAIR OF INTERACTING MOLECULES

A.P. Kouzov, N.I. Egorova, M. Chrysos, F. Rachet

Intermolecular interactions induce additional terms of polarizability of a molecular ensemble and thus allow the vibrational Raman transitions forbidden by the selection rules for isolated molecules. Based on the diagrammatic technique, a new long-range induction channel of the binary polarizability is established for which the outer field and the electric field of one molecule nonlinearly polarize the partner particle. An account for this channel is

demonstrated to be crucial for an exhaustive quantitative interpretation of the CO_2 ν_3 Raman band induced by the CO_2 - CO_2 and CO_2 -Ar collisions.

Keywords: spectroscopy of intermolecular interactions, Raman scattering, nonlinear polarization of molecules.

A.P. Kouzov – Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia; Doctor of Physics and Mathematics, Leading Researcher; alex@ak1197.spb.edu

N.I. Egorova – Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia; Candidate of Physics and Mathematics; Assistant.

M. Chrysos – Université d'Angers, Angers, France; Docteur de Sciences, Professeur.

F. Rachet – Université d'Angers, Angers, France; Docteur de Sciences, Maître de Conférences.

STRUCTURE AND ELECTRETS PROPERTIES OF POLYPROPYLENE FILMS WITH AMORPHOUS DIOXIDE OF SILICON

A.V.Smirnov, B.A.Fedorov, D.E.Temnov, E.E. Fomicheva

Structural and electric properties of the composite polymeric films with disperse filler (an amorphous dioxide of silicon) was investigated. Research of samples by a Small Angle X-ray method has shown that the surface of particles is smooth and the increase in its concentration doesn't lead to formation of agglomerates. Data of thermoactivation spectroscopy shows that the electrets state relaxation in investigated samples is caused by the expense of their volume conductivity. To explain growth of conductivity with increase in percentage of disperse particles it is possible occurrence of additional conductivity on a surface of particles of a filler.

Keywords: polypropylene, aerosil, small-angle X-ray scattering, specific surface, size distribution, thermally stimulated conductivity, potential relaxation.

Smirnov Alexander Vitalijevich – Saint-Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Associate Professor, Ph.D., smirnav@phd.ifmo.ru

Fedorov Boris Alexandrovich – Saint-Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Professor, D. Sc., borfedorov@rambler.ru

Temnov Dmitry Edwardovich – Saint-Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Associate Professor, Ph.D., detem@yandex.ru

Fomicheva Elena Egorovna – Saint-Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Assistant, Ph.D., fee83@yandex.ru

“SUPERRADIANT” PHASE TRANSITION IN THE PRESENCE OF OPTICAL COLLISIONS

I. Yu. Chestnov, A. P. Alodjants, S. M. Arakelian

A problem of high-temperature phase transitions for coupled (dressed) atom-light states and polaritons is considered. An achievement of thermodynamically equilibrium phase for such a states is possible under interaction between rubidium atoms and quantum irradiation in the

presence of optical collisions (OCs) with ultra-high pressure buffer gas particles being under high temperatures (up to 530 K). Special metallic micro-waveguides permitting photon trapping are proposed for purpose of the enhancement of atom-field interaction. A photonic phase transition to the superradiant state, determined by the equilibrium state of coupled system, was theoretically predicted. It have been shown that under large negative atom-light detunings and certain waveguide parameters photon-like low branch (LB) polaritons undergo high-temperature phase transition to condensate (superfluid) state.

Keywords: optical collisions, phase transitions, dressed states, polaritons.

I. Yu. Chestnov – Vladimir State University named after A. G. and N. G. Stoletovs, Vladimir, Russia, PhD student, igor_chestnov@mail.ru

A. P. Alodjants – Vladimir State University named after A. G. and N. G. Stoletovs, Vladimir, Russia, Professor, Doctor of science, alexander_ap@list.ru

S. M. Arakelian – Vladimir State University named after A. G. and N. G. Stoletovs, Vladimir, Russia, Professor, Doctor of science, arak@vlsu.ru

FEATURES OF NANOCOMPOSITES WITH QUANTUM DOTS

N.A. Shurpo, D.V. Timonin, N.V. Kamanina

The influence of quantum dots CdSe/ZnS on the photoconductive and on spectral properties of polyimide matrices have been investigated. The photocurrent increase has been obtained (on one - two order of magnitude) in thin film organic system with semiconductor nanoparticles. Bathochromic shift for the investigated nanocomposite have been found in the near IR range. The results received can be interesting for micro- and a nanoelectronics, solar energy elements, etc.

Keywords: quantum dots, photoconductivity, spectral properties, complex formation.

N.A. Shurpo – Federal State Unitary Enterprise Scientific and Industrial Corporation “Vavilov State Optical Institute”, Saint-Petersburg, Russia, Junior Research Associate, Post-graduate student, shurpon@mail.ru

D.V. Timonin – Federal State Unitary Enterprise Scientific and Industrial Corporation “Vavilov State Optical Institute”, Saint-Petersburg, Russia, Post-graduate student, denis_rus_85@mail.ru

N.V. Kamanina – Federal State Unitary Enterprise Scientific and Industrial Corporation “Vavilov State Optical Institute”, Saint-Petersburg, Russia, Head of the lab for Photophysics of media with nanoobjects, Dr.Sci., PhD, nvkamanina@mail.ru

ALUMINUM AND ANTIMONY-DOPED ZINC OXIDE NANOROD ARRAYS SYNTHESIZED ON ZINC FOIL BY HYDROTHERMAL ROUTE

A.I. Gavrilov, A.N. Baranov, B.R. Churagulov, B.P. Mihaylov

Aluminum and antimony-doped zinc oxide nanostructures, oriented on the zinc metal substrates were obtained via hydrothermal (HT) method. It is established that the optimal synthesis parameters ($T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 6\text{ h}$, the solution concentration of EDA $C = 4.5\text{ M}$) promotes the formation of less defective and more ordered structures. According to XRD,

photoluminescence and Raman spectroscopy the properties of ZnO nanorods, doped with aluminum or antimony vary depending on the concentration of dopants.

Keywords: nanowires, whiskers, zinc oxide, hydrothermal synthesis.

A.I. Gavrilov – Department of Materials Science, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, PhD student, gavrilov@inorg.chem.msu.ru

A.N. Baranov – Department of Materials Science, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, PhD student, anb@inorg.chem.msu.ru

B.R. Churagulov – Department of Materials Science, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, Professor, Doctor of chemistry, churagulov@inorg.chem.msu.ru

B.P. Mihaylov – Institute of Metallurgy and Material Science, Moscow, Russia, Doctor of Science, borismix@yandex.ru

SPINODAL DECOMPOSITION IN THE SiO_2 – TiO_2 SYSTEM AND HIERARCHICALLY ORGANIZED NANOSTRUCTURES FORMATION

S.A. Kirillova, V.I. Almjashev, V.V. Gusarov

Phase formation in the liquid phase separation region of the SiO_2 – TiO_2 system was experimentally studied. A thermodynamically optimized phase diagram of the SiO_2 – TiO_2 system has been constructed. The curve of phase spinodal decomposition was calculated. It is shown that the phase decomposition in the liquid phase region occurs through a spinodal mechanism at the melt rapid cooling. It has been experimentally demonstrated that this phenomenon leads to the formation of hierarchically organized nanostructures.

Keywords: spinodal decomposition, hierarchically organized nanostructure, phase diagram, silicon dioxide, titanium dioxide.

Svetlana Kirillova – St. Petersburg Electrotechnical University “LETI”, St. Petersburg, Russia, assistant, refractory-sveta@mail.ru

Vyacheslav Almjashev – St. Petersburg Electrotechnical University “LETI”, St. Petersburg, Russia, assistant, vac@mail.ru

Victor Gusarov – Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia, Head of Department, Doctor of science, Professor, Corresponding member of RAS, Victor.V.Gusarov@gmail.com

THE CATALYTIC ACTION OF VANADIUM AND ITS OXIDE (V) IN THE OXIDATION PROCESSES OF $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ SEMICONDUCTORS

I.Ya Mittova, E.V. Tomina, A.A. Lapenko, B.V. Sladkopevtcev

The catalytic synchronous mechanism effect of deposited nanoscale layers of chemostimulators V and V_2O_5 on the surface of InP and GaAs in the process of thermal oxidation these semiconductors was established. The proof of this mechanism is a abrupt decline in the effective activation energy of processes, a significant increase in the rate of film growth compared with its own oxidation, regeneration of active particles containing V^{+5} (data of XRD, IRS, AES), the independence of the kinetic parameters of oxidation processes on the amount of applied catalyst. Thermal oxidation of InP in the presence of nanoislands of V_2O_5

in the initial stage of the process occurs mainly in those catalytically active centers (accordingly to the data of SEM, AES).

Key words: heterostructure, chemical stimulated oxidation, transit, catalysis, gallium arsenide, indium phosphide.

Irina Mittova – Voronezh State University, Voronezh, Russia, professor, science of materials and industry of nanosystems department, grand PhD (chemical sciences), professor, imittova@mail.ru

Elena Tomina – Voronezh State University, Voronezh, Russia, docent, science of materials and industry of nanosystems department, PhD (chemical sciences), docent tomina-e-v@yandex.ru

Alexander Lapenko – Voronezh State University, Voronezh, Russia, research associate, science of materials and industry of nanosystems department, grand PhD (chemical sciences), inorg@chem.vsu.ru

Boris Sladkopevtcev – Voronezh State University, Voronezh, Russia, science of materials and industry of nanosystems department, dp-kmins@yandex.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»