

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
И ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Продолжение физической части

*Журнала Русского физико-химического общества,
издававшегося с 1873 по 1930 г.*

Выходит 12 раз в год

Том 161

ЯНВАРЬ

ВЫПУСК 1

МОСКВА

2022

ЖУРНАЛ ИЗДАЕТСЯ ПОД РУКОВОДСТВОМ ОТДЕЛЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК РАН

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР А. И. СМИРНОВ

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

Е. И. КАЦ, С. В. ТРОИЦКИЙ, И. А. ФОМИН, Д. Е. ХМЕЛЬНИЦКИЙ

Редколлегия: член-корр. РАН А. И. СМИРНОВ,

д-р физ.-мат. наук И. Г. ЗУБАРЕВ, д-р физ.-мат. наук Е. И. КАЦ
(зам. гл. редактора, представительство ЖЭТФ во Франции), д-р физ.-мат. наук В. П. КРАЙНОВ,
акад. М. В. САДОВСКИЙ, канд. физ.-мат. наук С. С. СОСИН, канд. физ.-мат. наук Ю. С. БАРАШ,
член-корр. РАН С. В. ТРОИЦКИЙ (зам. гл. редактора),
член-корр. РАН И. А. ФОМИН (зам. гл. редактора), д-р физ.-мат. наук А. В. ФИЛИПШОВ,
д-р физ.-мат. наук Д. Е. ХМЕЛЬНИЦКИЙ
(зам. гл. редактора, представительство ЖЭТФ в Великобритании),
д-р физ.-мат. наук А. А. ЦЕЙТЛИН, акад. А. М. ЧЕРЕПАЦУК

Редакционный совет:

акад. А. Ф. АНДРЕЕВ (председатель),
член-корр. РАН В. В. ЛЕБЕДЕВ, д-р физ.-мат. наук В. С. ПОПОВ

Москва

ООО «Тематическая редакция»

СОДЕРЖАНИЕ

АТОМЫ, МОЛЕКУЛЫ, ОПТИКА

- Условия применимости приближения, предполагающего малое влияние торможения излучением на движение классического электрона в поле монохроматической плоской волны Пересторонин А. В., Карузский А. Л. 5

ЯДРА, ЧАСТИЦЫ, ПОЛЯ, ГРАВИТАЦИЯ И АСТРОФИЗИКА

- Влияние коронального выброса массы на ускорение солнечных космических лучей ударной волной в нижней короне Солнца Танеев С. Н., Ксенофонтов Л. Т., Бережко Е. Г. 20
- Закон масштабирования для энтропии запутывания для основного состояния в решеточной модели суперсимметричных фермионов Эгбалифам Ф., Джафаризаде М. А., Нами С. 31

ТВЕРДЫЕ ТЕЛА И ЖИДКОСТИ

- Дисперсия изгибных мод в мягких двумерных решетках Ипатов А. Н., Паршин Д. А., Колюх Д. А. 40
- Ионная подвижность в тройных молибдатах и вольфраматах натрия со структурой NASICON Бузлуков А. Л., Федоров Д. С., Сердцев А. В., Котова И. Ю., Тютюнник А. П., Корона Д. В., Бакланова Я. В., Оглобличев В. В., Кожевникова Н. М., Денисова Т. А., Медведева Н. И. 53
- Логарифмическая релаксация удельного объема и оптических свойств уплотненного стекла GeS₂ Циок О. Б., Бражкин В. В., Тверьянович А. С., Бычков Е. 65
- Упругие и пластические деформации многослойных упаковок углеродных нанотрубок на плоской подложке Савин А. В., Савина О. И. 75

ПОРЯДОК, БЕСПОРЯДОК И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

- Межатомное взаимодействие на границе алюминий–фуллерен C₆₀ Решетняк В. В., Решетняк О. Б., Аборкин А. В., Филиппов А. В. 86
- Случайные блуждания с непрерывным временем при конечных концентрациях . . Шкилев В. П. 104

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

- Исследование особенностей когерентного магнитотранспорта в нанопроволоках InNв присутствии сканирующего затвора Жуков А. А., Фольк К., Шеперс Т. 116
- Модуляция энергетической запрещенной зоны в точке Дирака в антиферромагнитном топологическом изоляторе $MnBi_2Te_4$ как результат изменений поверхностного градиента потенциала Шикин А. М., Естюнин Д. А., Зайцев Н. Л., Глазкова Д. А., Климовских И. И., Фильнов С. О., Рыбкин А. Г., Кох К. А., Терещенко О. Е., Звездин К. А., Звездин А. К. 126

СТАТИСТИЧЕСКАЯ И НЕЛИНЕЙНАЯ ФИЗИКА,
ФИЗИКА «МЯГКОЙ» МАТЕРИИ

- Волновые режимы электроконвекции при инжекции с катода и нагреве сверху Смородин Б. Л. 137

УСЛОВИЯ ПРИМЕНИМОСТИ ПРИБЛИЖЕНИЯ, ПРЕДПОЛАГАЮЩЕГО МАЛОЕ ВЛИЯНИЕ ТОРМОЖЕНИЯ ИЗЛУЧЕНИЕМ НА ДВИЖЕНИЕ КЛАССИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОНА В ПОЛЕ МОНОХРОМАТИЧЕСКОЙ ПЛОСКОЙ ВОЛНЫ

*А. В. Пересторонин**, *А. Л. Карузский*

*Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 16 августа 2021 г.,
после переработки 16 августа 2021 г.
Принята к публикации 4 октября 2021 г.

В произвольной инерциальной системе отсчета рассматривается задача о движении классического электрона в поле монохроматической плоской волны произвольной поляризации (линейной, круговой или эллиптической). Показано, что отношение энергии, излучаемой ускоренно движущимся в поле волны электроном за время равное периоду, к средней энергии колебательного движения электрона может быть выражено через два безразмерных релятивистски инвариантных параметра. В качестве критерия, определяющего границу применимости приближения, предполагающего малое влияние торможения излучением на движение классического электрона в поле монохроматической плоской волны, принято условие равенства энергии, излучаемой электроном за время равное периоду, и средней энергии колебательного движения. Граница применимости приближения построена в пространстве двух безразмерных инвариантных параметров. В системе отсчета, в которой электрон покоился до прихода волны с резким передним фронтом, один из этих параметров пропорционален частоте падающей волны, а другой — ее интенсивности.

DOI: 10.31857/S0044451022010011

1. ВВЕДЕНИЕ

В классической электродинамике вывод о наличии силы радиационного трения, действующей на ускоренно движущийся электрон, следует из анализа баланса энергии и импульса системы, включающей в себя заряженную частицу и поле, при учете излучения. Ускоренно движущийся электрон, имеющий заряд $q = -e$, излучает. В нерелятивистском случае мгновенная мощность \mathcal{P}^{inst} этого излучения определяется [1] выражением

$$\mathcal{P}^{inst} = \frac{2}{3} \frac{e^2 a^2}{c^3}, \quad (1)$$

где c — скорость света, a — абсолютное значение вектора трехмерного ускорения \mathbf{a} электрона ($a = |\mathbf{a}|$). Необходимость перехода от уравнения

$$m_e \mathbf{a} = \mathbf{f}^{ext}, \quad (2)$$

определяющего закон движения электрона массы m_e под действием внешней силы \mathbf{f}^{ext} , к уравнению

$$m_e \mathbf{a} = \mathbf{f}^{ext} + \mathbf{f}^{rad}, \quad (3)$$

в котором наряду с действующей на электрон внешней силой содержится еще и сила радиационного трения \mathbf{f}^{rad} , возникает как результат учета баланса энергии и импульса в системе при излучении [1–3], поскольку в общем случае работы, совершаемой над зарядом силой \mathbf{f}^{ext} , недостаточно для того, чтобы компенсировать потери энергии, возникающие вследствие излучения ускоренно движущегося электрона.

Хорошо известно, что в нерелятивистском случае торможение излучением оказывает малое влия-

* E-mail: anatoly@sci.lebedev.ru, perestoroninav@lebedev.ru

ние на движение электрона в электромагнитном поле. Сравнение абсолютных значений векторов \mathbf{f}^{ext} и \mathbf{f}^{rad} выполнено, например, в книге [1]. В § 75 книги [1] показано, что условие малости

$$|\mathbf{f}^{rad}| \ll |\mathbf{f}^{ext}| \quad (4)$$

сил торможения по сравнению с силой, действующей на электрон со стороны волнового электромагнитного поля, которое характеризуется длиной волны λ , соответствует неравенству

$$\lambda \gg \frac{e^2}{m_e c^2}. \quad (5)$$

При выводе условия (5) не учитывались числовые коэффициенты порядка единицы и π . Если повторить вычисления, сделанные в § 75 книги [1], не отбрасывая числовые коэффициенты и используя соотношения

$$k_4 = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi\nu}{c} = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{cT_\omega} \quad (6)$$

для модуля волнового вектора, обозначенного здесь как k_4 , круговой частоты излучения ω , частоты ν , длины волны λ и периода колебаний T_ω монохроматического излучения, то условие (5) (уравнение (75.11) в [1]) будет иметь вид

$$\lambda \gg \frac{4\pi}{3} \frac{e^2}{m_e c^2}. \quad (7)$$

Обозначая величину классического радиуса электрона как

$$r_e = \frac{e^2}{m_e c^2}, \quad (8)$$

перепишем (7) в форме

$$\lambda \gg \frac{4\pi}{3} r_e \quad \text{или} \quad \omega \ll \frac{3}{2} \frac{c}{r_e}. \quad (9)$$

При этом сама возможность классического, не квантового рассмотрения задачи о взаимодействии монохроматического излучения со свободным электроном, как известно [1], ограничена в силу необходимости учета квантовых эффектов в том случае, когда энергия кванта излучения $\hbar\omega = h\nu$, где $\hbar = h/2\pi$ — приведенная постоянная Планка, становится сравнима с энергией, соответствующей массе покоя электрона $m_e c^2$, или длина волны излучения становится сравнима с комптоновской длиной волны электрона

$$\lambda_C = \frac{h}{m_e c} = \frac{2\pi\hbar}{m_e c} = 2\pi\lambda_C, \quad (10)$$

где $\lambda_C = \lambda_C/2\pi$ — приведенная комптоновская длина. Как следует из определений (8) и (10) и выражения для постоянной тонкой структуры

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}, \quad (11)$$

приведенная комптоновская длина волны электрона $\lambda_C = r_e/\alpha$ приблизительно в 137 раз больше классического радиуса электрона r_e , а для комптоновской длины волны имеем

$$\lambda_C = 2\pi\lambda_C = \frac{2\pi}{\alpha} r_e \approx 861 r_e. \quad (12)$$

При выполнении условия

$$\lambda \gg \lambda_C \quad \text{или} \quad \hbar\omega \ll m_e c^2, \quad (13)$$

которое обеспечивает корректность применения классического подхода к анализу поведения электрона в волновом поле, условие (9) также выполняется в силу (12) и с учетом неравенства $2\pi/\alpha \approx 861 > 4\pi/3$. Таким образом, сила торможения излучением мала по сравнению с внешней силой, действующей на электрон со стороны волнового электромагнитного поля, в том случае, когда вообще возможен классический подход к рассматриваемой задаче. Этот вывод сделан в [1] в рамках предположения о том, что скорость движения электрона в волне мала по сравнению со скоростью света.

Кроме того, для применимости классического подхода необходимо, чтобы напряженность поля волны была мала по сравнению с величиной $m_e^2 c^4/e^3$. Поля $\sim m_e^2 c^4/e^3$ являются границей, за которой классическая электродинамика приводит к внутренним противоречиям [1]. Поскольку интенсивность монохроматической плоской волны I зависит только от напряженности поля волны, соответствующая этой напряженности $\sim m_e^2 c^4/e^3$ интенсивность ограничивает область применимости классического подхода.

Частный случай предельно релятивистского движения классического электрона в поле монохроматической плоской волны круговой поляризации был проанализирован в работе [4]. Для системы отсчета, в которой электрон в среднем покоится, было получено условие (уравнение (2) в [4]), при выполнении которого влияние сил радиационного трения на движение электрона превышает влияние силы, действующей со стороны электромагнитного поля волны. Из выражения (уравнение (2) в [4]) для границы пределов применимости приближения, предполагающего малое влияние торможения излучением

на движение классического электрона, следует, что в рассматриваемых условиях уравнение границы в координатах (I, ω) может быть описано зависимостью $I \propto \omega^{4/3}$.

Приведенные выше соотношения, определяющие уравнения границ применимости приближения, предполагающего малое влияние торможения излучением на движение классического электрона в поле монохроматической плоской волны, не имеют инвариантного характера, поскольку рассматриваются в фиксированной системе отсчета, в то время как интенсивность и частота волны зависят от используемой системы отсчета. Кроме того, эти оценки относятся к различным частным случаям (нерелятивистское или релятивистское движение электрона, круговая поляризация волны).

В настоящей работе задача о движении классического электрона в поле монохроматической плоской волны произвольной поляризации (линейной, круговой или эллиптической) рассматривается в произвольной инерциальной системе отсчета. Полученные результаты включают в себя частные случаи, описанные выше. Граница применимости приближения построена в пространстве двух безразмерных релятивистски инвариантных параметров. В системе отсчета, в которой электрон покоился до прихода волны с резким передним фронтом, один из этих параметров пропорционален частоте падающей волны, а другой — ее интенсивности.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Как было отмечено выше, выяснение пределов применимости приближения, в котором торможение излучением мало, выполнено в [1] путем сравнения абсолютных значений векторов силы торможения \mathbf{f}^{rad} и силы \mathbf{f}^{ext} , действующей на электрон со стороны внешнего электромагнитного поля. Ясно, что такой способ не является единственным и вместо сравнения модулей мгновенных значений сил $|\mathbf{f}^{rad}|$ и $|\mathbf{f}^{ext}|$ можно сравнивать работу, совершаемую этими силами за определенный промежуток времени.

В случае периодического с периодом T или квазипериодического движения заряда для любых физических величин, характеризующих это движение, могут быть вычислены их усредненные по времени значения. Например, усредненная по времени мощность излучения \mathcal{P} будет выражаться через величину мгновенной мощности формулой

$$\mathcal{P} = \langle \mathcal{P}^{inst} \rangle_t = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} \mathcal{P}^{inst}(t) dt. \quad (14)$$

Здесь и далее операция усреднения обозначается угловыми скобками с указанием параметра (в (14) это время t), по которому проводится усреднение. Следствием определения мгновенной мощности излучения \mathcal{P}^{inst} как отношения дифференциала излучаемой энергии к дифференциалу времени и формулы (14) является соотношение

$$\Delta \mathcal{E}_T = \mathcal{P} T, \quad (15)$$

выражающее полное количество энергии $\Delta \mathcal{E}_T$, излучаемое зарядом за время, равное периоду T , через интегральную среднюю мощность излучения \mathcal{P} и период T .

Для того чтобы оценить степень влияния излучательных энергетических потерь на периодическое или квазипериодическое движение заряда, следует сравнивать полное количество энергии $\Delta \mathcal{E}_T$ с другой характерной величиной, имеющей размерность энергии. В случае если периодическое или квазипериодическое движение заряда рассматривается в системе отсчета, в которой заряд в среднем покоится, т.е. средняя скорость заряда равна нулю, такой характерной величиной будет средняя кинетическая энергия частицы $\langle \mathcal{K} \rangle_t$. Выполнение условия $\Delta \mathcal{E}_T = \langle \mathcal{K} \rangle_t$ будет означать, что за время равное периоду заряд потеряет за счет излучения всю свою кинетическую энергию. В этом случае влиянием торможения излучением на движение классического электрона уже нельзя пренебрегать. При выполнении условия

$$\frac{\Delta \mathcal{E}_T}{\langle \mathcal{K} \rangle_t} \ll 1 \quad (16)$$

влиянием торможения излучением на периодическое или квазипериодическое движение электрона можно пренебречь.

Хорошо известно (см., например, [1]), что в поле монохроматической плоской волны круговой поляризации электрон движется по окружности с постоянной угловой скоростью. Считая движение электрона нерелятивистским и влияние силы радиационного трения малым, найдем, к каким ограничениям на длину волны или частоту падающего излучения приводит условие (16). В системе отсчета, в которой электрон в среднем покоится (дрейфовая скорость равна нулю), постоянное значение имеет модуль вектора мгновенной скорости электрона $v = |\mathbf{v}|$, где \mathbf{v} — трехмерный вектор мгновенной скорости, а период движения электрона T равен периоду

колебаний волны T_ω , $T = T_\omega$. Ускорение и скорость электрона связаны в рассматриваемом случае простым соотношением

$$a = \omega v. \quad (17)$$

Кинетическая энергия имеет в рассматриваемых условиях постоянное значение $\mathcal{K} = m_e v^2/2$. Из формул (1), (6), (15) и (17) получим отношение излучаемой зарядом энергии к кинетической энергии частицы:

$$\frac{\Delta \mathcal{E}_T}{\mathcal{K}} = \frac{8\pi}{3} r_e \frac{\omega}{c}.$$

Тогда условие (16) приводит к следующим ограничениям на длину волны или частоту падающего излучения:

$$\lambda \gg \frac{16\pi^2}{3} r_e \quad \text{или} \quad \omega \ll \frac{3}{8\pi} \frac{c}{r_e}. \quad (18)$$

Граничные значения в условиях (9) и (18) несколько различаются (в $4\pi \approx 13$ раз), поскольку (9) получено, исходя из требования (4), а (18) — исходя из требования (16).

В приведенном выше примере, во-первых, предполагается, что скорость движения электрона много меньше скорости света, во-вторых, задача рассматривается только в одной системе отсчета, где средняя скорость движения электрона равна нулю, в-третьих, рассматривается только случай круговой поляризации, а в общем случае монохроматическая плоская волна может иметь линейную, круговую или эллиптическую поляризацию. В рамках используемого в настоящей работе подхода, описанного далее, все эти три ограничения отсутствуют.

Для анализа движения электрона в поле монохроматической плоской волны применяется 4-векторное уравнение:

$$m_e c W_i = \frac{-e}{c} F_{ik} U_k, \quad (19)$$

где U_i — 4-вектор скорости, $W_i = dU_i/ds$ — 4-вектор ускорения электрона, F_{in} — тензор электромагнитного поля монохроматической плоской волны. Латинские индексы i, k, \dots пробегают значения от 1 до 4. Здесь, так же как в [5, 6], используется форма записи 4-векторных величин, в которой временная компонента 4-вектора считается действительной величиной, а пространственные компоненты — мнимыми,

$$X_i = \begin{Bmatrix} X_\alpha \\ X_4 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} ix_\alpha \\ x_4 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} ix_\alpha \\ ct \end{Bmatrix}.$$

Греческие индексы α, β, \dots пробегают значения от 1 до 3. Три пространственные компоненты x_α 4-вектора X_i являются составляющими трехмерного вектора \mathbf{x} . Дифференциал собственного времени материальной точечной частицы выражается равенством

$$ds = \sqrt{(dX_i)^2} = c dt \sqrt{1 - \frac{\mathbf{v}^2}{c^2}},$$

где $\mathbf{v} = d\mathbf{x}/dt$, а 4-скорость

$$\begin{aligned} \frac{dX_i}{ds} = U_i &= \begin{Bmatrix} U_\alpha \\ U_4 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} iu_\alpha \\ u_4 \end{Bmatrix}, \\ u_4 &= \frac{1}{\sqrt{1 - \mathbf{v}^2/c^2}}, \quad \mathbf{u} = u_4 \frac{\mathbf{v}}{c}, \end{aligned} \quad (20)$$

является единичным 4-вектором $U_i^2 = 1$. В рамках этих определений квадрат времениподобных 4-векторов является положительной величиной, а пространственноподобных — отрицательной.

Использование подхода, описанного в [5] и более подробно в [6] позволяет на основе решения уравнения (19) получить выражения как для мгновенного значения квадрата 4-ускорения W_n^2 электрона, так и для усредненной по времени величины $\langle -W_n^2 \rangle_t$, от которой зависит средняя мощность излучения \mathcal{P} . По формуле (15) для любой инерциальной системы отсчета можно определить полное количество энергии $\Delta \mathcal{E}_T$, излучаемое электроном за время равное периоду. Эту энергию $\Delta \mathcal{E}_T$ будем сравнивать со средней энергией колебательного движения электрона. Равенство этих величин определяет границу между областью, в которой влияние торможения излучением на движение классического электрона в поле монохроматической плоской волны мало, и областью, в которой это приближение неприменимо.

3. ПОЛНОЕ КОЛИЧЕСТВО ЭНЕРГИИ, ИЗЛУЧАЕМОЙ ЭЛЕКТРОНОМ ЗА ВРЕМЯ РАВНОЕ ПЕРИОДУ

Согласно (15) и формуле (5) из [5] в произвольной инерциальной системе отсчета полное количество энергии, излучаемой электроном за время равное периоду, определяется выражением

$$\Delta \mathcal{E}_T = \frac{2}{3} e^2 c \langle -W_n^2 \rangle_t T. \quad (21)$$

Поскольку 4-ускорение, компоненты которого имеют размерность, равную размерности обратной длины, является пространственноподобным 4-вектором, квадрат которого является отрицательной величиной, в обеих частях равенства (21) содержатся положительно определенные величины.

В произвольной инерциальной системе отсчета зависимость мгновенного значения квадрата 4-ускорения электрона, движущегося в поле монохроматической плоской волны, от фазы волны φ в точке нахождения частицы определяется [6] выражением

$$-W_n^2 = \mu^2 (1 + \mu^2) (K_p \bar{U}_p)^2 \left(1 + \gamma \cos(2\varphi + \delta) \right), \quad (22)$$

где $\delta/2$ — начальная фаза волны, γ — параметр эллиптичности волны, который связан с величинами большой \mathbf{a} и малой \mathbf{b} полуосей эллипса поляризации и его эксцентриситетом ϵ соотношениями

$$\gamma = \frac{1 - \mathbf{b}^2/\mathbf{a}^2}{1 + \mathbf{b}^2/\mathbf{a}^2} = \frac{\epsilon^2}{2 - \epsilon^2},$$

где

$$\epsilon = \sqrt{1 - \mathbf{b}^2/\mathbf{a}^2}.$$

Линейной поляризации волны соответствует значение параметра $\gamma = 1$, а круговой поляризации — значение $\gamma = 0$. Содержащаяся в (22) релятивистски инвариантная безразмерная величина

$$\mu^2 = \frac{r_e \lambda^2}{\pi} \frac{I}{m_e c^3} = \frac{4\pi r_e}{m_e c} \frac{I}{\omega^2} \quad (23)$$

в два раза меньше аналогичной безразмерной величины, нередко используемой различными авторами при анализе релятивистского поведения заряда в волне (в работе [7] она обозначена как μ , в работе [8] — как q^2 , в работе [9] — как x^2). В (22) содержится инвариантное скалярное произведение $(K_p \bar{U}_p)$ двух 4-векторов: волнового 4-вектора нулевой длины

$$K_i = \begin{Bmatrix} K_\alpha \\ K_4 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} ik_\alpha \\ k_4 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} ik_\alpha \\ \omega/c \end{Bmatrix},$$

$$k_\alpha^2 = k_4^2, \quad K_n^2 = 0,$$

где k_α являются составляющими трехмерного волнового вектора \mathbf{k} , и постоянного единичного 4-вектора дрейфовой скорости электрона в поле монохроматической плоской волны

$$\bar{U}_i = \begin{Bmatrix} \bar{U}_\alpha \\ \bar{U}_4 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} i\bar{u}_\alpha \\ \bar{u}_4 \end{Bmatrix}, \quad (24)$$

$$\bar{u}_4 = \frac{1}{\sqrt{1 - \bar{\mathbf{v}}^2/c^2}}, \quad \bar{\mathbf{u}} = \frac{\bar{u}_4 \bar{\mathbf{v}}}{c}.$$

Определение 4-вектора дрейфовой скорости (24) отличается от определения 4-вектора мгновенной скорости (20) тем, что вместо мгновенной скорости $\mathbf{v} = d\mathbf{x}/dt$ в (24) используется вектор дрейфовой скорости электрона в поле монохроматической плоской волны $\bar{\mathbf{v}} = \langle \mathbf{v} \rangle_t$. Операция усреднения вектора

мгновенной скорости электрона \mathbf{v} по времени системы отсчета t определена аналогично (14). Мгновенное значение квадрата 4-ускорения (22) зависит от инвариантной переменной фазы волны

$$\varphi = K_n X_n = \frac{\omega}{c} (ct - \mathbf{n}_k \cdot \mathbf{x}), \quad \mathbf{n}_k = \frac{\mathbf{k}}{k_4}, \quad (25)$$

в 4-точке X_i , в отношении которой подразумевается ее принадлежность к мировой линии электрона.

Для вычисления по формуле (21) полного количества энергии, излучаемой электроном за время равное периоду, необходимо усреднить по времени системы отсчета выражение (22). Такое усреднение, приводящее к результату

$$\langle -W_n^2 \rangle_t = (K_p \bar{U}_p)^2 \mu^2 \left(1 + \mu^2 - \frac{\gamma^2 \mu^2 K_4}{4\bar{U}_4 (K_i \bar{U}_i)} \right), \quad (26)$$

было выполнено в [6] и использовалось в [5] без вывода. В общем случае результаты операций усреднения периодических величин по параметру времени системы отсчета t и по параметру фазы волны φ не совпадают. Так, из (22) следует равенство

$$\langle -W_n^2 \rangle_\varphi = \mu^2 (1 + \mu^2) (K_p \bar{U}_p)^2, \quad (27)$$

отличающееся от (26). В частном случае круговой поляризации $\gamma = 0$ падающей волны результаты (26) и (27) совпадают.

В том случае, когда тензор электромагнитного поля F_{in} описывает поле монохроматической плоской волны, выполняется равенство $F_{in} K_n = 0$, соответствующее соотношениям в векторном виде $(\mathbf{n}_k \cdot \mathbf{E}) = 0$ и $\mathbf{E} = [\mathbf{B} \times \mathbf{n}_k]$, которые отражают свойство поперечности поля волны и описывают связь между векторами напряженности электромагнитного поля \mathbf{E} и \mathbf{B} .

Из равенства $F_{in} K_n = 0$ и уравнения (19) сразу следует, что при движении электрона в поле монохроматической плоской волны сохраняется инвариантная скалярная величина $K_n U_n$, которая, как видно из определения (25), равна производной фазы по собственному времени: $K_n U_n = d\varphi/ds$. Пропорциональность дифференциала фазы $d\varphi$ дифференциалу собственного времени ds приводит к равенству результатов операций усреднения по фазе и по собственному времени. Используя соотношения

$$\langle -W_n^2 \rangle_\varphi = \langle -W_m^2 \rangle_s = \langle -W_p^2 \rangle_t \Big|_{\gamma=0},$$

представим среднее $\langle -W_n^2 \rangle_t$, определяемое равенством (26), в форме произведения двух величин

$$\langle -W_n^2 \rangle_t = \kappa_1 \langle -W_m^2 \rangle_s, \quad (28)$$

одна из которых, $\langle -W_m^2 \rangle_s$, инвариантна относительно преобразований Лоренца, т. е. имеет одинаковое значение во всех инерциальных системах отсчета, а другая, κ_1 , таким свойством не обладает.

Вясним свойства неинвариантного в общем случае коэффициента

$$\kappa_1 = 1 - \frac{\gamma^2}{4} \frac{\mu^2}{1 + \mu^2} \frac{K_4}{K_p \bar{U}_p} \frac{1}{\bar{U}_4}, \quad (29)$$

который в частном случае круговой поляризации $\gamma = 0$ падающей волны равен единице. Содержащиеся во втором слагаемом в правой части (29) множители имеют области значений, определяемые неравенствами

$$0 \leq \frac{\gamma^2}{4} \leq \frac{1}{4}, \quad 0 < \frac{\mu^2}{1 + \mu^2} < 1.$$

Третий множитель во втором слагаемом (29) преобразуем к виду

$$\begin{aligned} \frac{K_4}{K_p \bar{U}_p} \frac{1}{\bar{U}_4} &= \frac{K_4}{K_4 \bar{U}_4 (1 + K_\alpha \bar{U}_\alpha / K_4 \bar{U}_4)} \frac{\bar{U}_4}{\bar{U}_4^2} = \\ &= \frac{1 - \bar{v}^2/c^2}{1 - \mathbf{n}_k \cdot \bar{\mathbf{v}}/c} = \frac{1 - \bar{v}^2/c^2}{1 - (\bar{v}/c) \cos \theta}, \end{aligned}$$

где $\bar{v} = |\bar{\mathbf{v}}|$, а θ — угол между направлением распространения волны и направлением вектора дрейфовой скорости электрона. Для знаменателя последней дроби выполняются условия

$$1 - \bar{v}/c \leq 1 - (\bar{v}/c) \cos \theta \leq 1 + \bar{v}/c,$$

откуда следует двойное неравенство

$$\frac{1 - \bar{v}^2/c^2}{1 + \bar{v}/c} \leq \frac{1 - \bar{v}^2/c^2}{1 - (\bar{v}/c) \cos \theta} \leq \frac{1 - \bar{v}^2/c^2}{1 - \bar{v}/c}.$$

С учетом алгебраического тождества для разности квадратов и невозможности в рамках специальной теории относительности существования у материальной частицы скорости, достигающей скорости света, получаем область значений третьего множителя:

$$0 < \frac{K_4}{K_p \bar{U}_p} \frac{1}{\bar{U}_4} < 2.$$

Отсюда следует, что областью значений неинвариантного коэффициента κ_1 , определенного формулой (29), является промежуток

$$1/2 \leq \kappa_1 \leq 1. \quad (30)$$

Соотношения (28) и (30) демонстрируют, что неинвариантная величина $\langle -W_n^2 \rangle_t$ в любом возможном

случае незначительно отличается от инвариантной величины $\langle -W_m^2 \rangle_s$.

Содержащая в формуле (21) величина периода может быть представлена [5, 6] в виде выражений

$$T = \frac{2\pi}{c} \frac{\bar{U}_4}{(K_n \bar{U}_n)} = T_\omega \frac{K_4 \bar{U}_4}{(K_p \bar{U}_p)} = \frac{T_\omega}{1 - \mathbf{n}_k \cdot \bar{\mathbf{v}}/c}. \quad (31)$$

Подстановка (28) и (31) в (21) дает

$$\Delta \mathcal{E}_T = \frac{4\pi}{3} e^2 \kappa_1 \frac{\langle -W_n^2 \rangle_s}{(K_p \bar{U}_p)} \bar{U}_4. \quad (32)$$

Полное количество энергии, излучаемой электроном за время равное периоду, определяемое выражением (32), в котором содержатся как неинвариантные, так и инвариантные величины, будем сравнивать со средней энергией колебательного движения электрона в поле монохроматической плоской волны.

4. СРЕДНЯЯ ЭНЕРГИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ ЭЛЕКТРОНА В ПОЛЕ МОНОХРОМАТИЧЕСКОЙ ПЛОСКОЙ ВОЛНЫ

Полную мгновенную энергию движущейся частицы $m_e c^2 / \sqrt{1 - v^2/c^2}$, которую запишем с использованием обозначений (20) в виде $m_e c^2 U_4$,

$$m_e c^2 U_4 = \mathcal{K} + m_e c^2,$$

принято разделять на кинетическую энергию

$$\mathcal{K} = m_e c^2 (U_4 - 1) = \frac{m_e c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} - m_e c^2$$

и энергию покоя $m_e c^2$. В рамках используемого подхода, в котором существенную роль играет наличие дрейфовой скорости электрона в поле волны, желательно было бы выделить из всей величины кинетической энергии ту часть энергии \mathcal{K}^{osc} , которая соответствует колебательному движению электрона, и ту часть энергии \mathcal{K}^{drift} , которая соответствует движению колеблющегося электрона как целого, происходящему с постоянной дрейфовой скоростью. Для этого запишем равенство

$$\mathcal{K} = \mathcal{K}^{osc} + \mathcal{K}^{drift}$$

и потребуем, чтобы в системе отсчета, в которой электрон в среднем покоится, т. е. его дрейфовая скорость равна нулю, $\bar{\mathbf{v}} = 0$, величина \mathcal{K}^{drift} принимала нулевое значение. Поскольку условие $\bar{\mathbf{v}} = 0$, соответствует равенству $\bar{U}_4 = 1$, для \mathcal{K}^{drift} получим выражение

$$\mathcal{K}^{drift} = m_e c^2 (\bar{U}_4 - 1).$$

Тогда мгновенное значение энергии колебательного движения электрона в произвольной инерциальной системе отсчета будет определяться формулой

$$\mathcal{K}^{osc} = m_e c^2 (U_4 - \bar{U}_4). \quad (33)$$

Как следует из (33) и определения \mathcal{K} в системе отсчета, в которой электрон в среднем покоится, выполняется равенство $\mathcal{K} = \mathcal{K}^{osc}$. В нерелятивистском случае $v^2 \ll c^2$, $\bar{v}^2 \ll c^2$ из формулы (33) получаем

$$\mathcal{K}^{osc} = \frac{m_e v^2}{2} - \frac{m_e \bar{v}^2}{2}.$$

В произвольной инерциальной системе отсчета 4-вектор скорости электрона, движущегося в поле монохроматической плоской волны, может быть представлен [5, 6] в форме

$$U_i(\Phi) = \sqrt{1 + \mu^2} \bar{U}_i + Z_i^{(1)} \cos \Phi + Z_i^{(2)} \sin \Phi + Z_i^{(3)} \cos 2\Phi + Z_i^{(4)} \sin 2\Phi. \quad (34)$$

Здесь величина Φ ,

$$\Phi = \varphi - \varphi_0, \quad (35)$$

является разностью между значением фазы волны φ в произвольной 4-точке X_i , в отношении которой подразумевается ее принадлежность к мировой линии электрона, и значением фазы волны $\varphi_0 = K_m X_m^0$ в той точке мировой линии X_i^0 , которая принята за начальную. Содержащиеся в (34) постоянные безразмерные 4-векторы $Z_i^{(1)}$, $Z_i^{(2)}$, $Z_i^{(3)}$ и $Z_i^{(4)}$ зависят от начальных условий и поляризации волны. В случае круговой поляризации волны $Z_i^{(3)} = Z_i^{(4)} = 0$. Кроме того, следствием четырехмерной «перпендикулярности» каждого из четырех 4-векторов $Z_i^{(1)}$, $Z_i^{(2)}$, \dots и волнового 4-вектора $Z_n^{(1)} K_n = 0$, $Z_n^{(2)} K_n = 0, \dots$ является простая формула

$$(K_n U_n) = \sqrt{1 + \mu^2} (K_m \bar{U}_m), \quad (36)$$

которая будет использована далее.

Для вычисления средней энергии колебательного движения представим \mathcal{K}^{osc} с помощью (33) и (34) в форме

$$\frac{\mathcal{K}^{osc}}{m_e c^2} = \left(\sqrt{1 + \mu^2} - 1 \right) \bar{U}_4 + \psi(\Phi),$$

где $\psi(\Phi)$ — сумма четырех последних слагаемых в выражении для временной компоненты 4-вектора скорости, следующем из (34) при $i = 4$. Из (35)

следует равенство $d\Phi = d\varphi$, которое с учетом пропорциональности дифференциала фазы $d\varphi$ дифференциалу собственного времени ds приводит к равенству результатов операций усреднения по разности фаз Φ и по собственному времени s . Поскольку $\langle \psi(\Phi) \rangle_\Phi = 0$, для усредненной по собственному времени энергии колебательного движения получим простое выражение

$$\frac{\langle \mathcal{K}^{osc} \rangle_s}{m_e c^2} = \left(\sqrt{1 + \mu^2} - 1 \right) \bar{U}_4. \quad (37)$$

В настоящей работе полное количество энергии, излучаемой электроном за время равное периоду, сравнивается со средней энергией колебательного движения электрона. При этом в работе применяются две различные операции усреднения — по времени системы отсчета и по собственному времени движущегося электрона, приводящие к не совпадающим результатам. Не было найдено убедительных критериев выбора между $\langle \mathcal{K}^{osc} \rangle_t$ и $\langle \mathcal{K}^{osc} \rangle_s$ для цели сравнения выбранной величины с полным количеством энергии $\Delta \mathcal{E}_T$, излучаемой электроном за время равное периоду. Однако, записывая связь между двумя различными средними в форме равенства

$$\langle \mathcal{K}^{osc} \rangle_t = \kappa_2 \langle \mathcal{K}^{osc} \rangle_s, \quad (38)$$

можно показать, что областью значений инвариантного коэффициента κ_2 является промежуток

$$1 \leq \kappa_2 < 1 + 8 + \frac{16}{27} \approx 9.59, \quad (39)$$

т. е. средние значения $\langle \mathcal{K}^{osc} \rangle_t$ и $\langle \mathcal{K}^{osc} \rangle_s$ в любом возможном случае близки. Для обоснования двойного неравенства (39) коэффициент κ_2 был представлен в виде суммы трех слагаемых

$$\kappa_2 = 1 + \kappa_2^{(1)} + \kappa_2^{(2)},$$

в которой $\kappa_2^{(1)}$ и $\kappa_2^{(2)}$ зависят от параметра μ^2 , пропорционального произведению интенсивности на квадрат длины волны излучения, параметра эллиптичности волны γ , модуля вектора дрейфовой скорости \bar{v} , проекции $(\mathbf{n}_{\bar{v}} \mathbf{n}_k) = \cos \theta$ единичного вектора дрейфовой скорости электрона $\mathbf{n}_{\bar{v}} = \bar{\mathbf{v}} / |\bar{\mathbf{v}}|$ на направление распространения волны. Коэффициент $\kappa_2^{(2)}$ зависит еще и от проекций $(\mathbf{n}_{\bar{v}} \mathbf{n}_a)$ и $(\mathbf{n}_{\bar{v}} \mathbf{n}_b)$ вектора $\mathbf{n}_{\bar{v}}$ на единичные векторы \mathbf{n}_a и \mathbf{n}_b , направленные вдоль большой и малой осей эллипса поляризации волны соответственно. Определение диапазонов изменения $\kappa_2^{(1)}$ и $\kappa_2^{(2)}$ было выполнено аналогично тому, как это сделано (30) в отношении κ_1 . Ввиду большого объема вычислений, выкладки, обосновывающие двойное неравенство (39), опущены.

5. ОТНОШЕНИЕ ЭНЕРГИИ, ИЗЛУЧАЕМОЙ ЗА ВРЕМЯ РАВНОЕ ПЕРИОДУ, К СРЕДНЕЙ ЭНЕРГИИ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ

Для сравнения энергии, излучаемой за время равное периоду, с усредненной по времени системы отсчета энергией колебательного движения запишем следующее из (8), (32), (37), (38) соотношение

$$\frac{\Delta \mathcal{E}_T}{\langle \mathcal{K}^{osc} \rangle_t} = \frac{4\pi}{3} \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \frac{r_e \langle -W_i^2 \rangle_s}{(K_n \bar{U}_n)} \frac{1}{\sqrt{1 + \mu^2} - 1}. \quad (40)$$

Область значений коэффициентов κ_1 и κ_2 определяется неравенствами (30) и (39) соответственно. Если же в знаменателе левой части (40) заменить $\langle \mathcal{K}^{osc} \rangle_t$ на $\langle \mathcal{K}^{osc} \rangle_s$, т. е. сравнивать энергию, излучаемую за время равное периоду, с усредненной по собственному времени энергией колебательного движения, то необходимости в использовании коэффициента κ_2 не будет. Выражение для $\Delta \mathcal{E}_T / \langle \mathcal{K}^{osc} \rangle_s$ повторяет правую часть формулы (40), в которой $\kappa_2 = 1$.

Соотношение (40) можно рассматривать как функцию двух инвариантных переменных, в качестве которых, с учетом связей (27) и (36), могут быть выбраны величины $\langle -W_i^2 \rangle_s$ и μ^2 или $(K_n \bar{U}_n)$ и μ^2 или $(K_m U_m)$ и μ^2 , зависящую также и от инвариантной величины κ_1/κ_2 , значение которой в любом возможном случае не сильно отличается от единицы. Обозначив для краткости левую часть (40) как L и определив безразмерную инвариантную величину

$$\Gamma_{cl} = r_e (K_n U_n), \quad (41)$$

преобразуем (40) к виду

$$L(\mu^2, \Gamma_{cl}) = (4\pi/3) \Gamma_{cl} \left(\sqrt{1 + \mu^2} + 1 \right) \sqrt{1 + \mu^2}. \quad (42)$$

Содержащийся в (40) коэффициент κ_1/κ_2 отброшен в (42) ввиду его близости к единице. Для преобразования от (40) к (42) использовались тождество

$$\mu^2 = \left(\sqrt{1 + \mu^2} + 1 \right) \left(\sqrt{1 + \mu^2} - 1 \right)$$

и соотношения (27) и (36).

Целью преобразования величины L , характеризующей степень влияния возмущений, обусловленных радиационными потерями, на движение классического электрона в поле монохроматической плоской волны, является приведение этой величины к такой форме записи, в которой L зависит от инвариантных переменных, допускающих наиболее наглядную физическую интерпретацию. В рамках подхода квантовой электродинамики соответствующая $|\mu|$

величина, названная в [9] классическим параметром нелинейности, характеризует вероятность возникновения многоквантовых (многофотонных) процессов при взаимодействии электрона с электромагнитным полем. В рамках классической электродинамики μ^2 имеет смысл характеристики, определяющей необходимость учета релятивистских эффектов при анализе движения электрона в поле монохроматической плоской волны. Так, если в системе отсчета, в которой электрон в среднем покоится ($\bar{\mathbf{v}} = 0$ и $\bar{U}_4 = 1$), воспользоваться формулой (37), то при $\mu^2 = 1$ средняя энергия колебательного движения становится сравнима с энергией покоя электрона $\langle \mathcal{K}^{osc} \rangle_s \approx 0.4 m_e c^2$ и при анализе движения следует учитывать релятивистские эффекты. При $\mu^2 \ll 1$ движение электрона имеет нерелятивистский характер.

Физический смысл безразмерной инвариантной величины Γ_{cl} выясняется при анализе задачи в системе отсчета, в которой электрон покоился до прихода монохроматической плоской волны с резким передним фронтом. В этой системе отсчета скалярное произведение $(K_n U_n)$, сохраняющееся при движении электрона в поле монохроматической плоской волны, принимает значение $(K_n U_n) = K_4 = \omega/c$. Как следует из определения (41), в рассматриваемой системе отсчета круговая частота излучения выражается через Γ_{cl} формулой $\omega = c \Gamma_{cl} / r_e$. Вместо Γ_{cl} используем в 137 раз большую величину $\Gamma = (1/\alpha) \Gamma_{cl}$, которую с учетом (8) и (11) запишем в виде

$$\Gamma = (\hbar/m_e c) (K_n U_n). \quad (43)$$

В системе отсчета, в которой электрон покоился до прихода монохроматической плоской волны с резким передним фронтом, скалярное произведение $(K_n U_n)$ в формуле (43) принимает значение $(K_n U_n) = K_4 = \omega/c$, откуда следует, что энергия кванта излучения $\hbar\omega = h\nu$ выражается через Γ формулой $\hbar\omega = \Gamma m_e c^2$.

Используя выражения (27), (36) и (43), представим произведение величин μ^2 и Γ^2 в форме

$$\mu^2 \Gamma^2 = \left(\frac{1}{\alpha} \right)^2 r_e^2 \langle -W_n^2 \rangle_s$$

и рассмотрим правую часть этого равенства, которую с учетом (8), (11) и (19) перепишем в виде

$$\left(\frac{1}{\alpha} \right)^2 r_e^2 \langle -W_n^2 \rangle_s = \left(\frac{\hbar}{m_e c} \right)^2 \left\langle - \left(\frac{-e}{m_e c^2} F_{ik} U_k \right)^2 \right\rangle_s.$$

Определяя безразмерную инвариантную величину

$$\chi = \frac{\hbar e}{m_e^3 c^4} \sqrt{\left\langle - \left(F_{ik} (m_e c U_k) \right)^2 \right\rangle_s}, \quad (44)$$

заметим, что, за исключением использования в (44) операции усреднения по собственному времени, это тот же самый параметр, который был определен в работе [9] и интерпретировался как работа поля на комптоновской длине волны в системе покоя частицы, отнесенная к $m_e c^2$. Согласно [9], параметр χ ответственен за величину квантовых нелинейных эффектов.

Как показано выше, квадрат величины (44) связан с безразмерными инвариантными параметрами μ^2 и Γ^2 простым соотношением

$$\chi^2 = \mu^2 \Gamma^2. \quad (45)$$

В системе отсчета, в которой электрон покоился до прихода волны, выразим χ^2 , используя (45), через интенсивность падающего излучения. В этой системе отсчета $\Gamma = \hbar\omega / (m_e c^2)$ и, следовательно,

$$\chi^2 = \frac{r_e \lambda^2}{\pi} \frac{I}{m_e c^3} \left(\frac{\hbar\omega}{m_e c^2} \right)^2 = 4\pi\alpha \frac{\lambda_C^3}{m_e c^3} I,$$

где в первом равенстве использована формула (23), а во втором — формулы (6), (8), (10), (11). Предыдущая формула, выражающая χ^2 через интенсивность I , может быть записана в виде равенства $\chi^2 = I/I^{cr}$, в котором критическая интенсивность I^{cr} имеет значение

$$I^{cr} = \frac{1}{4\pi\alpha} \frac{m_e c^3}{\lambda_C^3} \approx 4.648 \cdot 10^{29} \text{ Вт/см}^2. \quad (46)$$

При этой интенсивности модуль вектора напряженности электрического поля $|\mathbf{E}| = E^{cr}$ волны круговой поляризации удовлетворяет условию $eE^{cr} \lambda_C = m_e c^2$, которое определяет критическое поле квантовой электродинамики [10]. Критическая интенсивность (46) (иногда используется в два раза меньшее значение [11]) играет важную роль при теоретическом анализе эффекта рождения частиц из вакуума интенсивным электромагнитным полем [11, 12].

Таким образом, из (42), (43) и (45) следует формула

$$L(\chi^2, \Gamma) = \frac{4\pi}{3} \alpha \Gamma \left(\sqrt{1 + \frac{\chi^2}{\Gamma^2}} + 1 \right) \sqrt{1 + \frac{\chi^2}{\Gamma^2}}, \quad (47)$$

определяющая отношение энергии, излучаемой за время равное периоду, к средней энергии колеба-

тельного движения как функцию двух инвариантных параметров. В системе отсчета, в которой электрон покоился до прихода волны, один из этих параметров оказывается пропорционален частоте падающей волны $\Gamma = \hbar\omega / (m_e c^2)$, а другой — ее интенсивности $\chi^2 = I/I^{cr}$.

6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В правой части формулы (47), которая будет обсуждаться далее, содержится постоянная α , имеющая квантовое происхождение, и переменные χ и Γ , определенные формулами соответственно (44) и (43), в которых также содержатся квантовомеханические постоянные α или \hbar . Однако вывод формулы (42) и следующей из нее формулы (47), определяющих величину относительных потерь на излучение, выполнен в рамках классической электродинамики, а значит, правая часть равенства (47) может быть выражена через классические величины, не содержащие в их определениях α или \hbar . Действительно, использование вместо χ^2 , связанного с Γ соотношением (45), другого инвариантного параметра $\chi_{cl}^2 = \mu^2 \Gamma_{cl}^2$ позволяет записать (47) в виде формулы

$$L(\chi_{cl}^2, \Gamma_{cl}) = \frac{4\pi}{3} \Gamma_{cl} \left(\sqrt{1 + \frac{\chi_{cl}^2}{\Gamma_{cl}^2}} + 1 \right) \sqrt{1 + \frac{\chi_{cl}^2}{\Gamma_{cl}^2}},$$

в правой части которой содержатся величины классической электродинамики.

Для анализа поведения функции двух переменных (47) построим линию уровня $L(\Gamma, \chi^2) = 1$, которая показана красным цветом на рис. 1. Эту линию можно считать графиком функции $\Gamma(\chi^2)$, заданной неявным образом с помощью функционального уравнения $L(\Gamma, \chi^2) = 1$. Для построения линии уровня использовалось параметрическое представление

$$\Gamma(\tau) = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{\alpha} \frac{1}{(\sqrt{1+\tau}+1)\sqrt{1+\tau}},$$

$$\chi^2(\tau) = \tau \left(\frac{3}{4\pi} \frac{1}{\alpha} \frac{1}{(\sqrt{1+\tau}+1)\sqrt{1+\tau}} \right)^2,$$

в котором координаты Γ и χ^2 точек, принадлежащих линии уровня, выражены через параметр τ .

Зеленая линия, определяемая выражением $\mu^2 = 1$, которое, как следует из (45), эквивалентно уравнению $\chi^2 = \Gamma^2$, разделяет пространство двух переменных Γ и χ^2 на две области. График функции $\chi^2 = \Gamma^2$, являющийся в двойном логарифмическом

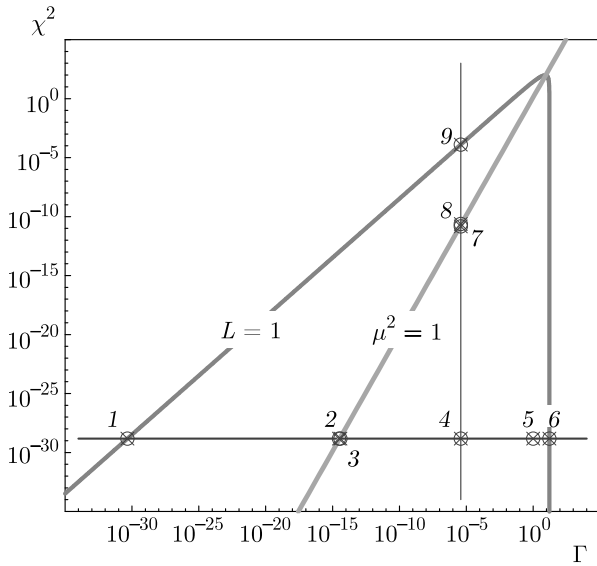


Рис. 1. (В цвете онлайн) Линия уровня $L = 1$ функции (47) (красная линия) и линии, определяемые уравнениями $\mu^2 = 1$ и $\mu^2 = 1.618$ (зеленые линии), в пространстве двух инвариантных безразмерных переменных Γ и χ^2 . Синим цветом показаны линии, соответствующие постоянным значениям параметров $\chi^2 = 1.48 \cdot 10^{-29}$ и $\Gamma = 3.8 \cdot 10^{-6}$

масштабе прямой линией, показан на рис. 1 зеленым цветом. На рис. 1 левее и выше зеленой линии расположена область $\mu^2 > 1$, правее и ниже зеленой линии расположена область $\mu^2 < 1$. Если точки пространства двух переменных Γ и χ^2 лежат достаточно далеко от линии $\mu^2 = 1$, то для них выполняется условие $\mu^2 \gg 1$ или $\mu^2 \ll 1$. Зеленая линия $\mu^2 = 1$ разделяет области релятивистского и нерелятивистского движения. Из формулы (47) следует, что при условиях $\mu^2 = \chi^2/\Gamma^2 \ll 1$ и $L = 1$ параметр Γ принимает значение $\Gamma = 3/(8\pi\alpha)$. Вертикальный участок красной линии, задаваемой в неявной форме уравнением $L = 1$, расположен в области, в которой выполняется условие $\mu^2 \ll 1$, и, следовательно, линия уровня $L = 1$ описывается в этой области уравнением $\Gamma = 3/(8\pi\alpha) \approx 16$. Наклонный участок красной линии $L = 1$, расположенный в области $\mu^2 = \chi^2/\Gamma^2 \gg 1$, как следует из формулы (47) и соотношения (45), описывается в этой области уравнением $\chi^2 = 3\Gamma/(4\pi\alpha)$.

Рассмотрим поведение функции $L(\Gamma, \chi^2)$ при постоянном значении χ^2 , например при $\chi^2 = 1.48 \cdot 10^{-29}$, при котором в системе отсчета, где электрон покоился до прихода волны, интенсивность излучения составляет 6.89 Вт/см^2 . Соответствующая горизонтальная линия показана

на рис. 1 синим цветом. Поскольку в точках, обозначенных цифрами 1 и 6, функция (47) принимает одинаковые значения $L = 1$, на отрезке между этими точками должен быть хотя бы один экстремум. Вычисляя частную производную $\partial L/\partial \Gamma$ функции (47) и приравнивая ее к нулю, получим кубическое уравнение $y^3 + 2y^2 - 1 = 0$, где $y = \Gamma/\sqrt{\Gamma^2 + \chi^2}$. Одним из корней кубического уравнения, не принадлежащим интересующей нас области значений, является $y = -1$. Выделяя в левой части кубического уравнения множитель $y + 1$, получим квадратное уравнение $y^2 + y - 1 = 0$, корнем которого в интересующей нас области является значение $y = (\sqrt{5} - 1)/2$. Этому значению y соответствует значение $\mu^2 = (1 + \sqrt{5})/2 \approx 1.618$. График функции $\chi^2 = 1.618\Gamma^2$ показан на рис. 1 зеленым цветом и в данном масштабе неотличим от линии, определяемой условием $\mu^2 = 1$. Точки пересечения графиков функций $\chi^2 = 1.618\Gamma^2$ и $\chi^2 = \Gamma^2$ с синей линией обозначены на рисунке цифрами 2 и 3 соответственно. Легко убедиться в том, что $\partial^2 L/\partial \Gamma^2 > 0$ при условиях $\chi^2 > 0$ и $\Gamma > 0$. Следовательно, при условиях $\chi^2 = \text{const} > 0$ и $\Gamma > 0$ минимальное значение функции (47) достигается в точке пересечения линий $\chi^2 = \text{const}$ и $\chi^2 = 1.618\Gamma^2$.

Таким образом, левее точки 1, для которой $\Gamma \approx 4.5 \cdot 10^{-31}$, что в системе отсчета, где электрон покоился до прихода волны, соответствует огромному значению длины волны $\lambda \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ м}$, функция (47) принимает на горизонтальной синей линии значения $L > 1$. На отрезке от точки 1 до точки 2 ($\Gamma \approx 3 \cdot 10^{-15}$, $\lambda \approx 800 \text{ м}$) функция (47) уменьшается и принимает в точке 2 минимальное значение $L \approx 3.9 \cdot 10^{-16}$, т.е. количество энергии, равное средней энергии колебательного движения электрона в поле волны, будет излучено за время, равное $2.5 \cdot 10^{15}$ периодам. В точке 3 ($\Gamma \approx 3.8 \cdot 10^{-15}$, $\lambda \approx 630 \text{ м}$), где $\mu^2 = 1$, функция (47) имеет значение $L \approx 4 \cdot 10^{-16}$. В точке 4 ($\Gamma \approx 3.8 \cdot 10^{-6}$, $\lambda \approx 0.63 \text{ мкм}$), где $\mu^2 = 10^{-18}$, относительные потери составляют $L \approx 2.4 \cdot 10^{-7}$.

В точке 5, где $\Gamma = 1$, классическая электродинамика уже неприменима, поскольку $\lambda = \lambda_C$. Функция (47) имеет в точке 5 значение $L \approx 0.06$, т.е. количество энергии, равное средней энергии колебательного движения электрона в поле волны, будет излучено за время равное 16 периодам. Правее точки 6, для которой $\Gamma = 3/(8\pi\alpha) \approx 16$, что в системе отсчета, где электрон покоился до прихода волны, соответствует значению длины волны $\lambda = (8\pi/3)\alpha\lambda_C = (16\pi^2/3)r_e$, функция (47) принимает на горизонтальной синей линии значения $L > 1$.

Длина волны излучения $\lambda = (16\pi^2/3)r_e$ совпадает с граничным значением в неравенстве (18), которое получено в рамках нерелятивистского подхода, оправданного для точки 6 в силу того, что параметр μ^2 имеет в этой точке значение $\mu^2 \approx 5.6 \cdot 10^{-32}$.

Рассмотрим поведение функции $L(\Gamma, \chi^2)$ при постоянном значении Γ , например при $\Gamma \approx 3.8 \cdot 10^{-6}$, при котором в системе отсчета, где электрон покоился до прихода волны, длина волны излучения составляет $\lambda \approx 0.63$ мкм. Соответствующая вертикальная линия, проходящая через точку 4, показана на рис. 1 синим цветом. Легко убедиться том, что $\partial L/\partial(\chi^2) > 0$ при условиях $\chi^2 > 0$ и $\Gamma > 0$. Следовательно, относительные потери (47) монотонно возрастают при увеличении χ^2 и при условии постоянства параметра Γ . Выше точки 9, расположенной на пересечении линий $L = 1$ и $\Gamma \approx 3.8 \cdot 10^{-6}$ (для этой точки $\chi^2 \approx 1.26 \cdot 10^{-4}$, что в системе отсчета, где электрон покоился до прихода волны, соответствует интенсивности $I \approx 5.9 \cdot 10^{25}$ Вт/см²) функция (47) принимает на вертикальной синей линии значения $L > 1$, а ниже этой точки — значения $L < 1$.

Ниже точки 7, для которой $\chi^2 \approx 1.5 \cdot 10^{-11}$ и $I \approx 6.9 \cdot 10^{18}$ Вт/см², находящейся на пересечении синей линии с зеленой линией $\chi^2 = \Gamma^2$, находится область, где выполняется условие $\mu^2 \ll 1$. Из формулы (47) следует, что при условиях $\Gamma = \text{const}$ и $\mu^2 \ll 1$ значение относительных потерь L почти не меняется и примерно равно значению L в точке 4. Выше точки 8, для которой $\chi^2 \approx 2.4 \cdot 10^{-11}$ и $I \approx 1.1 \cdot 10^{19}$ Вт/см², находящейся на пересечении синей линии с линией $\chi^2 = 1.618\Gamma^2$, находится область, где выполняется условие $\mu^2 \gg 1$.

Из приведенного выше анализа поведения функции $L(\Gamma, \chi^2)$ при постоянном значении Γ и при постоянном значении χ^2 следует, что внутри области, ограниченной красной линией, относительные потери на излучение малы, $L(\Gamma, \chi^2) < 1$, а вне этой области и на ее границе приближение, предполагающее малое влияние торможения излучением на движение классического электрона в поле монохроматической плоской волны, неприменимо, $L(\Gamma, \chi^2) \geq 1$.

Как было отмечено выше, при условии $\mu^2 \gg 1$ из формулы (47) и соотношения (45) следует, что граница $L = 1$ описывается в этой области уравнением $\chi^2 = 3\Gamma/(4\pi\alpha)$. В системе отсчета, в которой электрон покоился до прихода волны, уравнение границы $\chi^2 = 3\Gamma/(4\pi\alpha)$ в рассматриваемой области $\mu^2 \gg 1$ определяется формулой

$$I = I^{cr} \frac{3}{4\pi\alpha} \frac{\hbar\omega}{m_e c^2} = \frac{3}{16\pi^2} \frac{m_e c^2}{r_e^2} \omega, \quad (48)$$

получаемой в результате подстановки соотношений $\Gamma = \hbar\omega/(m_e c^2)$ и $\chi^2 = I/I^{cr}$, выполняющихся в рассматриваемой системе отсчета, в уравнение границы $\chi^2 = 3\Gamma/(4\pi\alpha)$.

В рамках используемого в настоящей работе подхода проводится сравнение значений излучаемой за время периода энергии с энергией колебательного движения электрона. Во Введении было отмечено, что для нахождения условий применимости приближения, предполагающего малое влияние торможения излучением на движение классического электрона, используется сравнение значений модулей силы радиационного трения и силы, действующей на электрон со стороны внешнего электромагнитного поля. Выполним такое сравнение для случая релятивистского движения $\mu^2 \gg 1$ электрона в поле монохроматической плоской волны круговой поляризации, когда используемые формулы принимают наиболее простой вид. В релятивистском уравнении, учитывающем силу радиационного трения,

$$m_e c \frac{d\mathbf{u}}{dt} = \mathbf{f}^{ext} + \mathbf{f}^{rad}, \quad (49)$$

найдем абсолютные значения векторов $|\mathbf{f}^{rad}|$ и $|\mathbf{f}^{ext}|$ в системе отсчета, в которой электрон в среднем покоится.

В отсутствие сил радиационного трения уравнение (49) имеет вид

$$m_e \frac{d}{dt} \left(\frac{\mathbf{v}}{\sqrt{1-v^2/c^2}} \right) = -e \left(\mathbf{E} + \left[\frac{\mathbf{v}}{c} \times \mathbf{B} \right] \right),$$

где \mathbf{E} и \mathbf{B} — векторы напряженности электромагнитного поля. В системе отсчета, в которой дрейфовая скорость равна нулю, электрон в волне круговой поляризации движется по окружности в плоскости, перпендикулярной направлению распространения волны, с постоянной угловой скоростью. Поскольку значение v^2 постоянно, в результате скалярного умножения предыдущего уравнения на \mathbf{v} получим $\mathbf{v} \cdot \mathbf{E} = 0$. Кроме того в монохроматической плоской волне $\mathbf{E} \cdot \mathbf{B} = 0$, а векторы \mathbf{E} , \mathbf{B} и \mathbf{v} лежат в одной плоскости, откуда следует, что $[\mathbf{v} \times \mathbf{B}] = 0$. Модуль вектора силы Лоренца $|\mathbf{f}^{ext}| = e|\mathbf{E}| = \omega m_e c |\mu|$ будем сравнивать с $|\mathbf{f}^{rad}|$.

Используя принятые здесь обозначения, запишем трехмерное векторное выражение для силы радиационного трения (уравнение (9) в [2]):

$$\mathbf{f}^{rad} = \frac{2e^2}{3c^3} u_4^2 \left\{ \frac{d\mathbf{a}}{dt} + \frac{3u_4^2}{c^2} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{a}) \mathbf{a} + \frac{u_4^2}{c^2} \left(\mathbf{v} \cdot \frac{d\mathbf{a}}{dt} \right) \mathbf{v} + \frac{3u_4^4}{c^4} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{a}) \mathbf{v} \right\}.$$

В системе отсчета, в которой дрейфовая скорость равна нулю, электрон движется по окружности с постоянной угловой скоростью, модуль которой равен частоте волны в рассматриваемой системе отсчета. При этих условиях векторы \mathbf{v} и \mathbf{a} перпендикулярны, а вектор $d\mathbf{a}/dt$ выражается формулой $d\mathbf{a}/dt = -\omega^2\mathbf{v}$. Тогда для модуля силы радиационного трения получим выражение

$$|\mathbf{f}^{rad}| = \frac{2e^2}{3c^2} \omega^2 u_4^3 \sqrt{u_4^2 - 1}.$$

Поскольку в рассматриваемых условиях величина u_4 постоянна, ее мгновенное значение совпадает с усредненным, $u_4 = \langle U_4 \rangle_\Phi$. Из (34) следует, что $\langle U_4 \rangle_\Phi = \sqrt{1 + \mu^2}$ при условии $\bar{U}_4 = 1$. Тогда

$$|\mathbf{f}^{rad}| = \frac{2e^2}{3c^2} \omega^2 \left(\sqrt{1 + \mu^2} \right)^3 |\mu|.$$

В релятивистском случае $\mu^2 \gg 1$ граница, на которой реализуется условие $|\mathbf{f}^{ext}| = |\mathbf{f}^{rad}|$, определяется соотношением

$$|\mu|^3 = \frac{3}{2} \frac{c}{r_e \omega} = \frac{3}{4\pi} \frac{\lambda}{r_e}. \quad (50)$$

Аналогичное условие (уравнение (2) в [4]) было получено в работе [4]. Поскольку параметр μ^2 согласно определению (23) пропорционален величине I/ω^2 , для уравнения границы в релятивистском случае получим зависимость $I \propto \omega^{4/3}$, отличающуюся от зависимости $I \propto \omega$, описывающей уравнение границы согласно формуле (48).

Кажущееся качественное различие полученных двумя разными способами зависимостей, описывающих уравнение границы в релятивистском случае, обусловлено тем обстоятельством, что уравнение (48) получено в системе отсчета, в которой электрон покоился до прихода волны, а уравнение (50) — в системе отсчета, в которой электрон в среднем покоится. В силу наличия ненулевой дрейфовой скорости в системе отсчета, в которой электрон покоился до прихода волны [5, 7, 8, 13, 14], эта система отсчета не совпадает с системой отсчета, в которой электрон в среднем покоится. Поскольку эти системы отсчета не совпадают, в них, в частности, не совпадают значения частоты падающей волны.

Будем далее обозначать одним штрихом величины, относящиеся к системе отсчета, в которой электрон покоился до прихода волны, а двумя штрихами — величины, относящиеся к системе отсчета, в которой электрон в среднем покоится. Для системы отсчета, в которой электрон в среднем покоится, $\bar{U}'_\alpha = 0$ и $\bar{U}'_4 = 1$, формула (36) имеет вид

$$(K''_n U''_n) = \sqrt{1 + \mu^2} K''_4.$$

Инвариантное скалярное произведение $(K_n U_n)$ имеет одинаковое значение во всех инерциальных системах отсчета:

$$(K''_m U''_m) = (K'_n U'_n).$$

В системе отсчета, в которой электрон покоился до прихода волны, компоненты 4-вектора скорости до прихода волны имели значения $U'_\alpha = 0$ и $U'_4 = 1$. Следовательно, сохраняющаяся при движении электрона в поле монохроматической плоской волны величина $(K_n U_n)$ имеет значение

$$(K'_n U'_n) = K'_4.$$

Из предыдущих формул и определения $K_4 = \omega/c$ следует, что значения частоты падающей волны в рассматриваемых системах отсчета связаны соотношением

$$\omega' = \sqrt{1 + \mu^2} \omega''. \quad (51)$$

Уравнение (50) получено в системе отсчета, в которой электрон в среднем покоится:

$$|\mu|^3 = \frac{3}{2} \frac{c}{r_e \omega''}.$$

С учетом связи (51), которая для релятивистской области $\mu^2 \gg 1$ имеет вид $\omega' = |\mu| \omega''$, получим уравнение

$$\mu^2 = \frac{3}{2} \frac{c}{r_e \omega'},$$

демонстрирующее качественное согласие с формулой (50). Действительно, согласно определению (23) параметр $\mu^2 \propto I'/\omega'^2$, поэтому для уравнения границы в рассматриваемой системе отсчета в релятивистском случае получаем зависимость $I' \propto \omega'$, аналогичную (48).

Для случая нерелятивистского движения условие применимости приближения, предполагающего малое влияние торможения излучением на движение классического электрона в поле монохроматической плоской волны, полученное в результате сравнения действующих на электрон сил, определяется неравенствами (9). Условия (9), так же как и уравнение границы (50), получены в системе отсчета, в которой электрон в среднем покоится. Эта система отсчета не совпадает с системой отсчета, в которой электрон покоился до прихода волны, но в нерелятивистском случае $\mu^2 \ll 1$, как следует из (51), можно

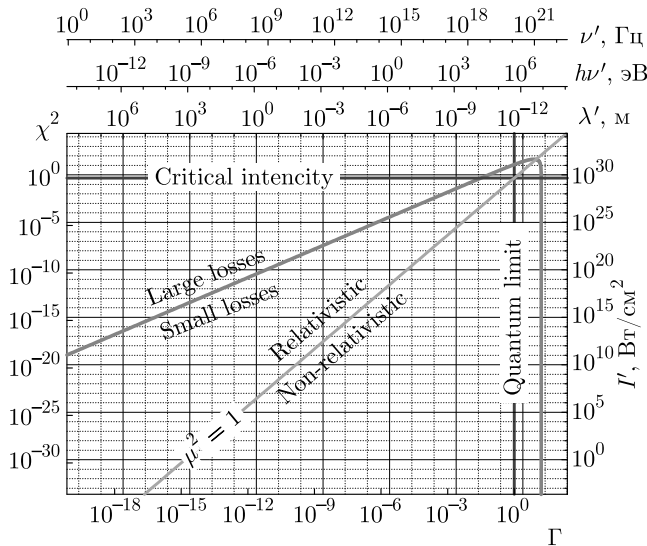


Рис. 2. (В цвете онлайн) Граница (красная линия), разделяющая области малых и больших потерь на излучение, в пространстве переменных χ^2 (левая шкала) и Γ (нижняя шкала) в любой инерциальной системе отсчета и в пространстве переменных I' (правая шкала) и λ' (верхняя шкала) в системе отсчета, в которой электрон покоился до прихода волны. Добавлены шкалы, соответствующие энергии кванта излучения $\hbar\omega' = h\nu'$ и частоте волны ν'

пренебречь различием частот ω' и ω'' . Таким образом, как для нерелятивистской области $\mu^2 \ll 1$, так и для релятивистской области $\mu^2 \gg 1$, имеется качественное согласие между полученными двумя разными способами (сравнением действующих на электрон сил и сравнением излучаемой энергии со средней энергией колебательного движения) результатами, описывающими границу применимости приближения.

На рис. 2 показана граница (красная линия) применимости приближения, предполагающего малое влияние торможения излучением на движение классического электрона в поле монохроматической плоской волны в пространстве переменных χ^2 (левая шкала) и Γ (нижняя шкала) в любой инерциальной системе отсчета. Значениям безразмерных инвариантных параметров χ^2 (левая шкала) и Γ (нижняя шкала) в системе отсчета, в которой электрон покоился до прихода волны, соответствуют интенсивность излучения (правая шкала), вычисляемая по формуле $I' = \chi^2 I^{cr}$, и длина волны (верхняя шкала), вычисляемая по формуле $\lambda' = \lambda_C / \Gamma$. Зеленая линия $\mu^2 = 1$ разделяет области релятивистского и нерелятивистского движения в любой инерциальной системе отсчета, в том числе и в той, в которой электрон покоился до прихода волны.

Горизонтальной синей линией на рис. 2 обозначена критическая интенсивность излучения $I' = I^{cr}$ (46). Вертикальной синей линией на рис. 2 обозначена длина волны излучения $\lambda' = \lambda_C$ (10), которая соответствует энергии кванта излучения $\hbar\omega' = m_e c^2$.

В [5] показано, что сечение рассеяния монохроматической плоской волны произвольной поляризации (линейной, круговой или эллиптической) на классическом электроне в произвольной инерциальной системе отсчета выражается формулами (16) и (18) в [5], учитывающими релятивистские эффекты и наличие дрейфовой скорости электрона в поле монохроматической плоской волны. В системе отсчета, в которой электрон покоился до прихода волны, сечение рассеяния определяется (уравнение (20) в [5]) выражением

$$\frac{\mathcal{P}'}{I'} = \sigma_0 \frac{1 + \mu^2 \left(1 - (\gamma/2) \cos(2\varphi_0 + \delta) - (\gamma/2)^2 \right)}{1 + \mu^2 \left(1 - (\gamma/2) \cos(2\varphi_0 + \delta) \right)}, \quad (52)$$

где $\sigma_0 = (8\pi/3) r_e^2$ — томсоновское сечение. Содержащаяся в (52) полная фаза $\varphi_0 + \delta/2$, т.е. сумма начальной фазы $\delta/2$ и фазы φ_0 , определяет значения полевых величин на переднем фронте волны.

Формулы (16) и (18) в [5] и выражение (52) получены в рамках приближения, предполагающего малое влияние сил радиационного трения на движение электрона в поле монохроматической плоской волны. Как показано в настоящей работе, это приближение применимо внутри области $L(\lambda', I') \ll 1$, которая ограничена на рис. 2 красной линией, и в этой области применимо соотношение (52). При малых значениях $\mu^2 \ll 1$, т.е. в области, расположенной на рис. 2 правее и ниже зеленой линии $\mu^2 = 1$, разделяющей релятивистский и нерелятивистский случаи, как следует из (52), сечение равно томсоновскому: $\mathcal{P}'/I' \approx \sigma_0$. В релятивистском случае $\mu^2 \gg 1$, т.е. в области, расположенной на рис. 2 левее и выше зеленой линии, сечение выражается формулой

$$\frac{\mathcal{P}'}{I'} \approx \sigma_0 \left(1 - \frac{(\gamma/2)^2}{1 - (\gamma/2) \cos(2\varphi_0 + \delta)} \right),$$

в правой части которой не содержится параметр μ^2 , т.е. сечение не зависит от частоты падающей волны и ее интенсивности. В случае круговой поляризации $\gamma = 0$ падающей волны сечение рассеяния равно томсоновскому сечению, $\mathcal{P}'/I' = \sigma_0$, в области применимости приближения, предполагающего малое влияние сил радиационного трения на движение электрона в поле волны.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью нахождения пределов применимости приближения, предполагающего малое влияние сил радиационного трения на движение классического электрона в поле монохроматической плоской волны произвольной поляризации (линейной, круговой или эллиптической), полная энергия, излучаемая ускоренно движущимся в поле волны электроном за время равное периоду, сравнивается со средней энергией колебательного движения электрона. Показано, что отношение излучаемой энергии к средней энергии колебательного движения может быть представлено в виде формулы (40), в правой части которой содержатся как инвариантные величины, так и отношение двух неинвариантных величин κ_1/κ_2 . Показано, что значение неинвариантной величины κ_1/κ_2 в любом возможном случае не сильно отличается от единицы. Полученная в результате пренебрежения неинвариантным коэффициентом κ_1/κ_2 формула (42) демонстрирует зависимость отношения L излучаемой энергии к средней энергии колебательного движения только от двух безразмерных инвариантных параметров $L(\mu^2, \Gamma_{cl})$. Формула (42) преобразована к виду (47), где величина L зависит от двух других безразмерных инвариантных параметров $L(\chi^2, \Gamma)$. Такое представление более удобно для анализа, поскольку в системе отсчета, в которой электрон покоился до прихода волны, один из этих параметров пропорционален частоте падающей волны, $\Gamma \propto \omega'$, а другой — ее интенсивности, $\chi^2 \propto I'$.

В пространстве двух инвариантных безразмерных переменных Γ и χ^2 построена линия уровня $L(\Gamma, \chi^2) = 1$ функции (47), которая интерпретируется как граница применимости приближения, предполагающего малое влияние торможения излучением на движение классического электрона в поле монохроматической плоской волны. Области релятивистского и нерелятивистского движения в пространстве двух переменных Γ и χ^2 разделены линией, описываемой уравнением $\chi^2 = \Gamma^2$. Та часть границы $L(\Gamma, \chi^2) = 1$, которая расположена в релятивистской области $\chi^2 \gg \Gamma^2$, описывается в этой области уравнением $\chi^2 = 3\Gamma/(4\pi\alpha)$. Та часть границы $L(\Gamma, \chi^2) = 1$, которая расположена в нерелятивистской области $\chi^2 \ll \Gamma^2$, описывается в этой области уравнением $\Gamma = 3/(8\pi\alpha) \approx 16$.

Показано, что результаты анализа применимости приближения, предполагающего малое влияние торможения излучением на движение классического электрона в поле монохроматической плоской волны, полученные путем сравнения действующих на

электрон сил, качественно согласуются с результатами анализа применимости приближения, полученными путем сравнения полной энергии, излучаемой ускоренно движущимся в поле волны электроном за время равное периоду, со средней энергией колебательного движения электрона. Для согласования полученных двумя разными способами результатов необходимо учитывать, что система отсчета, в которой электрон в среднем покоится, не совпадает с системой отсчета, в которой электрон покоился до прихода волны, и, следовательно, частота и интенсивность падающей волны в этих системах отсчета имеют разные значения. В нерелятивистском случае этим различием можно пренебречь, а в области релятивистского движения эти различия значительны.

Полученные в настоящей работе результаты применимы к наиболее общей постановке модельной задачи о взаимодействии монохроматической плоской волны с классическим точечным электроном, движущимся под действием поля волны как с нерелятивистской, так и с релятивистской скоростью. Общая постановка задачи включает в себя случаи любой поляризации монохроматической плоской волны: линейной, круговой или эллиптической. Кроме того, полученные результаты, выражаемые в общем случае через безразмерные инвариантные параметры, применимы к анализу задачи в произвольной инерциальной системе отсчета, в том числе и в системе отсчета, в которой электрон покоился до прихода волны. Выполненный в настоящей работе анализ применимости рассматриваемого приближения относится к любым величинам, вычисляемым в рамках модельной задачи о взаимодействии монохроматической плоской волны с классическим электроном, в том числе к результатам вычисления сечения рассеяния, полученным в работе [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теория поля*, Физматлит, Москва (2003).
2. В. Л. Гинзбург, УФН **98**, 569 (1969).
3. Н. П. Клепиков, УФН **146**, 317 (1985).
4. С. В. Буланов, Т. Ж. Есиркепов, Дж. Кога, Т. Таджима, *Физика плазмы* **30**, 221 (2004).
5. А. В. Пересторонин, *Письма в ЖЭТФ* **105**, 367 (2017).
6. А. В. Пересторонин, *Препринт ФИАН №11* (2016).

7. С. Н. Андреев, В. П. Макаров, А. А. Рухадзе, КЭ **39**, 68 (2009).
8. E. S. Sarachik and G. T. Schappert, Phys. Rev. D **1**, 2738 (1970).
9. В. И. Ритус, Труды ФИАН **111**, 5 (1979).
10. W. Heisenberg and H. Euler, Z. Phys. **98**, 714 (1936).
11. В. С. Попов, В. Д. Мур, Н. Б. Нарожный, С. В. Попруженко, ЖЭТФ **149**, 623 (2016).
12. Н. Б. Нарожный, С. С. Буланов, В. Д. Мур, В. С. Попов, Письма в ЖЭТФ **80**, 434 (2004).
13. Б. М. Болотовский, А. В. Серов, УФН **164**, 545 (1994).
14. Б. М. Болотовский, А. В. Серов, УФН **119**, 667 (2003).

ВЛИЯНИЕ КОРОНАЛЬНОГО ВЫБРОСА МАССЫ НА УСКОРЕНИЕ СОЛНЕЧНЫХ КОСМИЧЕСКИХ ЛУЧЕЙ УДАРНОЙ ВОЛНОЙ В НИЖНЕЙ КОРОНЕ СОЛНЦА

С. Н. Танеев*, Л. Т. Ксенофонтов, Е. Г. Бережко

Институт космических исследований и астрономии им. Ю. Г. Шафера
Сибирского отделения Российской академии наук (ИКФИА СО РАН)
677027, Якутск, Россия

Поступила в редакцию 23 апреля 2021 г.,
после переработки 12 июля 2021 г.
Принята к публикации 16 июля 2021 г.

На основе теории диффузионного ускорения заряженных частиц проведены теоретические исследования численными методами спектров протонов, произведенных ударной волной, образованной корональным выбросом массы со скоростью 1000 км/с, в нижней короне Солнца с известными параметрами солнечной плазмы. Показано, что протоны с энергиями $\gtrsim 10^3$ МэВ могут быть получены на расстояниях до $3\text{--}5R_{\odot}$ (R_{\odot} — радиус Солнца) в течение 700–1300 с.

DOI: 10.31857/S0044451022010023

1. ВВЕДЕНИЕ

Развитие теории диффузионного ускорения (см., например, пионерские работы Крымского [1], в которой автор назвал эту теорию регулярным механизмом ускорения, и Аксфорда и др. [2]; монографию Бережко и др. [3] и обзор Бережко и Крымского [4], а также ссылки в них) применительно к явлениям во внутренней гелиосфере (области, ограниченной орбитой Земли) необходимо для детального понимания процессов формирования спектров энергичных ионов на фронтах ударных волн.

Обоснование предмета исследований генерации солнечных космических лучей (СКЛ) ударной волной в нижней короне Солнца приведено во введении работы Бережко и Танеева [5]; см. также обзор Мирошниченко [6], работу Ли [7] и ссылки там.

В статье Петухова и др. [8] впервые рассмотрено ускорение СКЛ с учетом влияния коронального выброса массы (КВМ) на Солнце. В англоязычной литературе для обозначения КВМ используют аббревиатуру СМЕ (coronal mass ejection), которую мы будем использовать далее. В работе [8] рассматривался вариант линейной (несамосогласованной) те-

рии, в которой ускоряемые частицы не генерируют альфвеновские волны и тем самым имеют заданные коэффициенты диффузии.

Целью настоящей работы является теоретическое исследование численными методами квазилинейного (самосогласованного) варианта теории ускорения СКЛ ударной волной, в которой коэффициент диффузии частиц определяется степенью генерации ими альфвеновских волн, в нижней солнечной короне с известными параметрами плазмы и с учетом влияния на процесс ускорения частиц СМЕ.

2. МОДЕЛЬ

Вначале отметим, что линейная (несамосогласованная) теория ускорения СКЛ ударной волной до релятивистских энергий в нижней короне Солнца была разработана ранее в работе [9] и является первым примером применения теории диффузионного ускорения заряженных частиц с учетом конечности размеров ударной волны (в сферическом приближении), адиабатического замедления ускоренных частиц в расширяющемся потоке солнечного ветра, а также известных параметров плазмы солнечной короны, для понимания и детального объяснения явления генерации СКЛ ударными волнами, бегущими от основания нижней короны Солнца в межпла-

* E-mail: taneev@ikfia.ysn.ru

нетное пространство. В дальнейшем учет самосогласованной генерации альфвеновских волн ускоряемыми частицами привел к созданию квазилинейной (самосогласованной) теории диффузионного ускорения СКЛ на фронте корональной ударной волны [5].

Используемая в данной работе модель [5] была применена для изучения ускорения СКЛ в событиях 29 сентября 1989 г. (GLE42) [5], 28 октября 2003 г. (GLE65) [10] и 22 ноября 1977 г. (GLE30) [11], а также в работе [12]. События с релятивистскими СКЛ принято называть GLE (ground level enhancement) с присвоением порядкового номера.

С незначительными модификациями модель [5] использовалась в исследованиях ускорения частиц межпланетными ударными волнами [13, 14] и околоземной ударной волной [15].

Так как постановка задачи подробно изложена в работе [5], здесь мы остановимся только на основных ее элементах с добавлением учета влияния СМЕ на процесс ускорения частиц.

Как и в предшествующих работах [5, 9–15], мы рассматриваем только квазипараллельные ударные волны, на которых наиболее эффективно процесс ускорения частиц протекает на лобовом участке сферического ударного фронта, имеющего наибольшую скорость V_S , а силовые линии магнитного поля \mathbf{B} составляют небольшой угол ψ с нормалью к ударному фронту \mathbf{n} ($\psi \lesssim 45^\circ$).

Поскольку полуширина характерного поперечного размера L_\perp лобового участка (т. е. области ускорения) достаточно велика ($L_\perp \sim R_S$), а быстрые частицы в сильной степени замагничены ($\kappa_\parallel \gg \kappa_\perp$ [16], здесь κ_\parallel (κ_\perp) — коэффициент продольной (поперечной) по отношению к магнитному полю \mathbf{B} диффузии κ частиц), приближение сферической симметрии в нашем случае означает, что все физические величины являются функциями только одной пространственной переменной — гелиоцентрического расстояния r . В этом случае уравнение переноса для функции распределения частиц $f(r, p, t)$, впервые выведенное Крымским [17], в области $r > R_S$ имеет вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\kappa_\parallel r^2 \frac{\partial f}{\partial r} \right) - w' \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{p}{3r^2} \frac{\partial(w'r^2)}{\partial r} \frac{\partial f}{\partial p} - \frac{f}{\tau_\perp}, \quad (1)$$

где p — импульс частиц, t — время, $w' = w + c_c$ — скорость рассеивающих центров, w — скорость среды (плазмы), c_c — скорость рассеивающих центров относительно среды.

Предпоследний член в правой части уравнения (1) описывает адиабатическое замедление частиц в расширяющемся потоке, которое является одним из факторов, ограничивающих спектр ускоренных частиц со стороны больших энергий.

Последний член в уравнении (1) описывает выход частиц из области ускорения за счет поперечной диффузии с характерным временем $\tau_\perp = L_\perp^2 / \kappa_\perp$. Реальные значения коэффициента диффузии κ_\perp таковы, что член f/τ_\perp мало сказывается на процессе ускорения частиц. Как и раньше [5, 9–14], нами принято $L_\perp = 0.6R_S$, что соответствует величине $\Omega_S = 1.26$ ср.

Заметим, что угол Ω_S влияет только на полное количество произведенных ударной волной СКЛ (которое прямо пропорционально Ω_S) и совершенно не влияет на их распределение внутри конуса с раствором Ω_S .

Как и в предшествующих своих работах [5, 9–15], мы не учитываем модификацию ударной волны обратным воздействием ускоренных частиц в силу того, что их давление значительно меньше динамического давления среды на ударный фронт $P_m = \rho_1 V_S^2$.

Ударный фронт трактуется нами как разрыв, на котором скорость среды относительно ударного фронта $u = V_S - w$ испытывает скачок от значения u_1 в точке $r = R_S + 0$ до

$$u_2 = u_1 / \sigma \quad (2)$$

в точке $r = R_S - 0$. Здесь

$$\sigma = \frac{4}{1 + 3/M_1^2} \quad (3)$$

— степень сжатия вещества на ударном фронте, $M = u/c_s$ — число Маха, $c_s = \sqrt{\gamma_g k_B T / m}$ — скорость звука, T — температура, k_B — постоянная Больцмана, m — масса протона; для показателя политропы плазмы принято значение $\gamma_g = 5/3$; индексом 1 (2) помечаются величины, соответствующие точке непосредственно перед (за) ударным фронтом.

Функция распределения на ударном фронте, расположенном в точке $r = R_S$, удовлетворяет условию

$$\frac{u'_1 - u_2}{3} p \frac{\partial f}{\partial p} = \left(\kappa \frac{\partial f}{\partial r} \right)_1 - \left(\kappa \frac{\partial f}{\partial r} \right)_2 + Q_0, \quad (4)$$

где $u' = u - c_c$ — скорость рассеивающих центров относительно ударного фронта,

$$Q_0 = u_1 \frac{N_{inj}}{4\pi p_{inj}^2} \delta(p - p_{inj}) \quad (5)$$

— сосредоточенный на ударном фронте источник, обеспечивающий инжекцию в режим ускорения некоторой доли $\eta = N_{inj}/N_{g1}$ от концентрации частиц среды $N_{g1} = N_g(r = R_S + 0)$, натекающей на ударный фронт. Плотность среды ρ и концентрация протонов N_g связаны соотношением $\rho = mN_g$, где m — масса протона.

Ввиду отсутствия разработанной теории механизма инжекции (или, более точно, теории ударного перехода в сильной ударной волне) безразмерный параметр η , который принято называть темпом инжекции, является свободным в используемой нами модели. В расчетах нами принята величина $\eta = 3 \cdot 10^{-3}$.

Отметим, что ускорение частиц в каждый момент времени по площади ударной волны может быть неоднородным: на ней могут присутствовать наряду с квазипараллельными квазиперпендикулярные участки. Величина η считается нами средней по площади ударной волны.

Выбор величины импульса инжектируемых частиц p_{inj} , который по своему смыслу разделяет в едином спектре медленные (тепловые) и быстрые (ускоренные) частицы, является до некоторой степени условным. По сути дела, он лимитируется лишь условием применимости для всей рассматриваемой области $p \geq p_{inj}$ диффузионного приближения, основанного на уравнении (1). Поэтому мы принимаем, как обычно, $p_{inj} = \lambda mc_{s2}$, где $\lambda > 1$ (см., например, [18]), а

$$c_{s2} = \frac{u_1 \sqrt{\gamma_g(\sigma - 1) + \sigma/M_1^2}}{\sigma}$$

— скорость звука за фронтом ударной волны. Как и в предшествующих исследованиях [5, 9–15], мы использовали значение $\lambda = 4$.

В своих расчетах мы учитываем изменение импульса инжекции частиц p_{inj} в процесс ускорения с изменением расстояния r от Солнца вследствие изменения параметров солнечной короны и считаем, что темп инжекции частиц η при каждом новом значении p_{inj} не изменяется: $\eta(r, p_{inj}) = \text{const}$.

Поскольку ударный фронт является единственным источником, где осуществляется инжекция частиц в режим ускорения, задачу необходимо решать при начальном и граничном условиях:

$$f(r, p, t_0) = 0, \quad f(r = \infty, p, t) = 0, \quad (6)$$

которые означают отсутствие фоновых частиц рассматриваемого диапазона энергий в солнечном ветре.

Коэффициент диффузии κ_{\parallel} частиц, входящий в уравнение (1), определяется выражением [19]

$$\kappa_{\parallel} = \frac{v^2 B^2}{32\pi^2 \omega_B E_w (k = \rho_B^{-1})}, \quad (7)$$

в котором v — скорость частиц, $\rho_B = p/(Am\omega_B)$ — гирорадиус, $\omega_B = ZeB/Amc$ — гирочастота, e — элементарный заряд, Z — зарядовое число, A — массовое число, c — скорость света, $E_w(k) = d(\delta B^2/8\pi)/d \ln k$ — дифференциальная плотность магнитной энергии альфвеновских волн. Частицы рассеиваются за счет взаимодействия только с теми волнами, волновое число k которых равно обратному гирорадиусу ρ_B частиц. Коэффициенты диффузии частиц κ_{\parallel} и κ_{\perp} связаны между собой соотношением: $\kappa_{\parallel}\kappa_{\perp} = \rho_B^2 v^2/3$ [20].

Фоновый спектр волн $E_{w0}(k, r)$ модифицируется за счет генерации альфвеновских волн ускоренными частицами. С учетом этого уравнение переноса альфвеновской турбулентности в области перед ударным фронтом ($r > R_S$) имеет вид

$$\frac{\partial E_w^{\pm}}{\partial t} + u_1^{\pm} \frac{\partial E_w^{\pm}}{\partial x} = \pm \Gamma E_w^{\pm}, \quad (8)$$

где

$$\Gamma(k) = \frac{32\pi^3 c_A}{kc^2 v^2} \sum_s \frac{(Ze)^2}{Am} \kappa_{\parallel} (\rho_B = k^{-1}) \times \int_{p_{min}}^{\infty} dp p^2 v \left(1 - \frac{m^2 \omega_B^2}{k^2 p^2}\right) \frac{\partial f}{\partial x} \quad (9)$$

— инкремент раскачки (декремент затухания) волн ускоренными частицами [21], $x = R_S - r$, $p_{min} = \max(p_{inj}, m\omega_B/k)$, « s » — сорт иона (для упрощения записи индекс сорта иона у соответствующих величин опущен), плотности энергии E_w^+ и E_w^- отвечают волнам, бегущим в среде в направлении от Солнца (+) и к Солнцу (−) соответственно,

$$E_w = E_w^+ + E_w^-, \quad u_1^{\pm} = V_S - w \mp c_A.$$

Поскольку рассеяние СКЛ осуществляется посредством их взаимодействия с альфвеновскими волнами, распространяющимися в противоположных направлениях вдоль силовых линий регулярно магнитного поля \mathbf{B} , скорость рассеивающих центров в области перед ударным фронтом ($r > R_S$) определяется выражением

$$c_c = c_A \frac{E_w^+ - E_w^-}{E_w}, \quad (10)$$

где

$$c_A = B/\sqrt{4\pi\rho} \quad (11)$$

— альфвеновская скорость. В области за фронтом ($r < R_S$) распространение альфвеновских волн в значительной степени изотропизуется, поэтому $c_c = 0$. Важно отметить, что скорость рассеивателей $c_c(k)$ является функцией волнового числа k , а следовательно, она является функцией импульса p частиц с учетом того, что частицы взаимодействуют (рассеиваются) с волнами, волновое число которых $k = \rho_B^{-1} \propto p$.

Эффективность ускорения ионов высоких энергий на фронте эволюционирующей ударной волны испытывает закономерные изменения во времени. Качественно эти закономерности могут быть установлены на основе выражения для функции распределения $f(r, p, t)$ ускоренных частиц на ударном фронте, которое в случае немодифицированной ударной волны в области импульсов $p_{inj} \leq p < p_{max}$ можно представить в виде (см., например, [3, 4])

$$f(R_S, p, t) = \frac{q\eta N_g}{4\pi p_{inj}^3} \left(\frac{p}{p_{inj}} \right)^{-q}, \quad (12)$$

где показатель спектра определяется выражением

$$q = \frac{3\sigma_{ef}}{\sigma_{ef} - 1}, \quad (13)$$

а

$$\sigma_{ef} = \frac{u'_1}{u_2} = \sigma \left(1 - \frac{c_{c1}}{u_1} \right) \quad (14)$$

— эффективная степень сжатия на ударном фронте. Чем больше σ_{ef} , тем меньше q (жестче спектр f). По достижении предельного (максимального) импульса p_{max} в области $p > p_{max}$ спектр сильно укручается и оканчивается квазиэкспоненциальным хвостом.

В случае, когда в области перед ударным фронтом ($r = R_S + 0$) преобладают волны, бегущие в направлении от Солнца ($c_c = c_A$), получаем

$$\sigma_{ef} = \sigma \left(1 - \frac{1}{M_A} \right), \quad (15)$$

где

$$M_A = \frac{u_1}{c_c} = \frac{u_1}{c_A} \quad (16)$$

— альфвеновское число Маха. Условие $E_w(\nu) \approx E_w^+(\nu)$ выполняется для большей части спектра альфвеновских волн, резонансно взаимодействующих с ускоренными частицами за счет преобладающего вклада волн, раскачиваемых ими.

В предшествующих исследованиях [5, 9–15] было использовано предположение о том, что среда в области за ударным фронтом ($r < R_S$) возмущена значительно сильнее, чем перед фронтом ($r > R_S$), что

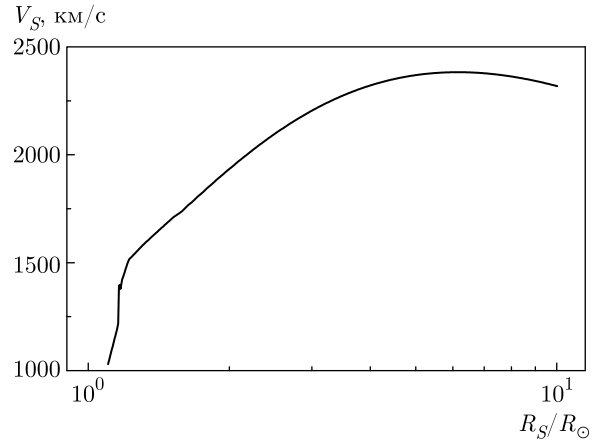


Рис. 1. Скорость V_S ударной волны в зависимости от ее положения R_S/R_\odot относительно Солнца

обеспечивает соотношение $\kappa_2 \ll \kappa_1$. Это позволяет пренебречь вторым членом в правой части уравнения (4), в силу чего решение задачи перестает зависеть от каких-либо особенностей области $r < R_S$. В настоящей работе нами учитываются все члены в уравнении (4).

Мы взяли начальный радиус СМЕ $R_{CME}(t_0)$ равным радиусу Солнца R_\odot , величину его скорости V_{CME} положили равной 1000 км/с и приняли ее постоянной при удалении от Солнца: $V_{CME}(r) = \text{const}$.

Следуя работе [18], начальный радиус ударной волны мы взяли равным

$$R_S(t_0) = 1.1 R_{CME}(t_0), \quad (17)$$

что, с нашей точки зрения, вполне приемлемо для нижней солнечной короны, если анализировать результаты работы [22].

Из движения СМЕ как поршня в среде с заданной плотностью и скоростью плазмы, которые описаны в следующем разделе, численным решением газодинамических уравнений были вычислены радиус $R_S(t)$ и скорость $V_S(t)$ ударной волны, как это было сделано в работе [8].

На рис. 1 приведена скорость V_S ударной волны в зависимости от ее положения R_S/R_\odot относительно Солнца, а на рис. 2 — изменение расстояния $(R_S - R_{CME})/R_\odot$ между ударной волной и СМЕ с ростом R_S .

Скорость солнечного ветра w за фронтом ударной волны ($R_{CME} \leq r \leq R_S$) в настоящей работе аппроксимирована выражением

$$w(r) = V_{CME} + \frac{r - R_{CME}}{R_S - R_{CME}} (w_2 - V_{CME}), \quad (18)$$

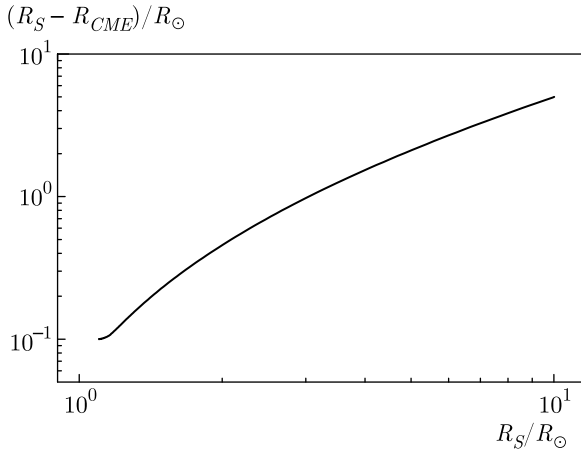


Рис. 2. Изменение расстояния между ударной волной и CME с ростом R_S

где

$$w_2 = V_S - u_2. \quad (19)$$

Применимость такой линейной аппроксимации подтверждается результатами полного численного расчета газодинамических уравнений за фронтом ударной волны.

Дивергенцию скорости солнечного ветра w за фронтом ударной волны ($R_{CME} \leq r \leq R_S$) мы приняли в виде

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial(w r^2)}{\partial r} = \frac{2w}{r} + \frac{w_2 - V_{CME}}{R_S - R_{CME}}. \quad (20)$$

В нашем случае $w_2 \geq V_{CME}$ и, соответственно, $\text{div } \mathbf{w} > 0$, т. е. область за ударным фронтом замедляет ускорение частиц.

Коэффициент диффузии частиц $\kappa_2(p, r)$ за фронтом ударной волны ($R_{CME} \leq r \leq R_S$) нами взят независимым от r ($\kappa_2(r) = \text{const}$), а также (учитывая усиление напряженности магнитного поля $B_2 = B_1 \sigma$ за ударным фронтом) нами приняты три варианта его связи с точкой $r = R_S + 0$ из области $r \geq R_S$:

1) $\kappa_{2(a)} = \kappa_{B1}/\sigma$, где

$$\kappa_B = \rho_B v / 3 \quad (21)$$

— бомовский коэффициент диффузии;

2) $\kappa_{2(b)} = \kappa_{\parallel 1}/\sigma$;

3) $\kappa_{2(c)} = 0$, что соответствует нашим предыдущим исследованиям [5, 9–15], так как выпадает из расчетов второй член в правой части уравнения (4).

Расчеты с $\kappa_{2(a)}$ и $\kappa_{2(b)}$ ниже сравниваются между собой на предмет различия полученных результатов, а расчеты с $\kappa_{2(a)}$ и $\kappa_{2(c)}$ — на предмет сходства полученных результатов.

Уравнение переноса (1) для функции распределения частиц $f(r, p, t)$ в области за ударным фронтом ($R_{CME} < r < R_S$) после исключения из него последнего члена решается при граничных условиях на поршне [18]

$$\left. \frac{\partial f}{\partial r} \right|_{r=R_{CME}-0}^{r=R_{CME}+0} = 0 \quad (22)$$

и ударном фронте

$$f_2(r = R_S - 0) = f_1(r = R_S + 0). \quad (23)$$

Сформулированная задача (1) – (23) решается численно. Алгоритм численного решения и применяемые численные методы в области перед ударным фронтом ($r \geq R_S$) кратко изложены в работе [15]. Для расчета области за ударным фронтом ($r \leq R_S$) нами была адаптирована численная схема из работы [23].

3. ПАРАМЕТРЫ СОЛНЕЧНОЙ КОРОНЫ

Спектр фоновых альфвеновских волн $E_{w0}(k, r)$ может быть определен исходя из современного представления о том, что поток энергии альфвеновских волн в основании короны $F_w = W(3w + 2c_c)$ является основным источником энергии солнечного ветра. Здесь $W = \int E_{w0}(\nu) d\nu$ — суммарная по спектру волн плотность магнитной энергии,

$$E_{w0}(\nu) = \nu^{-1} E_{w0}(k) \quad (24)$$

— спектральная плотность магнитной энергии альфвеновских волн, где частота ν и волновое число k связаны соотношением $\nu = k(w \pm c_A)/(2\pi)$, знаки « \pm » в этом выражении отвечают волнам $E_{w0}^{\pm}(\nu)$, распространяющимся от Солнца (+) и к Солнцу (–).

Следуя [24], мы предполагаем, что спектр волн в основании короны имеет вид

$$E_{w0}(\nu) \propto \nu^{-1} \quad \text{при} \quad 10^{-3} < \nu < 5 \cdot 10^{-2} \text{ Гц}. \quad (25)$$

В области высоких частот, $\nu > 5 \cdot 10^{-2}$ Гц, спектр ожидается более мягким [25]. Мы предполагаем, что в этом инерциальном частотном диапазоне он имеет вид такой же, как в солнечном ветре [26, 27]:

$$E_{w0}(\nu) \propto \nu^{-5/3}. \quad (26)$$

Принимая типичное значение потока энергии $F_w \approx 10^6$ эрг/(см²·с) [24], скорости плазмы $w = 0$ и скорости $c_c = 200$ км/с в основании короны, имеем $W = 2.5 \cdot 10^{-2}$ эрг/см³ и

$$E_{w0}(r_0, \nu_0) = 1.3 \cdot 10^9 \text{ Гц}^2/\text{Гц}, \quad (27)$$

где $r_0 = 1.1 R_{\odot}$, $\nu_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ Гц.

Эта энергия делится между противоположно распространяющимися волнами в соответствии с соотношениями

$$E_{w0}^+ = 0.7E_{w0}, \quad E_{w0}^- = 0.3E_{w0}. \quad (28)$$

Согласно спутниковым измерениям у орбиты Земли [26, 27]

$$E_{w0}(r = 1 \text{ а. е.}, \nu_0) = 10^{-2} \text{ Гс}^2/\text{Гц}, \quad (29)$$

где а. е. — астрономическая единица.

Принимая степенную зависимость плотности энергии волн от гелиоцентрического расстояния, $E_{w0}(\nu, r) \propto r^{-\delta}$, имеем $\delta = 5$. В итоге спектральное и пространственное распределение альфвеновских волн в области частот $\nu > 5 \cdot 10^{-2}$ Гц может быть представлено в виде

$$E_{w0}(k, r) = E_0 \left(\frac{k}{k_0}\right)^{-\beta} \left(\frac{r}{r_0}\right)^{-\delta}, \quad (30)$$

где $\beta = 2/3$, $E_0 = 6.5 \cdot 10^{-3}$ эрг/см³, $k_0 = 2.4 \cdot 10^5$ см⁻¹.

Роль рассеивателей для протонов с энергиями $\lesssim 10^4$ МэВ выполняют волны с частотами $\nu \gtrsim 5 \cdot 10^{-2}$ Гц. Протоны с энергиями $> 10^4$ МэВ взаимодействуют с волнами, у которых частота $\nu < 5 \cdot 10^{-2}$ Гц. Далее мы принимаем зависимость спектра фоновой альфвеновской турбулентности $E_{w0}(\nu)$ от частоты ν согласно (26) в области частот $\nu \lesssim \nu_{inj}$, где ν_{inj} — частота, резонансная с протонами, имеющими импульс p_{inj} . В наших расчетах $\nu_{inj} = 4.1 \cdot 10^2$ Гц.

На рис. 3 представлен фоновый спектр альфвеновских волн $E_{w0}(\nu)$ в зависимости от частоты ν на расстоянии $R_S = 1.1 R_\odot$ от Солнца. Вертикальной штриховой линией выделена частота $\nu_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ Гц. Горизонтальной штриховой линией приведена амплитуда волн $E_{w0} = 1.3 \cdot 10^9$ Гс²/Гц. После частоты $\nu \approx 2 \cdot 10^3$ Гц спектр волн имеет вид $E_{w0}(\nu) \propto \nu^{-3}$, что связано с учетом нами всегда затухания волн на тепловых протонах [5, 13, 14], которое никак не сказывается на процессе ускорения частиц и необходимо, если приходится сравнивать вычисленный спектр волн E_w (8) с измеренным экспериментальным [13, 14].

Для радиального распределения концентрации протонов в низкоширотной короне нами используются результаты полуэмпирической модели [28]:

$$N_g(r) = N_{g0} \left[a_1 e^{a_2 z} z^2 \times (1 + a_3 z + a_4 z^2 + a_5 z^3) \right], \quad (31)$$

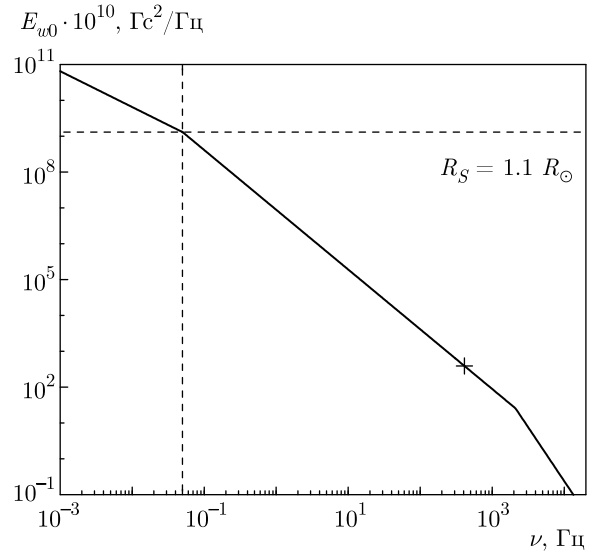


Рис. 3. Фоновый спектр альфвеновских волн $E_{w0}(\nu)$ в зависимости от частоты ν на расстоянии $R_S = 1.1 R_\odot$ от Солнца. Вертикальной штриховой линией выделена частота $\nu_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ Гц. Горизонтальной штриховой линией приведена амплитуда волн $E_{w0} = 1.3 \cdot 10^9$ Гс²/Гц. Крестиком на спектре $E_{w0}(\nu)$ отмечена частота $\nu_{inj} = 4.1 \cdot 10^2$ Гц. Подробнее см. текст

где $N_{g0} = N_g(r_0) = 10^8$ см⁻³, $a_1 = 3.2565 \cdot 10^{-3}$, $a_2 = 3.6728$, $a_3 = 4.8947$, $a_4 = 7.6123$, $a_5 = 5.9868$, $z = r_0/r$. При этом для простоты всеми сортами ионов, кроме протонов, мы пренебрегаем.

Скорость среды (плазмы) w определяется из условия непрерывности потока вещества:

$$w(r) = w_0 \frac{N_g(r)}{N_{g0}} \left(\frac{r}{r_0}\right)^2, \quad (32)$$

где $N_g(r) = \rho(r)/m$ — концентрация протонов, $w_0 = w(r_0) = 1$ км/с.

Напряженность магнитного поля принимается в виде

$$B(r) = B_0(r_0/r)^2, \quad (33)$$

где $B_0 = 2.3$ Гс [29].

Температура солнечной короны принята равной $T = 2 \cdot 10^6$ К [30].

Помимо протонов мы принимаем во внимание также ускорение α -частиц, предполагая, что содержание ядер гелия в корональной плазме составляет 10% от содержания водорода.

4. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ СОГЛАСНО ЛИНЕЙНОЙ МОДЕЛИ

Фактором, определяющим эффективность ускорения, является количество вовлекаемых в ускорение частиц на данной стадии эволюции ударной волны $R_S(t)$. Этот фактор непосредственно определяет величину (амплитуду) суммарного спектра ускоренных частиц:

$$N(\varepsilon, t) = \frac{4\pi p^2}{v} \int f(r, p, t) dV, \quad (34)$$

где

$$\varepsilon = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} - m c^2.$$

Здесь интегрирование ведется по всему объему, занятому частицами.

Суммарный спектр $N(\varepsilon)$ (34) можно приближенно представить в виде

$$N(\varepsilon) \propto N'(\varepsilon) \exp \left[- \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{max}} \right)^\alpha \right], \quad (35)$$

где

$$N'(\varepsilon) \propto \varepsilon^{-\gamma} \quad (36)$$

— степенной участок спектра $N(\varepsilon)$ (34) с показателем γ . Значение параметра α затруднительно предсказать аналитически по причине значительного изменения показателя q (13) в области ускорения.

Максимальная энергия ε_{max} в (35) определяется из соотношения

$$\frac{N(\varepsilon_{inj})}{N(\varepsilon_{max})} \left(\frac{\varepsilon_{max}}{\varepsilon_{inj}} \right)^{-\gamma} = e, \quad (37)$$

где e — основание натурального логарифма. Далее предельно большими (предельными) энергиями частиц мы считаем энергии $\varepsilon \gtrsim \varepsilon_{max}$.

В соответствии с приведенными выше моделью и параметрами было сделано три расчета согласно линейной (несамосогласованной) теории для трех вариантов коэффициента диффузии частиц κ_2 за фронтом ударной волны: $\kappa_{2(a)}$, $\kappa_{2(b)}$ и $\kappa_{2(c)}$.

Все расчеты нами были сделаны до $10R_\odot$. На расстояниях от $5R_\odot$ до $10R_\odot$ процесс ускорения частиц протекал в квазистационарном режиме: в спектрах $N(\varepsilon)$ не происходило видимых изменений. Мы выбрали $5R_\odot$ как окончательную точку в расчетах для последующего анализа.

На рис. 4 представлен суммарный спектр $N(\varepsilon)$ протонов, ускоренных в солнечной короне, как функция кинетической энергии ε согласно линейной (несамосогласованной) теории. Спектры $N(\varepsilon)$ приведены для трех значений радиуса ударной волны: $R_S = 1.102, 1.178, 5.022R_\odot$ (отмечены цифрами

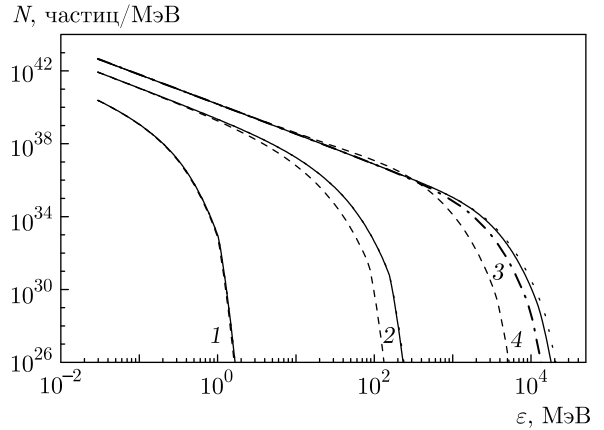


Рис. 4. Суммарный спектр $N(\varepsilon)$ протонов, ускоренных в солнечной короне, как функция кинетической энергии ε согласно линейной (несамосогласованной) теории. Спектры приведены для $R_S = 1.102, 1.178, 5.022R_\odot$ (отмечены 1, 2, 4). Сплошные кривые — расчет с $\kappa_{2(a)}$, штриховые кривые — расчет с $\kappa_{2(b)}$, пунктирные кривые — расчет с $\kappa_{2(c)}$. Штрихпунктирная кривая для $2.989R_\odot$ (отмечена цифрой 3) взята из расчета с $\kappa_{2(c)}$

1, 2 и 4). Сплошными кривыми на рис. 4 приведен расчет с $\kappa_{2(a)}$ (первый расчет). Штриховые кривые на рис. 4 соответствуют расчету с $\kappa_{2(b)}$ (второй расчет). Пунктирные кривые на рис. 4 представляют расчет с $\kappa_{2(c)}$ (третий расчет). Штрихпунктирная кривая на рис. 4 для $2.989R_\odot$ (отмечена цифрой 3) взята из третьего расчета.

Сравнение первого расчета со вторым показывает, что с увеличением коэффициента диффузии частиц κ_2 ($\kappa_{2(b)} \gg \kappa_{2(a)}$) за фронтом ударной волны значительно возрастает вес второго члена в правой части уравнения (4). Это существенным образом сказывается на темпе ускорения частиц с удалением от Солнца: во втором расчете он уменьшается с ростом R_S заметно быстрее (см. рис. 4). На $5R_\odot$ максимальная энергия $\varepsilon_{max} = 1.6 \cdot 10^3$ МэВ в первом расчете в 3 раза больше, чем во втором, в котором $\varepsilon_{max} = 5.1 \cdot 10^2$ МэВ.

При сравнении первого расчета ($\kappa_2 = \kappa_{2(a)}$) с третьим ($\kappa_2 = \kappa_{2(c)} = 0$) мы видим, что сплошные и пунктирные кривые на рис. 4 несущественно различаются между собой и то только в области предельных энергий на $5R_\odot$. Небольшое расхождение говорит о том, что бомовский коэффициент диффузии κ_B (21) лишь незначительно увеличивает вес второго члена в правой части уравнения (4) по сравнению со случаем его нулевого значения. Максимальная энергия ε_{max} на $5R_\odot$ в третьем расчете равна $1.7 \cdot 10^3$ МэВ.

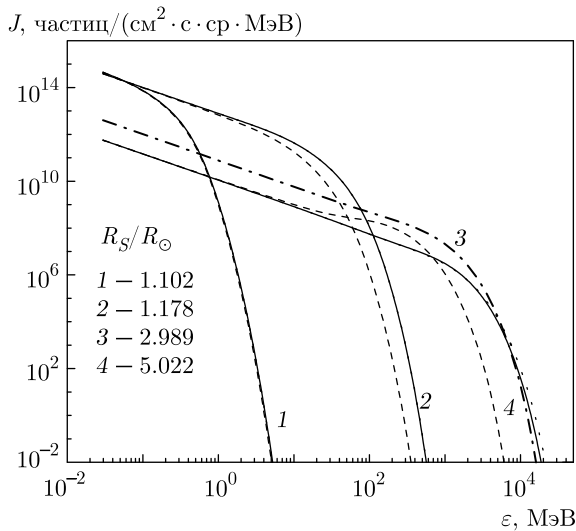


Рис. 5. Интенсивность $J(\varepsilon)$ протонов, ускоренных в солнечной короне, на фронте ударной волны как функция кинетической энергии ε согласно линейной (несамосогласованной) теории. Обозначения см. в подписи к рис. 4

Показатели степенных участков спектров на $5R_{\odot}$ в расчетах 1–3 одинаковы: $\gamma = 1.6$.

Кроме суммарного спектра $N(\varepsilon)$ СКЛ важно также посмотреть на их текущий спектр $J(\varepsilon) = p^2 f(r = R_S, p, t)$ на ударном фронте.

На рис. 5 приведена интенсивность $J(\varepsilon)$ протонов, ускоренных в солнечной короне, на фронте ударной волны как функция кинетической энергии ε согласно линейной (несамосогласованной) теории. Обозначения кривых на рис. 5 соответствуют обозначениям на рис. 4.

Из рис. 5 видно, что во втором расчете (штриховые кривые) с удалением ударной волны от Солнца темп ускорения частиц уменьшается заметно быстрее, чем в первом (сплошные кривые) и третьем (пунктирные и штрихпунктирная кривые). Предельные энергии протонов в области квазиэкспоненциального хвоста в этом расчете с увеличением R_S существенно отстают в своем росте от предельных энергий в двух других расчетах, начиная с $1.178R_{\odot}$ (см. рис. 5).

Еще это выражается в том, что на $5R_{\odot}$ во втором расчете степенной участок $J(\varepsilon)$ с ростом энергии ε переходит в более заметный «бамп» по сравнению с «бампами» в первом и третьем расчетах, который соответствует частицам, произведенным на более ранних стадиях эволюции ударной волны и ускорение которых прекратилось раньше, чем в двух других расчетах [5].

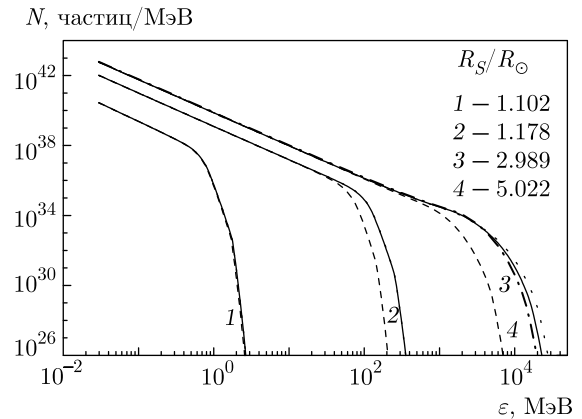


Рис. 6. Суммарный спектр $N(\varepsilon)$ протонов, ускоренных в солнечной короне, как функция кинетической энергии ε согласно квазилинейной (самосогласованной) теории. Обозначения см. в подписи к рис. 4

5. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ СОГЛАСНО КВАЗИЛИНЕЙНОЙ МОДЕЛИ

В соответствии с приведенными выше моделью и параметрами было сделано три расчета согласно квазилинейной (самосогласованной) теории для трех вариантов коэффициента диффузии частиц κ_2 за фронтом ударной волны: $\kappa_{2(a)}$, $\kappa_{2(b)}$ и $\kappa_{2(c)}$.

На рис. 6 представлен суммарный спектр $N(\varepsilon)$ протонов, ускоренных в солнечной короне, как функция кинетической энергии ε согласно квазилинейной (самосогласованной) теории. Спектры $N(\varepsilon)$ приведены для трех значений радиуса ударной волны: $R_S = 1.102, 1.178, 5.022R_{\odot}$ (отмечены цифрами 1, 2 и 4). Сплошными кривыми на рис. 6 приведен расчет с $\kappa_{2(a)}$ (четвертый расчет). Штриховые кривые на рис. 6 соответствуют расчету с $\kappa_{2(b)}$ (пятый расчет). Пунктирные кривые на рис. 6 представляют расчет с $\kappa_{2(c)}$ (шестой расчет). Штрихпунктирная кривая на рис. 6 для $2.989R_{\odot}$ (отмечена цифрой 3) взята из шестого расчета.

Как видно из рис. 6, если нет необходимости пытаться описывать спектры частиц в области предельно больших энергий, то можно ограничиться расчетами до $3R_{\odot}$. В работе [31] авторы, анализируя протоны с энергией до ~ 1.12 ГэВ в событии 17 мая 2012 г. (GLE71), пришли к выводу, что они предположительно могли быть ускорены ударной волной от CME на расстоянии до $\sim 3.07R_{\odot}$, что согласуется с нашим выводом.

Сравнение четвертого расчета с пятым показывает, что с увеличением коэффициента диффузии частиц κ_2 ($\kappa_{2(b)} \gg \kappa_{2(a)}$) за фронтом ударной волны значительно возрастает вес второго члена в пра-

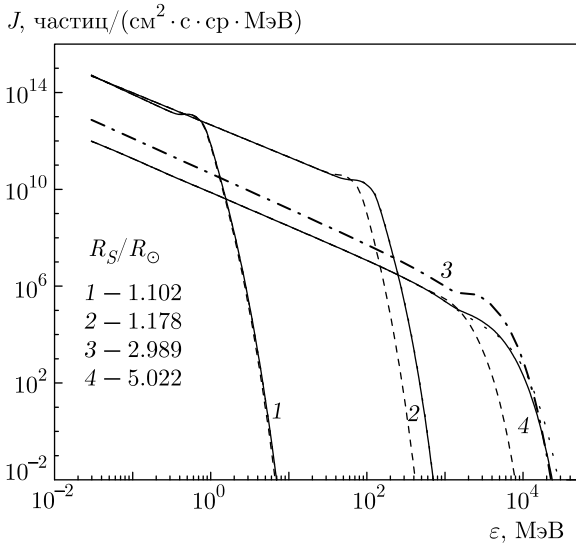


Рис. 7. Интенсивность $J(\varepsilon)$ протонов, ускоренных в солнечной короне, на фронте ударной волны как функция кинетической энергии ε согласно квазилинейной (самосогласованной) теории. Обозначения см. в подписи к рис. 4

вой части уравнения (4). Это существенным образом сказывается на темпе ускорения частиц с удалением от Солнца: в пятом расчете он уменьшается с ростом R_S заметно быстрее (см. рис. 6). На $5R_\odot$ максимальная энергия $\varepsilon_{max} = 6.5 \cdot 10^3$ МэВ в четвертом расчете в 4 раза больше, чем в пятом, в котором $\varepsilon_{max} = 1.6 \cdot 10^3$ МэВ.

При сравнении четвертого расчета ($\kappa_2 = \kappa_{2(a)}$) с шестым ($\kappa_2 = \kappa_{2(c)} = 0$) мы видим, что сплошные и пунктирные кривые на рис. 6 несущественно различаются между собой и то только в области предельных энергий на $5R_\odot$. Небольшое расхождение говорит о том, что бомовский коэффициент диффузии κ_B (21) лишь незначительно увеличивает вес второго члена в правой части уравнения (4) по сравнению со случаем его нулевого значения. Максимальная энергия $\varepsilon_{max} = 7.7 \cdot 10^3$ МэВ в шестом расчете на $5R_\odot$ несущественно больше, чем в четвертом.

Показатели степенных участков спектров на $5R_\odot$ в расчетах 4–6 одинаковы: $\gamma = 1.9$. В квазилинейных расчетах степенной участок ожидаемо мягче, чем в линейных [5].

На рис. 7 приведена интенсивность $J(\varepsilon)$ протонов, ускоренных в солнечной короне, на фронте ударной волны как функция кинетической энергии ε согласно квазилинейной (самосогласованной) теории. Обозначения кривых на рис. 7 соответствуют обозначениям на рис. 4.

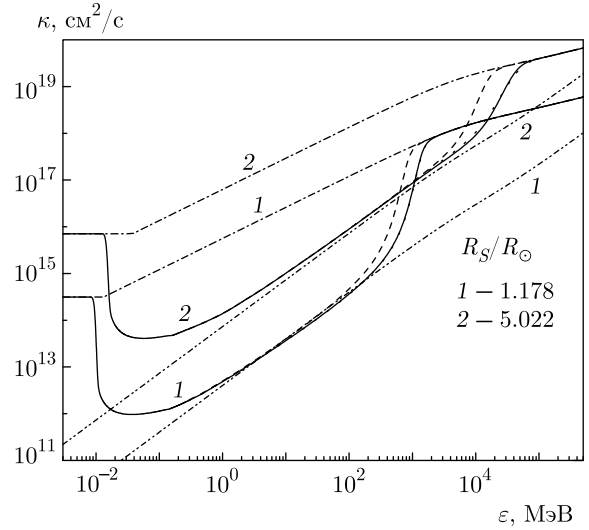


Рис. 8. Коэффициенты диффузии $\kappa(\varepsilon)$ протонов на фронте ударной волны как функция кинетической энергии ε . Подробнее см. текст

Форма штрихпунктирной кривой интенсивности $J(\varepsilon)$ для шестого расчета на рис. 7 сигнализирует об истощении процесса ускорения частиц уже на $3R_\odot$ радиусах Солнца: между степенным участком спектра и «бампом» (между $\approx 5 \cdot 10^2$ и $\approx 2 \cdot 10^3$ МэВ) образовался локальный минимум при энергии $\varepsilon_{loc} \approx 10^3$ МэВ. Протоны с энергиями $\varepsilon < \varepsilon_{loc}$ подвержены влиянию ударной волны, а протоны с энергиями $\varepsilon \gtrsim \varepsilon_{loc}$ интенсивно покидают область ускорения [5].

На рис. 8 приведены коэффициенты диффузии $\kappa(\varepsilon)$ протонов, ускоренных в солнечной короне, на фронте ударной волны ($r = R_S + 0$) как функция кинетической энергии ε для двух значений радиуса ударной волны: $R_S = 1.178, 5.022R_\odot$.

При энергиях $\varepsilon \geq \varepsilon_{inj} = 3 \cdot 10^{-2}$ МэВ на рис. 8 сплошными, штриховыми и пунктирными кривыми представлены коэффициенты диффузии $\kappa_{||}(\varepsilon)$ (7) протонов соответственно для четвертого, пятого и шестого расчетов.

Там же штрихпунктирными кривыми приведена зависимость коэффициента диффузии $\kappa_{||0}(\varepsilon)$ протонов по фоновой альфвеновской турбулентности E_{w0} (30), а штрихпунктирными линиями с двумя точками обозначен бомовский коэффициент диффузии κ_B (21).

При энергиях $\varepsilon \leq \varepsilon_{inj}$ на рис. 8 форма линий коэффициентов диффузии обусловлена влиянием затухания альфвеновских волн на тепловых протонах [5, 13, 14]. В области энергий $\varepsilon \gtrsim 500$ МэВ на коэффициенты диффузии $\kappa_{||}(\varepsilon)$ (7) оказывает влияние релятивизм [5].

Анализ результатов пятого и шестого расчетов показывает диапазон манипулирования коэффициентом диффузии частиц κ_2 за фронтом ударной волны при сравнении теоретических расчетов с данными экспериментов.

6. ВЫВОДЫ

На основе теории диффузионного ускорения заряженных частиц проведены теоретические исследования численными методами спектров протонов, произведенных ударной волной, образованной корональным выбросом массы со скоростью 1000 км/с, в нижней короне Солнца с известными параметрами солнечной плазмы.

Проведено теоретическое исследование численными методами квазилинейного (самосогласованного) варианта теории ускорения СКЛ ударной волной, в которой коэффициент диффузии частиц определяется степенью генерации ими альфвеновских волн, в нижней солнечной короне с известными параметрами плазмы и с учетом влияния на процесс ускорения частиц СМЕ.

Из приведенных расчетов видно, что чем больше коэффициент диффузии частиц κ_2 за фронтом ударной волны, тем быстрее уменьшается их темп ускорения с удалением от Солнца. В результате максимальные энергии ε_{max} в спектрах СКЛ $N(\varepsilon)$ получаются меньше.

Вариант с использованием бомовского коэффициента диффузии κ_B за фронтом ударной волны незначительно отличается от варианта с $\kappa_2 = 0$.

Полученные результаты позволяют нам утверждать о важности развиваемой квазилинейной теории ускорения СКЛ ударной волной в нижней короне Солнца.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлено теоретическое исследование численными методами квазилинейного (самосогласованного) варианта теории ускорения СКЛ ударной волной, в которой коэффициент диффузии частиц определяется степенью генерации ими альфвеновских волн, в нижней солнечной короне с известными параметрами плазмы и с учетом влияния на процесс ускорения частиц СМЕ.

Результаты настоящей работы могут быть полезны для анализа энергетического обмена в неоднородных системах, которые представляют интерес в физике плазмы и астрофизике.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания (номер АААА-А21-121011890014-0 и частично АААА-А21-121011990011-8).

С глубоким прискорбием извещаем, что ушел из жизни один из авторов статьи чл.-корр. РАН Е. Г. Бережко.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Ф. Крымский, ДАН СССР **234**, 1306 (1977) [G. F. Krymskii, Sov. Phys. Dokl. **22**, 327 (1977)].
2. W. I. Axford, E. Leer, and G. Skadron, in *Proc. 15th ICRC*, 1977, Plovdiv, Bulgaria **11**, 132 (1978).
3. Е. Г. Бережко, В. К. Ёлшин, Г. Ф. Крымский, С. И. Петухов, *Генерация космических лучей ударными волнами*, Наука, Новосибирск (1988).
4. Е. Г. Бережко, Г. Ф. Крымский, УФН **154**, 49 (1988) [E. G. Berezhko, and G. F. Krymskii, Sov. Phys. Usp. **31**, 27 (1988)].
5. Е. Г. Бережко, С. Н. Танеев, Письма в Астрон. ж. **39**, 443 (2013), doi:10.7868/S0320010813060016 [E. G. Berezhko and S. N. Taneev, Astron. Lett. **39**, 393 (2013), doi:10.1134/S1063773713060017].
6. Л. И. Мирошниченко, УФН **188**, 345 (2018), doi:https://doi.org/10.3367/UFN.2017.03.038091.
7. M. A. Lee, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **158**, 38 (2005), doi:10.1086/428753.
8. A. S. Petukhova, I. S. Petukhov, S. I. Petukhov, and L. T. Ksenofontov, *Astrophys. J.* **836**, 36 (2017), https://doi.org/10.3847/1538-4357/836/1/36.
9. Е. Г. Бережко, С. Н. Танеев, Письма в Астрон. ж. **29**, 601 (2003) [E. G. Berezhko and S. N. Taneev, Astron. Lett. **29**, 530 (2003)].
10. Г. Ф. Крымский, В. Г. Григорьев, С. А. Стародубцев, С. Н. Танеев, Письма в ЖЭТФ **102**, 372 (2015), doi:10.7868/S0370274X15180046 [G. F. Krymsky, V. G. Grigoryev, S. A. Starodubtsev, and S. N. Taneev, JETP Lett. **102**, 335 (2015), doi:10.1134/S0021364015180071].
11. С. Н. Танеев, С. А. Стародубцев, В. Г. Григорьев, Е. Г. Бережко, ЖЭТФ **156**, 449 (2019), doi:10.1134/S0044451019090074 [S. N. Taneev, S. A. Starodubtsev, V. G. Grigor'ev, and E. G. Berezhko, JETP **129**, 375 (2019), doi:10.1134/S1063776119080089].

12. С. Н. Танеев, Е. Г. Бережко, ЖЭТФ **158**, 474 (2020), doi: 10.31857/S0044451020090060 [S. N. Taneev and E. G. Berezhko, JETP **131**, 422 (2020), doi: 10.1134/S1063776120080075].
13. Е. Г. Бережко, С. Н. Танеев, Письма в Астрон. ж. **42**, 148 (2016), doi:10.7868/S0320010816010010 [E. G. Berezhko and S. N. Taneev, Astron. Lett. **42**, 126 (2016), doi:10.1134/S1063773716010011].
14. С. Н. Танеев, С. А. Стародубцев, Е. Г. Бережко, ЖЭТФ **153**, 765 (2018), doi:10.7868/S0044451018050085 [S. N. Taneev, S. A. Starodubtsev, and E. G. Berezhko, JETP **126**, 636 (2018), doi:10.1134/S106377611804009X].
15. E. G. Berezhko, S. N. Taneev, and K. J. Trattner, J. Geophys. Res. **116**, A07102 (2011), doi:10.1029/2010JA016404.
16. G. P. Zank, Gang Li, and V. Florinski, J. Geophys. Res. **109**, A04107 (2004), doi:10.1029/2003JA010301.
17. Г. Ф. Крымский, Геомагн. и аэроном. **4**, 977 (1964) [G. F. Krymskiy, Geomagn. Aeron. **4**, 763 (1964)].
18. Е. Г. Бережко, В. К. Ёлшин, Л. Т. Ксенофонтов, ЖЭТФ **109**, 3 (1996) [E. G. Berezhko, V. K. Elshin, and L. T. Ksenofontov, JETP **82**, 1 (1996)].
19. M. A. Lee, J. Geophys. Res. **88**, 6109 (1983), doi: 10.1029/JA088iA08p06109.
20. M. A. Lee, J. Geophys. Res. **87**, 5063 (1982), doi: 10.1029/JA087iA07p05063.
21. B. E. Gordon, M. A. Lee, E. Möbius, and K. J. Trattner, J. Geophys. Res. **104**, 28263 (1999), doi:10.1029/1999JA900356.
22. T. Podladchikova, A. M. Veronig, K. Dissauer et al., Astrophys. J. **877**, 68 (2019), doi:10.3847/1538-4357/ab1b3a, arXiv:1904.09427v1.
23. E. G. Berezhko, V. K. Elshin, and L. T. Ksenofontov, Astropart. Phys. **2**, 215 (1994).
24. T. K. Suzuki and S. Inutsuka, J. Geophys. Res. **111**, A06101 (2006), doi:10.1029/2005JA011502.
25. W. H. Matthaeus, D. J. Mullan, P. Dmitruk et al., Nonlin. Processes Geophys. **10**, 93 (2003), doi: 10.5194/npg-10-93-2003.
26. C. T. Russell, *Solar Wind*, ed. by C. P. Sonett et al., Washington, NASA SP-308 (1972), p. 365.
27. C.-Y. Tu and E. Marsh, Space Sci. Rev. **73**, 1 (1995), doi:10.1007/BF00748891.
28. E. C. Sittler, Jr., and M. Guhathakurta, Astrophys. J. **523**, 812 (1999), doi:10.1086/307742.
29. A. J. Hundhausen, *Coronal Expansion and Solar Wind*, Vol. 5, Springer, New York (1972).
30. D. V. Reames, Space Sci. Rev. **90**, 413 (1999), doi: 10.1023/A:1005105831781.
31. C. Li, K. A. Firoz, L. P. Sun, and L. I. Miroshnichenko, Astrophys. J. **770**, 34 (2013), doi:10.1088/0004-637X/770/1/34.

ЗАКОН МАСШТАБИРОВАНИЯ ДЛЯ ЭНТРОПИИ ЗАПУТЫВАНИЯ ДЛЯ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ В РЕШЕТОЧНОЙ МОДЕЛИ СУПЕРСИММЕТРИЧНЫХ ФЕРМИОНОВ

Ф. Эгбалифам ^{a*}, М. А. Джафаризаде ^{b**}, С. Нами ^{b***}

^a *Urmia University of Technology*
5716617165, Urmia, Iran

^b *University of Tabriz*
5166616471, Tabriz, Iran

Поступила в редакцию 14 июня 2021 г.,
после переработки 14 июня 2021 г.
Принята к публикации 15 августа 2021 г.

(Перевод с английского)

ENTANGLEMENT ENTROPY SCALING LAW IN THE GROUND STATE OF SUPERSYMMETRIC FERMION LATTICE MODEL

F. Eghbalifam, M. A. Jafarizadeh, S. Nami

Исследуется энтропия запутывания в основном состоянии решеточной модели суперсимметричных фермионов. Поскольку гамильтониан модели имеет блочно-диагональный вид в базисе фиксированного числа частиц, энтропия запутывания вычисляется для блоков гамильтониана по отдельности. Представлены способы вычисления корреляционных матриц и энтропии запутывания для основного состояния суперсимметричного гамильтониана для различных графов. Показано, что для энтропии запутывания имеет место закон масштабирования при различном выборе числа фермионов на регулярных графах. Получена аналитическая формула для энтропии запутывания для одного масштабируемого набора сильно регулярных графов в терминах их параметров и показано, что энтропия запутывания удовлетворяет закону объемного масштабирования.

DOI: 10.31857/S0044451022010035

1. ВВЕДЕНИЕ

Теория суперсимметрии (SUSY) в физике частиц устанавливает соотношение между бозонами и фермионами. Эту теорию можно построить для решеточных моделей [1–5]. Многочисленные исследования посвящены теории суперсимметрии и ее интересным приложениям, таким как суперфрустрация

[6], суперконформная теория поля [7,8], модель, описывающая фазы квантовой спиновой жидкости, типа модели Рохсара–Кивельсона [9], XYZ-спиновая цепочка [10, 11] и, наконец, когомология независимых комплексов решеток и графов (с математической точки зрения) [12–16]. Недавно было показано, что для этой модели имеет место сильная квантовая зарядовая фрустрация. Это свойство называется суперфрустрацией и характеризуется экстенсивной формой энтропии основного состояния [17–20]. В работе [21] для изучения суперсимметрии в размерности $(0 + 1)$ использовались симметричные обратные подгруппы. В этой работе была построена кванто-

* E-mail: f.eghbali@uut.ac.ir

** E-mail: jafarizadeh@tabrizu.ac.ir

*** E-mail: s.nami@tabrizu.ac.ir

вая система многих тел на цепочке, причем соответствующий гамильтониан описывал как произведение, так и запутывание состояний. В работе также обсуждалась теорема, связанная с ростом второй энтропии Реньи с разупорядоченными корреляторами в тепловом состоянии в терминах частичных симметрий. Энтропия запутывания (ЭЗ) представляет собой одну из двух мер запутывания, соответствующую запутыванию между двумя комплементарными частями D и \bar{D} для чистого состояния [22]. Пусть полная система находится в чистом состоянии, тогда энтропия запутывания между D и \bar{D} представляет собой энтропию фон Неймана S , которая связана с редуцированной матрицей плотности ρ_D или $\rho_{\bar{D}}$. Известны различные способы вычисления ЭЗ: для систем бозонов [23, 24] и фермионов [25, 26], включая одномерные топологические модели [27, 28], модель Лифшица [29], модель Хаббарда [30, 31], теорию поля [32–34] и спиновые цепочки [35–38].

В случае фермионной модели ЭЗ вычисляется из собственных значений корреляционной матрицы [39–42], поэтому сначала необходимо вычислить элементы корреляционной матрицы. В работе [43] рассмотрен гамильтониан основного состояния бесспиновых свободных фермионов, в котором матрица перескоков определяется матрицей смежности графа, и вычислена ЭЗ для различных графов. Кроме того, в этой работе исследовался закон объемного масштабирования для ЭЗ для некоторых специальных наборов регулярных графов, называемых сильно регулярными графами (СРГ). Кроме того, ЭЗ вычисляется в основном состоянии для общего квадратичного бесспинового фермионного гамильтониана. В этом гамильтониане матричное взаимодействие выражается в терминах симметричной и антисимметричной частей матрицы смежности диграфа, так что закон объемного масштабирования изучается на некоторых примерах несимметричной ассоциативной схемы диграфов [44]. В последнее время появилось много работ, посвященных обсуждению законов поверхностного и объемного масштабирования ЭЗ [45–51]. Во многих работах, посвященных исследованию свойств ЭЗ в рассматриваемых физических системах, показано, что в таких системах имеет место закон объемного масштабирования ЭЗ, что означает возрастание ЭЗ при увеличении размера подсистемы. Закон объемного масштабирования рассматривался для различных моделей, таких как квантовая модель Изинга [52, 53], цепочки спина 1/2 [54–57], фермионные модели [58, 59], открытые квантовые системы [60], модель Дикке [61], квантовая теория поля [62].

В настоящей работе рассматривается основное состояние гамильтониана суперсимметричных фермионов на решетке и обсуждается ЭЗ для некоторых графов. Сначала обсуждается метод вычисления корреляционной матрицы и ЭЗ для фиксированного числа фермионов N_p . Затем исследуется закон объемного масштабирования для ЭЗ для некоторых графов. Для регулярных графов с числом вершин N и валентностью κ показано, что закон объемного масштабирования имеет место, если выбрать $N_p > N - \kappa$ и $N_p = N - \kappa$. Для набора СРГ [63, 64] с параметрами $(mn, m(n-1), m(n-2), m(n-1))$ вычислена ЭЗ для трех случаев, $N_p = 1$, $N_p > m$ и $N_p \leq m$, и показано, что закон объемного масштабирования имеет место в случаях $N_p > m$ и $N_p \leq m$.

Работа построена следующим образом. В разд. 2 вводится суперсимметричная модель для бесспиновых фермионов на графе. В разд. 3 приведен метод вычисления корреляционной матрицы и энтропии запутывания. В разд. 4.1 вычисляется ЭЗ для специального случая регулярных графов, причем для них выполняется закон объемного масштабирования. В разд. 4.2 вычислена ЭЗ для набора сильно регулярных графов и показано, что при $N_p > 1$ имеет место закон объемного масштабирования. Раздел 5 представляет собой Заключение. В Приложении А описаны граф и его матрица смежности. В Приложении В представлено краткое изложение математических свойств сильно регулярных графов.

2. СУПЕРСИММЕТРИЧНЫЙ ГАМИЛЬТониАН, КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ФУНКЦИЯ И ЭНТРОПИЯ ЗАПУТЫВАНИЯ

В бесспиновой фермионной модели гамильтониан записывается в терминах операторов рождения и уничтожения фермионов [1–6]:

$$H = \sum_i \sum_{j \in N(i)} P_i c_i^\dagger c_j P_j + \sum_i P_i, \quad (2.1)$$

где i — номер узла на графе. Проекционные операторы P имеют вид

$$P_i = \prod_{j \in N(i)} (1 - c_j^\dagger c_j). \quad (2.2)$$

Из вида проекционных операторов следует, что не все узлы, соседние с i -м узлом, могут быть заняты одновременно. Суперсимметрию можно рассматривать как обобщение суперсимметричной квантовой механики на случай многих узлов. Два генератора Q^\dagger и Q имеют явный вид [1]

$$Q^\dagger = \sum_{i=1}^N c_i^\dagger P_i, \quad Q = \sum_{i=1}^N c_i P_i. \quad (2.3)$$

В терминах двух генераторов гамильтониан можно записать как [?, 1, 4]

$$H = Q^\dagger Q + Q Q^\dagger. \quad (2.4)$$

Пусть F — оператор числа фермионов, тогда имеют место соотношения [1, 4]

$$\begin{aligned} [F, Q^\dagger] &= Q^\dagger, & [F, Q] &= -Q, \\ [F, H] &= 0, & [Q, H] &= 0, \\ [Q^\dagger, H] &= 0, & \{Q^\dagger, Q\} &= H. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Гамильтониан коммутирует с оператором числа фермионов F , поэтому в базисе фиксированного числа фермионов он является блочно-диагональным.

Коммутатор

$$[H, F] = 0$$

показывает, что гильбертово пространство \mathcal{H} разлагается на инвариантные подпространства, каждое из которых представляет собой отдельное собственное пространство оператора F . Таким образом, в данной модели гильбертово пространство можно записать как

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 \oplus \mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_2 \oplus \dots \oplus \mathcal{H}_N.$$

Для вычисления ЭЗ в суперсимметричной модели нужно рассмотреть фиксированное число фермионов. Поэтому основное состояние с N_p фермионами имеет собственные векторы

$$|\psi_k\rangle = \frac{1}{N_p! \|\eta_k\|} \times \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{N_p}} \eta_k^{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_{N_p}} c_{\alpha_1}^\dagger c_{\alpha_2}^\dagger \dots c_{\alpha_{N_p}}^\dagger |0\rangle, \quad (2.6)$$

где η_k — коэффициенты собственных состояний, записанных в виде столбцов. Корреляционная матрица имеет вид [39, 42]

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} \langle c_i c_j^\dagger \rangle & \langle c_i c_j \rangle \\ \langle c_i^\dagger c_j^\dagger \rangle & \langle c_i^\dagger c_j \rangle \end{pmatrix}, \quad (2.7)$$

с блоками

$$\langle c_i c_j \rangle = 0,$$

$$\langle c_i^\dagger c_j^\dagger \rangle = 0,$$

$$\langle c_i c_j^\dagger \rangle = I - \langle c_i^\dagger c_j \rangle.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \text{Tr}(c_i^\dagger c_j \rho) &= \frac{1}{\text{Tr}(\rho)} \sum_k \langle \psi_k | c_i^\dagger c_j | \psi_k \rangle \langle \psi_k | c_i^\dagger c_j | \psi_k \rangle = \\ &= \frac{1}{(N_p!)^2 \|\eta_k\|^2} \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{N_p}, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{N_p}} \eta_k^{*\beta_1 \beta_2 \dots \beta_{N_p}} \eta_k^{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_{N_p}} \langle 0 | c_{\beta_{N_p}} \dots c_{\beta_2} c_{\beta_1} c_i^\dagger c_j c_{\alpha_1}^\dagger c_{\alpha_2}^\dagger \dots c_{\alpha_{N_p}}^\dagger | 0 \rangle = \\ &= \frac{1}{(N_p!)^2 \|\eta_k\|^2} \left(N_p (N_p!) \sum_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_{N_p-1}} \eta_k^{*\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_{N_p-1} i} \eta_k^{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_{N_p-1} j} \right) = \\ &= \frac{N_p}{N_p! \|\eta_k\|^2} \sum_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_{N_p-1}} \eta_k^{*\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_{N_p-1} i} \eta_k^{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_{N_p-1} j}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Отсюда

$$\begin{aligned} C_{ij} &= \text{Tr}(c_i^\dagger c_j \rho) = \frac{1}{\text{Tr}(\rho)} \sum_k \frac{N_p}{N_p! \|\eta_k\|^2} \times \\ &\times \sum_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_{N_p-1}} \eta_k^{*\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_{N_p-1} i} \eta_k^{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_{N_p-1} j}. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Таким образом, матрица C пропорциональна редуцированной матрице плотности $N_p - 1$ частиц:

$$C = \text{Tr}_{1,2,\dots,N_p-1}(\rho).$$

Это выполняется для любых перестановок индексов $1, 2, \dots, N_p - 1$. Поэтому, разделяя граф на два ком-

плементарных подмножества D и \bar{D} , получим выражение для корреляционной матрицы [40]

$$\Gamma = P_D C P_D, \quad (2.10)$$

где P_D — оператор проекции на подпространство D графа. Тогда ЭЗ можно выразить в терминах собственных значений корреляционной матрицы [39–42]:

$$S_D = - \sum_i (\lambda_i \log \lambda_i + (1 - \lambda_i) \log (1 - \lambda_i)), \quad (2.11)$$

где λ_i — ее собственные значения.

3. ЗАКОН ОБЪЕМНОГО МАСШТАБИРОВАНИЯ ДЛЯ ЭНТРОПИИ ЗАПУТЫВАНИЯ

3.1. Регулярные графы

Для всех регулярных графов с валентностью κ одночастичную часть суперсимметричного гамильтониана можно выразить через матрицу смежности графа и единичную матрицу:

$$H_{single} = A + (N - \kappa)I. \quad (3.1)$$

Теперь можно вычислить ЭЗ для двух выбранных N_p и показать, что для нее имеет место закон объемного масштабирования.

3.1.1. $N_p > N - \kappa$

В суперсимметричной модели гамильтониан является блочно-диагональным. Для регулярных графов только $N - \kappa$ блоков являются ненулевыми. Поэтому гамильтониан N_p частиц, где

$$N_p \in \{N - \kappa + 1, \dots, N - 1, N\},$$

равен нулю. В этом случае энергия основного состояния равна нулю и собственные состояния гамильтониана $N_p > N - \kappa$ частиц равны

$$|\psi_{i_1, \dots, i_{N_p}}\rangle = c_{i_1}^\dagger c_{i_2}^\dagger \dots c_{i_{N_p}}^\dagger |0\rangle.$$

Число этих состояний есть

$$\alpha = \binom{N}{N_p}.$$

Тогда матрица плотности имеет вид

$$\rho = \frac{1}{\alpha} I_\alpha. \quad (3.2)$$

Корреляционная матрица из (2.9) равна

$$C = \frac{N_p}{N} I_N \equiv f I_N,$$

где f — доля занятых состояний. Тогда, выбирая m узлов как подмножество D , такое что

$$D = \{1, 2, \dots, m\}, \quad \bar{D} = \{m + 1, m + 2, \dots, N\},$$

ЭЗ между двумя частями D и \bar{D} можно получить из собственных значений матрицы

$$\Gamma = \frac{N_p}{N} I_m = f I_m. \quad (3.3)$$

Отсюда для энтропии запутывания получаем

$$S_D = -m(f \log f + (1 - f) \log (1 - f)). \quad (3.4)$$

Из приведенного выше уравнения видно, что ЭЗ пропорциональна размеру подмножества $|D| = m$, поэтому для нее имеет место закон объемного масштабирования.

3.1.2. $N_p = N - \kappa$

В этом случае гамильтониан $N_p = N - \kappa$ частиц является диагональным, а его собственные значения равны

$$\left\{ \underbrace{0}_{\alpha-x}, \underbrace{\lambda}_x \right\}.$$

Поэтому энергия основного состояния равна нулю, а собственные состояния записываются в виде

$$|\psi_{i_1, \dots, i_{N_p}}\rangle = c_{i_1}^\dagger c_{i_2}^\dagger \dots c_{i_{N_p}}^\dagger |0\rangle,$$

аналогично предыдущему случаю, однако в данном случае основное состояние является собственным состоянием, соответствующим нулевому собственному значению. Тогда матрица плотности имеет вид

$$\rho = \frac{1}{\alpha - x} \sum_{k=1}^{\alpha-x} |\psi_k\rangle \langle \psi_k|,$$

где

$$\alpha = \frac{N!}{N_p!(N - N_p)!}.$$

Отсюда следует, что матрица плотности является диагональной, состоящей из нулей и единиц, причем число единиц равно $\alpha - x$. Аналогично предыдущему случаю, имеем

$$C = \frac{N_p}{N} I_N = f I_N.$$

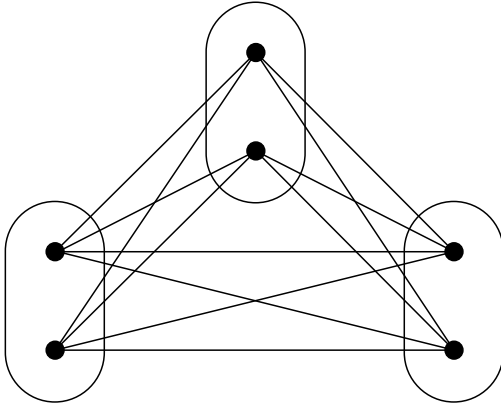
Поэтому снова, выбирая m вершин как подмножество D , получаем, что энтропия между D и \bar{D} равна

$$S_D = -m(f \log f + (1 - f) \log (1 - f)). \quad (3.5)$$

3.2. Сильно регулярные графы $(m, n, t(n-1), t(n-2), t(n-1))$

3.2.1. Одночастичный гамильтониан для сильно регулярных графов

Собственные значения одночастичного гамильтониана для сильно регулярного графа из (B.5) и (B.6) равны



Сильно регулярный граф с параметрами $(6, 4, 2, 4)$, где $m = 2$ и $n = 3$

$$x_1 = N \text{ с вырождением } 1;$$

$$x_2 = N - \kappa + \frac{1}{2} \left(\lambda - \mu + \sqrt{(\lambda - \mu)^2 + 4\kappa - \mu} \right)$$

с вырождением m_{x_2} ;

$$x_3 = N - \kappa + \frac{1}{2} \left(\lambda - \mu - \sqrt{(\lambda - \mu)^2 + 4\kappa - \mu} \right)$$

с вырождением m_{x_3} .

Если $x_3 = 0$, то $N = 2\kappa - \lambda$. Подставляя это в уравнение (В.3), получаем $\kappa = \mu$. Таким образом, параметрами графа являются $(2\kappa - \lambda, \kappa, \lambda, \kappa)$. Можно показать, что все СРГ с такими параметрами имеют матрицы смежности вида

$$A = (J_n - I_n) \otimes J_m$$

с параметрами

$$(mn, m(n-1), m(n-2), m(n-1)).$$

Для этих типов СРГ имеется n блоков и m вершин в каждом блоке. Тогда, как отмечалось выше, число вершин равно nm . На рисунке приведен сильно регулярный граф с параметрами $(6, 4, 2, 4)$, где $n = 3$ и $m = 2$. Вершины каждого блока не связаны друг с другом, однако каждая вершина одного блока связана со всеми вершинами других блоков. Одночастичный гамильтониан для этих СРГ имеет равен

$$H = A + (N - \kappa)I = A + mI,$$

а нулевые собственные значения вырождены, их число $m_{x_3} = n - 1$. Одночастичная часть гамильтониана,

$$H = QQ^\dagger + Q^\dagger Q,$$

имеет $n - 1$ нулевых собственных значений, а соответствующие им собственные состояния имеют вид

$$|\psi_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{mn}} \begin{pmatrix} 1 \\ \omega^k \\ \omega^{2k} \\ \vdots \\ \omega^{(n-1)k} \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Отсюда матрица плотности имеет вид

$$\rho = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} |\psi_k\rangle\langle\psi_k| = \frac{1}{m(n-1)} \left(I - \frac{J_n}{n} \right) \otimes J_m,$$

а корреляционную матрицу можно записать как

$$C_{ij} = \text{Tr}(c_i^\dagger c_j \rho) = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} \langle\psi_k|c_i^\dagger c_j|\psi_k\rangle.$$

Тогда, учитывая

$$|\psi_k\rangle = \sum_m \eta_k^m |m\rangle,$$

можно записать

$$\begin{aligned} \langle\psi_k|c_i^\dagger c_j|\psi_k\rangle &= \sum_{lm} \eta_k^{l*} \eta_k^m \langle l|c_i^\dagger c_j|m\rangle = \\ &= \sum_{lm} \eta_k^{l*} \eta_k^m \delta_{li} \delta_{mj} = \eta_k^{i*} \eta_k^j. \end{aligned}$$

Тогда

$$C = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} (|\psi_k\rangle\langle\psi_k|)^*,$$

откуда

$$\text{Tr}(c_i^\dagger c_j \rho) = \rho_{ij}^*.$$

Выберем подмножество D с мощностью

$$|D| = n_D = n_1 m_1.$$

Оператор проекции на подмножество D имеет вид

$$P_D = E_{n_1} \otimes E_{m_1}.$$

Отсюда получаем корреляционная матрицу

$$\Gamma = \frac{1}{n-1} \left(I_{n_1} - \frac{J_{n_1}}{n} \right) \otimes \frac{J_{m_1}}{m}.$$

Тогда собственные значения корреляционной матрицы имеют вид

$$\lambda_1 = \frac{m_1(n - n_1)}{nm(n - 1)} \text{ с вырождением } 1;$$

$$\lambda_2 = \frac{m_1}{m(n - 1)} \text{ с вырождением } n_1 - 1;$$

$$\lambda_3 = 0 \text{ с вырождением } n_1(m_1 - 1).$$

Отсюда энтропия равна

$$S_D = - \left(\frac{m_1(n - n_1)}{nm(n - 1)} \log \frac{m_1(n - n_1)}{nm(n - 1)} + \left(1 - \frac{m_1(n - n_1)}{nm(n - 1)} \right) \log \left(1 - \frac{m_1(n - n_1)}{nm(n - 1)} \right) \right) - (n_1 - 1) \left(\frac{m_1}{m(n - 1)} \log \frac{m_1}{m(n - 1)} + \left(1 - \frac{m_1}{m(n - 1)} \right) \times \log \left(1 - \frac{m_1}{m(n - 1)} \right) \right).$$

3.2.2. $N_p > m$

Для СРГ с параметрами $(mn, m(n - 1), m(n - 2), m(n - 1))$ вершины каждого блока не связаны друг с другом, однако каждая вершина блока связана о всеми вершинами других блоков. Поэтому при $N_p > m$ получаем

$$P_i |\psi_{i_1, \dots, i_{N_p}}\rangle = 0$$

для всех $i = 1, 2, \dots, N$ и всех перестановок i_1, i_2, \dots, i_{N_p} . Тогда

$$Q |\psi_{i_1, \dots, i_{N_p}}\rangle = 0,$$

откуда следует, что гамильтониан $N_p > m$ частиц должен быть равен нулю.

Аналогично регулярным графам в разд. 3.1.1, энергия основного состояния равна нулю, а все $|\psi_{i_1, \dots, i_{N_p}}\rangle$ являются собственными векторами основного состояния. Тогда оператор плотности равен

$$\rho = \frac{1}{\alpha} I_\alpha,$$

а корреляционная матрица равна

$$C = \frac{N_p}{N} I_N.$$

Теперь, разделяя граф на два комплементарных подмножества, $D = \{1, 2, \dots, q\}$ и $\bar{D} = \{q + 1, q + 2, \dots, N\}$, для энтропии получаем

$$S_D = -q(f \log f + (1 - f) \log (1 - f)), \quad (3.6)$$

где

$$f = \frac{N_p}{N}.$$

Поэтому, исходя из размера подмножества D ($|D| = q$), можно сделать вывод, что в этом случае для ЭЗ имеет место закон объемного масштабирования.

3.2.3. $N_p \leq m$ и $N_p \neq 1$

В этих случаях для состояний $|\psi_{i_1, i_2, \dots, i_{N_p}}\rangle$, когда все частицы находятся в одном блоке, эффект от оператора P_i , $i \in \{1, 2, \dots, N\}$, оказывается ненулевым. Однако когда частицы находятся хотя бы в двух блоках, эффект от этого оператора равен нулю. Поэтому и эффекты от операторов Q и Q^\dagger на эти состояния нулевые. Тогда

$$H |\psi_{i_1, i_2, \dots, i_{N_p}}\rangle = 0,$$

где i_1, i_2, \dots, i_{N_p} , принадлежат одному из блоков. Число всех состояний $|\psi_{i_1, i_2, \dots, i_{N_p}}\rangle$ равно

$$\alpha = \frac{N!}{N_p!(N - N_p)!},$$

а число состояний, в которых все частицы находятся в одном блоке, есть

$$n\beta = n \frac{m!}{N_p!(m - N_p)!}.$$

Поэтому число состояний, в которых

$$H |\psi_{i_1, i_2, \dots, i_{N_p}}\rangle = 0,$$

равно

$$\alpha - n\beta.$$

Поэтому гамильтониан $N_p \geq 2$ частиц имеет $\alpha - n\beta$ нулевых собственных значений. Отсюда получаем оператор плотности основного состояния

$$\rho = \frac{1}{\alpha - n\beta} \sum_{k=1}^{\alpha - n\beta} |\psi_k\rangle \langle \psi_k|.$$

Тогда корреляционная матрица снова равна

$$C = \frac{N_p}{N} I_N.$$

Поэтому, если разделить граф на подмножества

$$D = \{1, 2, \dots, q\}, \quad \bar{D} = \{q + 1, q + 2, \dots, N\},$$

для энтропии получим

$$S_D = -q(f \log f + (1 - f) \log (1 - f)). \quad (3.7)$$

Таким образом, оказывается, что ЭЗ удовлетворяет закону объемного масштабирования, поскольку она зависит от размера подмножества (q) .

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в рамках модели суперсимметричных бесспиновых фермионов на графе исследована энтропия запутывания для основного состояния гамильтониана. Гамильтониан коммутирует с числом фермионов, поэтому он является блочно-диагональным в одночастичном, двухчастичном и т.д. базисах. Для канонического ансамбля число частиц N_p является фиксированным, поэтому ЭЗ вычисляется для отдельных блоков гамильтониана. Получены аналитические выражения для ЭЗ для некоторых N_p для регулярных графов с валентностью κ . Показано, что в случае регулярных графов при $N_p > N - \kappa$ и $N_p = N - \kappa$ ЭЗ связана с размером выбранного подмножества, поэтому в этом случае имеет место закон объемного масштабирования. Энтропию запутанности тогда можно вычислить аналитически для специального набора сильно регулярных графов как для одночастичного, так и для многочастичного случаев. Кроме того, для сильно регулярных графов с nm вершинами было показано, что для ЭЗ имеет место закон объемного масштабирования для двух случаев, $N_p > t$ и $N_p \leq t$.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Граф и его матрица смежности

Граф представляет собой набор вершин и ребер, которые связывают вершины между собой. Ненаправленным называется граф, ребра которого направлены в разные стороны. Если между вершинами i и j имеется ребро, эти вершины являются смежными ($i \sim j$).

Рассмотрим ненаправленный граф с N вершинами. Тогда матрица смежности A (матрица $N \times N$) определяется следующим образом:

$$(A)_{ij} = \begin{cases} 1, & i \sim j, \\ 0 & \text{в других случаях.} \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

Если имеется путь из вершины i в вершину j вдоль ребер графа, тогда имеется и такой путь из i в j , длина которого равна числу ребер между i и j .

Если возможен путь от любой вершины i к любой вершине j , то граф называется связным. Граф называется сильно связным, если имеется путь между любой вершиной i и любой другой вершиной j . Подробности можно найти в работах [43, 65].

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Сильно регулярные графы

Сильно регулярным графом с параметрами N, κ, λ, μ называется граф с N вершинами и ненулевым числом ребер, который не является полным и имеет следующие свойства:

- (i) степень каждой вершины равна κ ;
- (ii) если i и j — смежные вершины, то число их общих соседей равно λ ;
- (iii) если i и j не являются смежными вершинами, то число их общих соседей равно μ .

При этом

$$N - 1 > \kappa \geq \mu > 0, \quad \kappa - 1 > \lambda \geq 0. \quad (\text{B.1})$$

Параметры сильно регулярного графа удовлетворяют соотношению

$$\kappa(\kappa - \lambda - 1) = (N - \kappa - 1)\mu. \quad (\text{B.2})$$

Поэтому соотношение между этими параметрами имеет вид

$$\kappa^2 = (\kappa - \mu) + \mu N + (\lambda - \mu)\kappa. \quad (\text{B.3})$$

Матрица смежности любого СРГ удовлетворяет двум уравнениям.

Первое уравнение имеет вид

$$AJ = JA = kJ,$$

где J — матрица, состоящая из единиц. Это уравнение показывает, что κ является собственным значением матрицы смежности с собственным вектором, все компоненты которого равны единице.

Второе уравнение имеет вид

$$A^2 + (\mu - \lambda)A + (\mu - \kappa)I = \mu J, \quad (\text{B.4})$$

где I — единичная матрица.

Матрица смежности графа имеет ровно три собственных значения [63, 64]:

$$\begin{aligned} x_1 &= \kappa, \\ x_2 &= \frac{\lambda - \mu + \sqrt{(\lambda - \mu)^2 + 4(\kappa - \mu)}}{2}, \\ x_3 &= \frac{\lambda - \mu - \sqrt{(\lambda - \mu)^2 + 4(\kappa - \mu)}}{2}. \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

Кратность $x_1 = \kappa$ равна единице, а кратности двух других собственных значений равны [63, 64]

$$\begin{aligned} m_{x_2} &= \frac{1}{2} \left((N-1) - \frac{2\kappa + (N-1)(\lambda - \mu)}{\sqrt{(\lambda - \mu)^2 + 4(\kappa - \mu)}} \right), \\ m_{x_3} &= \frac{1}{2} \left((N-1) + \frac{2\kappa + (N-1)(\lambda - \mu)}{\sqrt{(\lambda - \mu)^2 + 4(\kappa - \mu)}} \right). \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Подробности приведены в работах [63, 64].

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Fendley, K. Schoutens, and J. de Boer, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 120402 (2003).
2. A. Engstrom, *Eur. J. Comb.* **30**, 429 (2009).
3. H. Moriya, *Phys. Rev. D* **98**, 015018 (2018).
4. R. La, K. Schoutens, and S. Shadrin, *J. Phys. A: Math. Theor.* **52**, 02LT01 (2019).
5. H. Katsura, H. Moriya, and Y. Nakayama, *J. Phys. A: Math. Theor.* **53**, 385003 (2020).
6. L. Huijse and K. Schoutens, *Euro. Phys. J. B* **64**, 543 (2008).
7. P. Fendley, B. Nienhuis, and K. Schoutens, *J. Phys. A: Math. Gen.* **90**, 12399 (2003).
8. M. Beccaria and G. F. De Angelis, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 100401 (2005).
9. L. Huijse, N. Moran, J. Vala, and K. Schoutens, *Phys. Rev. B* **84**, 115124 (2011).
10. P. Fendley and C. Hagendorf, *J. Phys. A: Math. Theor.* **43**, 402004 (2010).
11. P. Fendley and C. Hagendorf, *J. Stat. Mech.* **11102**, P02014 (2011).
12. R. J. Baxter, *Ann. Comb.* **15**, 185 (2011).
13. M. Bousquet-Melou, S. Linusson, and E. Nevo, *J. Algebr. Comb.* **27**, 423 (2008).
14. P. Csorba, *Electron. J. Comb.* **16**, R11 (2009).
15. L. Huijse and K. Schoutens, *Adv. Theor. Math. Phys.* **90**, 643 (2010).
16. J. Jonsson, *Discrete Comput. Geom.* **43**, 927 (2010).
17. P. Fendley and K. Schoutens, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 046403 (2005).
18. L. Huijse, D. Mehta, N. Moran, K. Schoutens, and J. Vala, *New J. of Phys.* **14**, 073002 (2012).
19. L. Huijse, J. Halverson, P. Fendley, and K. Schoutens, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 146406 (2008).
20. H. van Eerten, *J. Math. Phys.* **46**, 123302 (2005).
21. P. Padmanabhan, S. J. Rey, D. Teixeira, and D. Trancanelli, *JHEP* **1705**, 136 (2017).
22. R. Horodecki, P. Horodecki, M. Horodecki, and K. Horodecki, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 865 (2009).
23. M. Cramer, J. Eisert, M. B. Plenio, and J. Dreissig, *Phys. Rev. A* **73**, 012309 (2006).
24. I. Peschel, *Braz. J. Phys.* **42**, 267 (2012).
25. J. A. Carrasco, F. Finkel, A. Gonzalez-Lopez, and M. A. Rodriguez, *Phys. Rev. E* **95**, 012129 (2017).
26. H. Barghathi, C. M. Herdman, and A. D. Maestro, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 150501 (2018).
27. A. Kitaev and J. Preskill, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 110404 (2006).
28. D. J. Williamson, A. Dua, and M. Cheng, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 140506 (2019).
29. J. Angel-Ramelli, V. Giangreco, M. Puletti, and L. Thorlacius, *JHEP* **08**, 072 (2019).
30. O. Hudak, *Phys. Lett. A* **373**, 359 (2009).
31. C. Walsh, P. Semon, D. Poulin, G. Sordi, and A. M. S. Tremblay, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 067203 (2019).
32. A. Jafarizadeh and M. A. Rajabpour, *Phys. Rev. B* **100**, 165135 (2019).
33. S. Mahesh Chandran and S. Shankaranarayanan, *Phys. Rev. D* **99**, 045010 (2019).
34. X. Dong, X.-L. Qi, Z. Shangnan, and Z. Yang, *JHEP* **10**, 052 (2020).
35. A. R. Its and V. E. Korepin, *Theor. Math. Phys.* **164**, 1136 (2010).
36. L. Hackl, L. Vidmar, M. Rigol, and E. Bianchi, *Phys. Rev. B* **99**, 075123 (2019).
37. E. Bianchi and P. Dona, *Phys. Rev. D* **100**, 105010 (2019).
38. F. Shafeinejad, J. Hasanzadeh, and S. Mahdaviifar, *Physica A* 556 124794 (2020).
39. J. Borchmann, A. Farrell, S. Matsuura, and T. Pereg-Barnea, *Phys. Rev. B* **90**, 235150 (2014).
40. G. Gori, S. Paganelli, A. Sharma, P. Sodano, and A. Trombettoni, *Phys. Rev. B* **91**, 245138 (2015).
41. J. M. Magan, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 030401 (2016).
42. H. Shapourian, K. Shiozaki, and S. Ryu, *Phys. Rev. B* **95**, 165101 (2017).
43. M. A. Jafarizadeh, F. Eghbalifam, and S. Nami, *J. Phys. A: Math. Theor.* **51**, 075304 (2018).
44. M. A. Jafarizadeh, F. Eghbalifam, and S. Nami, *Eur. Phys. J. Plus* **132**, 539 (2017).
45. J. Eisert, M. Cramer, and M. B. Plenio, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 277 (2010).
46. F. G. S. L. Brandão and M. Horodecki, *Nat. Phys.* **9**, 721 (2013).

47. G. Vitagliano, A. Riera, and J. I. Latorre, *New J. Phys.* **12**, 113049 (2010).
48. M. Szyniszewski, A. Romito, and H. Schomerus, *Phys. Rev. B* **100**, 064204 (2019).
49. B. Basa, G. L. Nave, and P. W. Phillips, *Phys. Rev. D* **101**, 106006 (2020).
50. S. Goto and I. Danshita, *Phys. Rev. A* **102**, 033316 (2020).
51. I. H. Kim, *Phys. Rev. X* **11**, 021039 (2021).
52. A. Russomanno, G. E. Santoro, and R. Fazio, *J. Stat. Mech.* P073101 (2016).
53. L. Vidmar, L. Hackl, E. Bianchi, and M. Rigol, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 220602 (2018).
54. G. Ramgurez, J. Rodriguez-Laguna, and G. Sierra, *J. Stat. Mech.* P10004 (2014).
55. Y. O. Nakagawa, M. Watanabe, H. Fujita, and S. Sugiura, *Nat. Comm.* **9**, 1635 (2018).
56. T. Leblond, K. Mallayya, L. Vidmar, and M. Rigol, *Phys. Rev. E* **100**, 062134 (2019).
57. N. Samos S. de Buruaga, S. N. Santalla, J. Rodriguez-Laguna, and G. Sierra, *Phys. Rev. B* **101**, 205121 (2020).
58. H. Lai and K. Yang, *Phys. Rev. B* **91**, 081110(R) (2015).
59. G. C. Levine, *Phys. Rev. D* **100**, 025017 (2019).
60. S. Maity, S. Bandyopadhyay, S. Bhattacharjee, and A. Dutta, *Phys. Rev. B* **101**, 180301(R) (2020).
61. R. J. Lewis-Swan, A. Safavi-Naini, J. J. Bollinger, and A. M. Rey, *Nat. Comm.* **10**, 1581 (2019).
62. N. Shiba and T. Takayanagi, *JHEP* **1402**, 033 (2014).
63. J. Seidel, *Strongly Regular Graphs*, in *Surveys in Combinatorics*, ed. by B. Bollobas, London Mathematical Society Lecture Note Series, 157–180, Cambridge University Press, Cambridge (1979).
64. C. Godsil and G. Royle, *Strongly Regular Graphs*, in *Algebraic Graph Theory. Graduate Texts in Mathematics*, Vol. 207, Springer, New York (2001).
65. M. A. Jafarizadeh and S. Salimi, *Ann. Phys.* **322**, 1005 (2007).

ДИСПЕРСИЯ ИЗГИБНЫХ МОД В МЯГКИХ ДВУМЕРНЫХ РЕШЕТКАХ

А. Н. Ипатов ^{a,b*}, Д. А. Паршин ^{b**}, Д. А. Конюх ^{c***}

^a Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
195251, Санкт-Петербург, Россия

^b Академический университет им. Ж. И. Алфёрова
194021, Санкт-Петербург, Россия

^c Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук
194021, Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 18 июля 2021 г.,
после переработки 18 августа 2021 г.
Принята к публикации 20 августа 2021 г.

Построена последовательная теория спектров изгибных фононных мод в простых двумерных кристаллических решетках. Получены аналитические выражения для дисперсионных соотношений двумерных решеток различной конфигурации. Показано, что распространение изгибных мод, имеющих квадратичный закон дисперсии, становится возможным при взаимодействии каждого атома не только с ближайшими соседями, но и с более дальними атомами. При этом оказалось необходимым, чтобы знаки эффективных силовых констант различались, сохраняя при этом устойчивость системы. Продемонстрировано, что существует соотношение силовых констант решетки, зависящее от ее геометрической конфигурации, при котором учет влияния более дальних координационных сфер воспроизводит квадрат дисперсионного соотношения первой сферы, сохраняя его угловую изотропию в широком диапазоне волновых векторов.

DOI: 10.31857/S0044451022010047

1. ВВЕДЕНИЕ

Двумерные кристаллические материалы и структуры в последние десятилетия являются объектом исследований многих научных лабораторий, занимающихся разработкой и внедрением наноразмерной элементной базы [1]. В начальный период проводившихся исследований, в особенности после первых экспериментов с графеном [2, 3], основной интерес был в первую очередь направлен на электронные свойства подобных систем. В дальнейшем внимание исследователей было обращено на колебательные процессы как в двумерных углеродных решетках [4, 5], так и в других низкоразмерных кристаллических структурах [6]. Интерес к низкочастотным колебательным модам объясняется их определяющим влиянием на теплопроводность

материалов при низких температурах. Хорошо известно, что низкочастотные колебательные моды в газах, жидкостях и твердых телах как кристаллических, так и аморфных, носят акустический характер. Дисперсионная зависимость для плоских акустических волн является линейной и может быть представлена в виде $\omega = v_s k$, где ω — частота колебаний, а k — волновой вектор. Здесь важно отметить, что при малых k скорость звука v_s не зависит от частоты ω , в результате чего передача информации акустическими волнами может осуществляться практически без искажений.

Распространение упругих волн в среде описывается волновым уравнением [7],

$$\nabla^2 u = \frac{1}{v_s^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}, \quad (1)$$

где $u(\mathbf{r}, t)$ — смещение элемента системы относительно положения равновесия. Его решение в виде плоской бегущей волны

$$u(\mathbf{r}, t) \propto \exp(i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}))$$

определяет закон дисперсии $\omega(\mathbf{k})$.

* E-mail: andrei_ipatov@mail.ru
** E-mail: dmitry.a.parshin@gmail.com
*** E-mail: conyuh.dmitrij@yandex.ru

В общем случае дисперсионное соотношение следует из уравнения движения, описывающего процесс распространения колебаний. Так, в случае изгибных волн в тонких макроскопических пластинках уравнение движения принимает вид [7]

$$\frac{\rho h}{D} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \nabla^4 u, \quad (2)$$

где ρ — плотность материала пластинки, D — ее жесткость на изгиб и h — толщина. Этому уравнению соответствует уже не линейный, а квадратичный закон дисперсии $\omega \propto k^2$:

$$\omega = k^2 D / \rho h. \quad (3)$$

Несмотря на большое количество проведенных экспериментальных и теоретических исследований, вопрос о том, какой именно закон дисперсии будет реализован в двумерной системе с данными параметрами кристаллической решетки, остается открытым. В частности, в ряде работ [4, 5] было высказано предположение, что в случае решетки графена в пределе $k \rightarrow 0$ для изгибных волн должна выполняться дисперсионная зависимость $\omega \propto k^2$, характерная для тонких макроскопических мембран. Другие авторы, например [8–11], предполагают более сложный вид $\omega(\mathbf{k})$, сочетающий в себе как линейный, так и квадратичный члены, в зависимости от соотношения между упругими константами взаимодействия между атомами из различных координационных сфер. Проблема дисперсии изгибных мод для линейной цепочки атомов была детально проанализирована в книге [12], где также было продемонстрировано, что в общем случае дисперсионная зависимость $\omega(k)$ атомной цепочки в длинноволновом пределе $ka \ll 1$ содержит как линейное, так и квадратичное слагаемое.

В данной работе представлен теоретический анализ дисперсии упругих волн в двумерном кристаллическом материале. Основное внимание мы концентрируем на изгибных колебательных модах, для описания которых оказалось необходимым выйти за рамки приближения ближайших соседей. Наш подход основан на модели силовых констант Борна–фон Кармана. Окружающие выделенный атом соседи по кристаллической структуре разделяются на координационные сферы (оболочки) в зависимости от их относительного расположения. При этом эффективные упругие константы κ_j , соответствующие j -й оболочке, рассматриваются как свободные параметры модели, которые могут варьироваться, изменяя таким образом закон дисперсии. В результате решения полученных уравнений движения бы-

ли получены дисперсионные соотношения $\omega(\mathbf{k})$ для простых двумерных решеток различной конфигурации и проанализированы их зависимости от выбора силовых констант κ_j . Были определены условия, при которых закон дисперсии фоновых мод приобретает квадратичный характер, $\omega \propto k^2$, характерный для изгибных колебаний в тонких макроскопических пластинках [7], в отличие от обычных акустических волн, для которых выполняется соотношение $\omega \propto k$, и скорость звука $v_s = \partial\omega/\partial k$ при малых k оказывается конечной и не зависящей от частоты. Напротив, в случае изгибных волн зависимость $\omega \propto k^2$ приводит к тому, что в длинноволновом пределе $v_s \propto k \rightarrow 0$. Другими словами, низкочастотные изгибные колебания не могут распространяться в среде с квадратичным законом дисперсии. Нами установлено, что квадратичная зависимость $\omega \propto k^2$ для простых двумерных решеток различной геометрии может быть получена только при условии учета взаимодействия с атомами из нескольких координационных сфер, как это уже наблюдалось у одномерных атомных цепочек [12] и решетки графена [11]. При этом эффективные упругие константы, относящиеся к ближайшим соседям и к более удаленным атомам, могут существенно различаться и даже иметь разные знаки [13, 14]. Последнее условие, как оказалось, имеет принципиальное значение для дисперсии изгибных волн в двумерных решетках вне зависимости от их геометрической конфигурации.

2. ИЗГИБНЫЕ МОДЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ

2.1. Колебания двумерной квадратной решетки

Учет взаимодействия только с ближайшими соседями

Рассмотрим двумерную систему, атомы которой расположены в узлах ячеек квадратной решетки с периодом a , а эффективная сила упругости с константой взаимодействия κ_1 действует только между ближайшими соседями, по направлению к которым в декартовой системе координат выберем векторы трансляции,

$$\mathbf{a}_1 = a\mathbf{e}_x, \quad \mathbf{a}_2 = a\mathbf{e}_y. \quad (4)$$

Обозначим смещение атомов из положения равновесия через $u_{n,m}$, где индексы n и m соответствуют координатам атома x и y относительно осей. С

учетом того, что каждый атом окружен четырьмя ближайшими соседями, уравнение движения имеет вид

$$m \frac{d^2 u_{n,m}}{dt^2} = \kappa_1 (u_{n,m-1} + u_{n,m+1} + u_{n+1,m} + u_{n-1,m} - 4u_{n,m}). \quad (5)$$

Решение будем искать в виде плоской волны:

$$u_{n,m} = u_0 \exp(i\omega t) \exp(-i(n\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1 + m\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2)). \quad (6)$$

В результате подстановки (6) в (5) получаем дисперсионное соотношение

$$\omega_{(1)}^2 = 4\Omega_1^2 \left(\sin^2 \left(\frac{k_x a}{2} \right) + \sin^2 \left(\frac{k_y a}{2} \right) \right), \quad (7)$$

где $\Omega_1 = \sqrt{\kappa_1/m}$. Таким образом, в пределе малых k при учете взаимодействия атомов решетки только с ближайшими соседями наблюдается изотропный по отношению к направлению волнового вектора линейный закон дисперсии,

$$\omega_{(1)} \approx v_s k, \quad (8)$$

где $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$, $v_s = \Omega_1 a$ — скорость звука, не зависящая от частоты ω .

Атомы взаимодействуют с соседями из трех ближайших координационных сфер

Если допустить, что атомы могут взаимодействовать не только с ближайшими соседями из первой координационной сферы, но также и с атомами из второй и третьей сфер (всего в совокупности с 12 соседними атомами), уравнение движения (5) преобразуется к виду

$$m \frac{d^2 u_{n,m}}{dt^2} = \kappa_1 (u_{n,m-1} + u_{n,m+1} + u_{n+1,m} + u_{n-1,m} - 4u_{n,m}) + \kappa_2 (u_{n-1,m-1} + u_{n+1,m+1} + u_{n-1,m+1} + u_{n+1,m-1} - 4u_{n,m}) + \kappa_3 (u_{n,m-2} + u_{n,m+2} + u_{n+2,m} + u_{n-2,m} - 4u_{n,m}), \quad (9)$$

где κ_1 , κ_2 и κ_3 — соответствующие упругие константы. Полагая, что решения уравнения (9) по-прежнему могут быть представлены в виде суперпозиции собственных колебательных мод (6), перепишем (9):

$$-m\omega^2 = \kappa_1 (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2} - 4) + \kappa_2 (e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)} + e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)} + e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2)} + e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2)} - 4) + \kappa_3 (e^{i2\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{-i2\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{i2\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2} + e^{-i2\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2} - 4), \quad (10)$$

откуда следует закон дисперсии:

$$\omega_{(1-3)}^2 = 4 \left\{ \frac{\kappa_1}{m} \left(\sin^2 \left(\frac{k_x a}{2} \right) + \sin^2 \left(\frac{k_y a}{2} \right) \right) + \frac{\kappa_2}{m} \left(\sin^2 \left(\frac{a(k_x + k_y)}{2} \right) + \sin^2 \left(\frac{a(k_x - k_y)}{2} \right) \right) + \frac{\kappa_3}{m} \left(\sin^2(k_x a) + \sin^2(k_y a) \right) \right\}. \quad (11)$$

В пределе $ka \ll 1$ последнее выражение можно переписать, ограничившись первыми членами разложения в ряд,

$$\omega_{(1-3)}^2 \approx \frac{4k^2 a^2}{m} \left(\frac{\kappa_1}{4} + \frac{\kappa_2}{2} + \kappa_3 \right) = \left(\Omega_1^2 + 2\Omega_2^2 + 4\Omega_3^2 \right) k^2 a^2, \quad (12)$$

причем дисперсионное соотношение по-прежнему остается изотропным по отношению к направлению волнового вектора. Для того чтобы было возможным распространение волны упругой деформации в двумерной квадратной атомной решетке с одним атомом в элементарной ячейке, необходимо выполнение условия для упругих констант:

$$\frac{\kappa_1}{4} + \frac{\kappa_2}{2} + \kappa_3 > 0. \quad (13)$$

В случае, когда константы имеют разные знаки, например, при $\kappa_1 > 0$ и $\kappa_2, \kappa_3 < 0$, оказывается возможной ситуация, когда выполняется соотношение

$$\kappa_1 + 2\kappa_2 + 4\kappa_3 = 0, \quad (14)$$

при котором первый член в дисперсионном соотношении (12), соответствующий линейному закону дисперсии (8), исчезает, и сохраняются только следующие члены разложения в ряд,

$$\omega_{(1-3)}^2 \approx -\frac{4}{3} \left(\frac{\Omega_1^2}{16} (k_x^4 + k_y^4) + \frac{\Omega_2^2}{8} (k_x^4 + 6k_x^2 k_y^2 + k_y^4) + \Omega_3^2 (k_x^4 + k_y^4) \right) a^4. \quad (15)$$

В результате дисперсионная зависимость приобретает вид, характерный для изгибных мод, $\omega^2 \sim k^4$, но при этом даже при малых k в общем случае приобретает анизотропный характер по отношению к направлению волнового вектора. В этом проявляется отличие простой квадратной решетки от простой гексагональной (треугольной), которая в области длинных волн ведет себя как изотропная среда [15].

Следует отметить, что при определенном «магическом» наборе параметров, $\kappa_2 = -\kappa_1/4$, $\kappa_3 = -\kappa_1/8$, формула (11) преобразуется к виду

$$\omega_{(1-3)}^2 = 2\Omega_1^2 \left(\sin^2 \left(\frac{k_x a}{2} \right) + \sin^2 \left(\frac{k_y a}{2} \right) \right)^2, \quad (16)$$

что с точностью до множителя воспроизводит выражение для квадрата значения $\omega_{(1)}^2$, определенное выражением (7). Как будет показано ниже, значения «магических» упругих констант определяются единственным образом и зависят от геометрии решетки. Другими словами, включение взаимодействия с атомами, отстоящими более чем на один период решетки, при некотором соотношении упругих констант не только приводит к смене линейного закона дисперсии (8) на квадратичный, но и добавок при этом зависимость (15) для $ka \ll 1$ становится практически изотропной по отношению к направлению волнового вектора, как это было при взаимодействии только с атомами первой сферы, и приобретает вид

$$\omega_{(1-3)} \approx \frac{\Omega_1 a^2}{\sqrt{8}} k^2, \quad (17)$$

что, как и следовало ожидать, воспроизводит результат (15) при выборе $\kappa_2 = -\kappa_1/4$, $\kappa_3 = -\kappa_1/8$.

Таким образом, закон распространения изгибных колебаний в двумерной квадратной решетке в длинноволновом пределе оказывается идентичным известному дисперсионному соотношению для упругих волн в однородных тонких пластинках (3).

Смена характера дисперсионной зависимости с линейного на квадратичный при малых значениях волнового вектора хорошо видна на рис. 1, на котором приведены графики дисперсионных кривых, построенные с учетом взаимодействия с атомами только первой координационной сферы (7) и с учетом трех координационных сфер (11) при $\kappa_2 = -\kappa_1/4$, $\kappa_3 = -\kappa_1/8$. Для наглядности на рисунке отмечены точки симметрии первой зоны Бриллюэна, соответственно, $\Gamma(\mathbf{k} = (0, 0))$, $M(\mathbf{k} = (\pm\pi/a, 0))$ и $K(\mathbf{k} = (\pm\pi/a, \pm\pi/a))$. Квадратичный и изотропный характер зависимости (17) при малых значениях волнового вектора также хорошо заметен

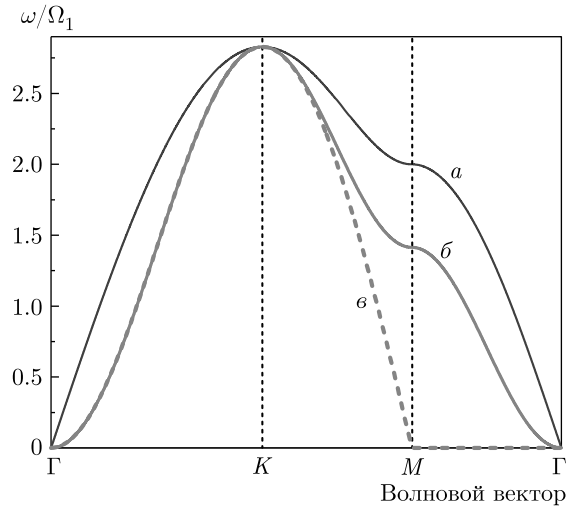


Рис. 1. Дисперсионная зависимость приведенной частоты $\omega_{(1-3)}(k_x, k_y)/\Omega_1$: *a* — с учетом первой координационной сферы (7), *б* — с учетом трех координационных сфер (11) при $\kappa_2 = -\kappa_1/4$, $\kappa_3 = -\kappa_1/8$, *в* — зависимость $\omega(k_x, k_y)/\Omega_1$, полученная при учете взаимодействия с атомами двух координационных сфер при $\kappa_2 = -\kappa_1/2$

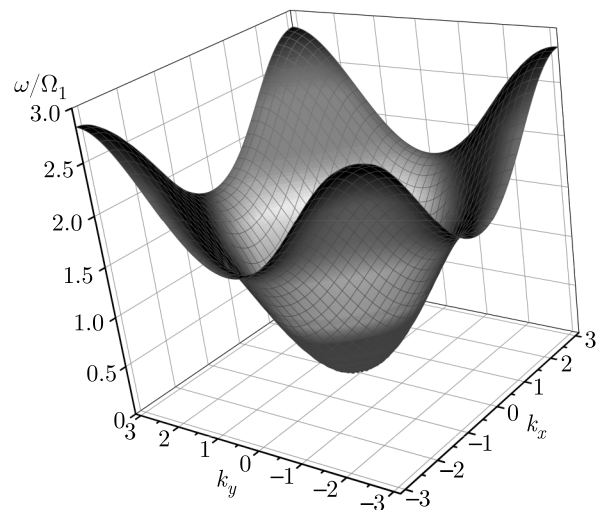


Рис. 2. Дисперсионная зависимость приведенной частоты $\omega_{(1-3)}(k_x, k_y)/\Omega_1$ с учетом трех координационных сфер (11) при $\kappa_2 = -\kappa_1/4$, $\kappa_3 = -\kappa_1/8$

на рис. 2, на котором представлено двумерное распределение $\omega_{(1-3)}(k_x, k_y)$ для «магического» соотношения упругих констант при взаимодействии с атомами из трех координационных сфер. Относительно представленных на рис. 1 графиков следует также отметить одну особенность квадратной решетки, для которой в случае учета трех координационных сфер частота упругих волн в *K*-точке Дирака первой зоны Бриллюэна не зависит от упругих констант

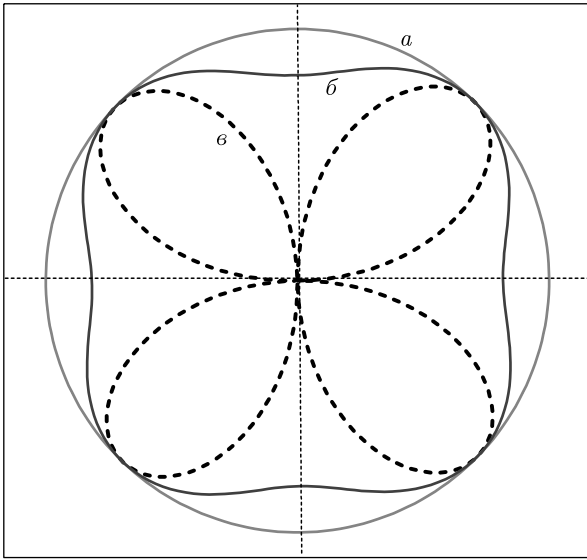


Рис. 3. Угловая зависимость приведенной частоты $\omega_{(1-3)}(k_x, k_y)/\omega_{max}$ при малых k : *a* — с учетом трех координационных сфер (11) при $\kappa_2 = -\kappa_1/4$, $\kappa_3 = -\kappa_1/8$; *б* — при $\kappa_2 = -\kappa_1/3$, $\kappa_3 = -5\kappa_1/12$; *в* — с учетом двух координационных сфер при $\kappa_2 = -\kappa_1/2$

второй и третьей сфер, и, как следует из (11), при любых их значениях равна $2\sqrt{2}\Omega_1$.

Следует обратить внимание на то, что смена линейной дисперсионной зависимости на квадратичную также может произойти при дополнительном учете взаимодействия только с атомами из второй координационной сферы. Как следует из (14), одной из возможных комбинаций упругих констант, обеспечивающих исчезновение линейного члена $\omega \sim k$, является $\kappa_2 = -\kappa_1/2$, что, согласно (14), как раз дает $\kappa_3 = 0$, т. е. вклад третьей сферы полностью исчезает. Однако, как видно на рис. 1, при этом появляется сильная анизотропия изгибных колебательных мод, при которой квадратичный характер дисперсии сохраняется для волновых векторов \mathbf{k} , направленных вдоль линии $\Gamma \rightarrow K$, в то время как для направления $\Gamma \rightarrow M$ их распространение оказывается невозможным.

Для наглядности на рис. 3 приведены зависимости частоты $\omega_{(1-3)}(\mathbf{k})$, приведенной к ее максимальному значению, от направления волнового вектора относительно орта \mathbf{e}_x при малых k . В случае трех сфер при $\kappa_2 = -\kappa_1/4$, $\kappa_3 = -\kappa_1/8$ зависимость $\omega(k_x, k_y)$, согласно (16), изотропна, как и при учете только первой координационной сферы. При других значениях упругих констант, например $\kappa_2 = -\kappa_1/3$, $\kappa_3 = -5\kappa_1/12$, возникает угловая анизотропия при сохранении квадратичной зависимости $\omega \sim k^2$. Кри-

вая, соответствующая учету взаимодействия только с соседями из первых двух координационных сфер при $\kappa_2 = -\kappa_1/2$ наглядно демонстрирует, что угловая зависимость становится существенно анизотропной, причем, как было указано выше, для направления $\Gamma \rightarrow M$

$$\omega(k_x, 0) = \omega(0, k_y) = 0$$

и, как видно на рис. 1, это выполняется не только в пределе малых k , но и во всем диапазоне изменения k_x и k_y .

Атомы взаимодействуют с атомами из произвольного числа координационных сфер

Легко убедиться, что условие (14) для силовых констант соответствует соотношению

$$\sum_{j=1}^3 N_j \kappa_j r_j^2 = 0. \quad (18)$$

Здесь N_j — число атомов в j -й координационной сфере, r_j — ее радиус, а κ_j — соответствующая константа взаимодействия. Действительно, в кристаллической решетке, ячейки которой представляют собой правильные N -угольники, атомы, взаимодействующие с которыми учитывается при расчете закона дисперсии изгибных мод, располагаются на соответствующих координационных окружностях с радиусами r_j и отстоят друг от друга на равные углы $\alpha_j = 2\pi/N_j$. Таким образом, уравнения (10), (11) для трех координационных сфер могут быть записаны в виде

$$\begin{aligned} \omega_{(1-3)}^2 &= \sum_{j=1}^3 \frac{\kappa_j}{m} \left(N_j - \sum_{n_j=1}^{N_j} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{n_j}) \right) = \\ &= 4 \sum_{j=1}^3 \frac{\kappa_j}{m} \left(\sum_{n_j=1}^{N_j/2} \sin^2 \left(\frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{n_j}}{2} \right) \right), \quad (19) \end{aligned}$$

где j — номер координационной сферы, n_j — индекс атома на ее поверхности, \mathbf{r}_{n_j} — его радиус-вектор, проведенный из начала координат,

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{n_j} = kr_j \cos(n_j \alpha_j + \phi_j), \quad (20)$$

ϕ_j — угол между \mathbf{k} и первым из радиус-векторов, \mathbf{r}_{1n_j} . В длинноволновом пределе, $ka \ll 1$, из (19) в первом порядке разложения в ряд имеем

$$\begin{aligned} \omega_{(1-3)}^2 &\approx \sum_j \frac{\kappa_j}{m} (kr_j)^2 \sum_{n_j=1}^{N_j/2} \cos^2 \left(\frac{2\pi n_j}{N_j} + \phi_j \right) = \\ &= \frac{k^2}{4m} \sum_{j=1}^3 N_j \kappa_j r_j^2, \quad (21) \end{aligned}$$

откуда следует условие для силовых констант (18), при котором линейный закон дисперсии сменяется квадратичным (16). Для рассматриваемой двумерной квадратной решетки $N_j = 4$, а радиусы окружностей равны, соответственно, $r_1 = a$, $r_2 = \sqrt{2}a$, $r_3 = 2a$, что в результате и приводит к полученному ранее соотношению (14).

Следует отметить, что соотношение вида (18) должно выполняться в общем случае для любого числа координационных сфер, атомы на которых располагаются в вершинах вписанных правильных N -угольников. Это утверждение можно проверить, в частности, путем дополнительного учета взаимодействия с восемью атомами из четвертой координационной сферы, которую также можно рассматривать как две одинаковые сферы, содержащие по четыре атома и повернутые друг относительно друга на угол $\pi/4$.

Уравнение, аналогичное (10), теперь приобретает вид

$$\begin{aligned} -m\omega^2 = & \kappa_1 \left\{ e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} - 4 \right\} + \\ & + \kappa_2 \left\{ e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)} + e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)} + e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2)} + \right. \\ & + e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2)} - 4 \left. \right\} + \kappa_3 \left\{ e^{i2\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{-i2\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{i2\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + \right. \\ & + e^{-i2\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} - 4 \left. \right\} + \kappa_4 \left\{ e^{i\mathbf{k}\cdot(2\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)} + e^{-i\mathbf{k}\cdot(2\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)} + \right. \\ & + e^{i\mathbf{k}\cdot(2\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2)} + e^{-i\mathbf{k}\cdot(2\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2)} + e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1+2\mathbf{a}_2)} + \\ & + e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1+2\mathbf{a}_2)} + e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1-2\mathbf{a}_2)} + e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1-2\mathbf{a}_2)} - 8 \left. \right\}. \quad (22) \end{aligned}$$

Соответствующий закон дисперсии записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} \omega_{(1-4)}^2 = & 4 \left\{ \frac{\kappa_1}{m} \left(\sin^2 \left(\frac{k_x a}{2} \right) + \sin^2 \left(\frac{k_y a}{2} \right) \right) + \right. \\ & + \frac{\kappa_2}{m} \left(\sin^2 \left(\frac{a(k_x+k_y)}{2} \right) + \sin^2 \left(\frac{a(k_x-k_y)}{2} \right) \right) + \\ & + \frac{\kappa_3}{m} \left(\sin^2(k_x a) + \sin^2(k_y a) \right) + \\ & + \frac{\kappa_4}{m} \left(\sin^2 \left(\frac{a(2k_x+k_y)}{2} \right) + \sin^2 \left(\frac{a(2k_x-k_y)}{2} \right) \right) + \\ & \left. + \sin^2 \left(\frac{a(k_x+2k_y)}{2} \right) + \sin^2 \left(\frac{a(k_x-2k_y)}{2} \right) \right\} \quad (23) \end{aligned}$$

и в пределе $ka \ll 1$ при ограничении первыми членами разложения в ряд может быть переписан как

$$\omega_{(1-4)}^2 \approx \left(\Omega_1^2 + 2\Omega_2^2 + 4\Omega_3^2 + 10\Omega_4^2 \right) k^2 a^2, \quad (24)$$

где $\Omega_4 = \sqrt{\kappa_4/m}$, причем изотропия дисперсии относительно направления волнового вектора по-

прежнему сохраняется. Последнее выражение эквивалентно сумме (21) для четырех слагаемых, где $N_4 = 8$, $r_4 = \sqrt{5}a$. Таким образом, при дополнительном учете атомов из следующей координационной сферы соотношение (14), определяющее условия, при которых линейный характер дисперсии сменяется квадратичным, преобразуется к виду

$$\Omega_1^2 + 2\Omega_2^2 + 4\Omega_3^2 + 10\Omega_4^2 = 0. \quad (25)$$

По такой же схеме будет осуществляться дальнейшее увеличение числа координационных сфер, причем независимо от их количества условием смены характера дисперсии будет оставаться равенство нулю суммы

$$\sum_{j=1} N_j \kappa_j r_j^2$$

по всем учитываемым сферам.

2.2. Колебания двумерной треугольной решетки

Учет взаимодействия только с ближайшими соседями

Ближайшие соседи в первой координационной сфере двумерной треугольной (простой гексагональной) решетки расположены в вершинах правильного шестиугольника со стороной a . Пара трансляционных векторов в декартовой системе координат может быть выбрана как

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= \frac{a}{2} (\mathbf{e}_x + \sqrt{3}\mathbf{e}_y), \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{a}{2} (\mathbf{e}_x - \sqrt{3}\mathbf{e}_y). \end{aligned} \quad (26)$$

Динамика атома, положение которого относительно осей, направленных вдоль векторов трансляции, определяется индексами n и m , и дисперсионное соотношение представляется в форме

$$\omega_{(1)}^2 = \Omega_1^2 \left\{ N_1 - (e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_1)} + e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_1)}) \right\}, \quad (27)$$

где $N_1 = 6$, $\Omega_1 = \sqrt{\kappa_1/m}$, и может быть переписано в явном виде с учетом (26):

$$\begin{aligned} \omega_{(1)}^2 = & 4\Omega_1^2 \left\{ \sin^2 \left(\frac{(k_x + \sqrt{3}k_y)a}{4} \right) + \right. \\ & \left. + \sin^2 \left(\frac{(k_x - \sqrt{3}k_y)a}{4} \right) + \sin^2 \left(\frac{k_x a}{2} \right) \right\}. \quad (28) \end{aligned}$$

В длинноволновом пределе в первом порядке разложения в ряд дисперсионная зависимость является изотропной по отношению к направлению векторов трансляции и определяется линейным членом, $\omega \sim k$:

$$\omega_{(1)}^2 \approx \frac{3}{2} \Omega_1^2 k^2 a^2. \quad (29)$$

Аналогично тому, как это было сделано в (19), формула (27) может быть переписана в виде

$$\omega_{(1)}^2 = 4\Omega_1^2 \left(\sum_{n_1=1}^{N_1/2} \sin^2 \left(\frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{n_1}}{2} \right) \right), \quad (30)$$

где $N_1 = 6$, а скалярные произведения радиус-векторов \mathbf{r}_{n_1} и волнового вектора \mathbf{k} определяются в соответствии с (20), где $r_1 = a$, $\phi_1 = 0$. В пределе $ka \ll 1$ в первом порядке разложения в ряд выражение (30) преобразуется к виду

$$\omega_{(1)}^2 \approx \Omega_1^2 \sum_{n_1=1}^{N_1/2} \cos^2 \left(\frac{2\pi n_1}{N_1} \right) = \frac{3}{2} \Omega_1^2 k^2 a^2, \quad (31)$$

что в точности совпадает с формулой (29). Таким образом, как и в случае квадратной решетки, при учете взаимодействия только с ближайшими соседями из первой координационной сферы дисперсионная зависимость $\omega(k)$ является изотропной по отношению к направлению волнового вектора и линейной (8), где в данном случае $v_s = \sqrt{3/2} \Omega_1 a$.

Учет взаимодействия с атомами из трех ближайших координационных сфер

При дополнительном включении взаимодействия с атомами из второй и третьей координационных сфер, которые также расположены в вершинах правильных шестиугольников, дисперсионная зависимость приобретает вид

$$\begin{aligned} \omega^2 = & \Omega_1 \left\{ N_1 - (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2} + \right. \\ & \left. + e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)} + e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)}) \right\} + \\ & + \Omega_2 \left\{ N_2 - (e^{i\mathbf{k} \cdot (2\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)} + e^{-i\mathbf{k} \cdot (2\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)} + e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + 2\mathbf{a}_2)} + \right. \\ & \left. + e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + 2\mathbf{a}_2)} + e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2)} + e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2)}) \right\} + \\ & + \Omega_3 \left\{ N_3 - (e^{i2\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{-i2\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{2i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2} + e^{-2i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2} + \right. \\ & \left. + e^{2i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)} + e^{-2i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)}) \right\}, \quad (32) \end{aligned}$$

где $N_1 = N_2 = N_3 = 6$, $\Omega_2 = \sqrt{\kappa_2/m}$ и $\Omega_3 = \sqrt{\kappa_3/m}$ — соответствующие собственные частоты

для второй и третьей координационных сфер. Последняя формула также может быть переписана в явном виде с учетом (26):

$$\begin{aligned} \omega_{(1-3)}^2 = & 4\Omega_1^2 \left\{ \sin^2 \left(\frac{(k_x + \sqrt{3}k_y)a}{4} \right) + \right. \\ & \left. + \sin^2 \left(\frac{(k_x - \sqrt{3}k_y)a}{4} \right) + \sin^2 \left(\frac{k_x a}{2} \right) \right\} + \\ & + 4\Omega_2^2 \left\{ \sin^2 \left(\frac{(3k_x + \sqrt{3}k_y)a}{4} \right) + \right. \\ & \left. + \sin^2 \left(\frac{(3k_x - \sqrt{3}k_y)a}{4} \right) + \sin^2 \left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2} \right) \right\} + \\ & + 4\Omega_3^2 \left\{ \sin^2 \left(\frac{(k_x + \sqrt{3}k_y)a}{2} \right) + \right. \\ & \left. + \sin^2 \left(\frac{(k_x - \sqrt{3}k_y)a}{2} \right) + \sin^2(k_x a) \right\}. \quad (33) \end{aligned}$$

При этом, как и в аналогичной ситуации с квадратной решеткой, при определенном «магическом» наборе параметров, $\kappa_2 = -\kappa_1/5$, $\kappa_3 = -\kappa_1/10$, формула (32) с точностью до численного множителя воспроизводит квадрат выражения (27), описывающего закон дисперсии с учетом взаимодействия только с атомами из ближайшей координационной сферы.

Дисперсионное соотношение вновь может быть преобразовано аналогично (19), (20). В длинноволновом пределе, $ka \ll 1$, как и в случае квадратной решетки (21), с учетом того, что $N_j = 6$ (для всех $j = 1, 2, 3$), а радиусы координационных окружностей равны $r_1 = a$, $r_2 = \sqrt{3}$, $r_3 = 2a$, закон дисперсии приобретает вид

$$\begin{aligned} \omega_{(1-3)}^2 \approx & \frac{k^2}{4m} \sum_{j=1}^3 N_j \kappa_j r_j^2 = \\ & = \frac{3}{2} (\Omega_1^2 + 3\Omega_2^2 + 4\Omega_3^2) k^2 a^2. \quad (34) \end{aligned}$$

Отсюда следует соотношение для упругих констант, при котором исчезает линейный член $\omega \sim k$,

$$\kappa_1 + 3\kappa_2 + 4\kappa_3 = 0, \quad (35)$$

а дисперсионная зависимость при малых значениях волнового вектора приобретает квадратичный характер и преобразуется к форме

$$\omega_{(1-3)}^2 \approx -\frac{3}{32} (\Omega_1^2 + 9\Omega_2^2 + 16\Omega_3^2) k^4 a^4. \quad (36)$$

Так, например, при выборе $\kappa_2 = -\kappa_1/5$, $\kappa_3 = -\kappa_1/10$ формула (36) приобретает вид

$$\omega_{(1-3)}^2 \approx \frac{9}{40} \Omega_1^2 k^4 a^4, \quad (37)$$

эквивалентный закону дисперсии для изгибных волн в однородных тонких пластинках (3).

Важно отметить, что, в отличие от квадратной решетки, для которой учет влияния двух следующих координационных сфер с точностью до множителя воспроизводит выражение для квадрата дисперсионного соотношения, соответствующего первой сфере, только при одной-единственной комбинации упругих констант ($\kappa_2 = -\kappa_1/4$, $\kappa_3 = -\kappa_1/8$), для двумерной треугольной решетки в пределе $ka \ll 1$ это выполняется не только при $\kappa_2 = -\kappa_1/5$, $\kappa_3 = -\kappa_1/10$, но и для всех возможных их комбинаций, удовлетворяющих условию (35). При этом, как следует из (36), при смене линейного характера дисперсионной зависимости (31) на квадратичный (36) при всех возможных сочетаниях упругих констант (35) при малых k будет сохраняться угловая изотропия закона дисперсии. Однако необходимо обратить внимание на то, что, как и в случае квадратной решетки, точное воспроизведение квадрата закона дисперсии первой координационной сферы во всем диапазоне значений волнового вектора у треугольной решетки при учете влияния трех оболочек также происходит только при одном-единственном «магическом» соотношении, $\kappa_2 = -\kappa_1/5$, $\kappa_3 = -\kappa_1/10$.

Смена характера дисперсионной зависимости при малых значениях волнового вектора хорошо видна на рис. 4, на котором построены графики дисперсионных кривых с учетом взаимодействия с атомами только первой координационной сферы (28), с учетом двух сфер при $\kappa_2 = -\kappa_1/3$ и с учетом трех сфер при $\kappa_2 = -\kappa_1/5$, $\kappa_3 = -\kappa_1/10$. На рисунке вновь для наглядности отмечены точки симметрии первой зоны Бриллюэна, соответственно, $\Gamma(\mathbf{k} = (0, 0))$, $M(\mathbf{k} = (0, 2\pi/\sqrt{3}a))$ и $K(\mathbf{k} = (2\pi/3a, 2\pi/\sqrt{3}a))$.

Квадратичная зависимость (36) и ее близкое к изотропному угловое распределение для малых k также хорошо видны на рис. 5, где представлено двумерное изображение $\omega_{(1-3)}(k_x, k_y)$, соответствующее «магическому» соотношению упругих констант при взаимодействии с атомами из трех координационных сфер.

Отдельный интерес представляет изменение закона дисперсии в зависимости от соотношения между силовыми константами при увеличении волно-

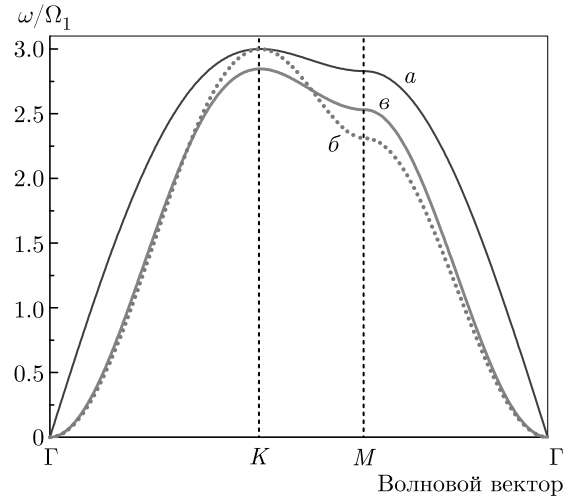


Рис. 4. Дисперсионная зависимость приведенной частоты $\omega_{(1)}(k_x, k_y)/\Omega_1$: *a* — с учетом первой координационной сферы (28), *b* — с учетом двух координационных сфер $\omega_{(1-2)}(k_x, k_y)/\Omega_1$ при $\kappa_2 = -\kappa_1/3$ и *c* — с учетом трех координационных сфер $\omega_{(1-3)}(k_x, k_y)/\Omega_1$ при $\kappa_2 = -\kappa_1/5$, $\kappa_3 = -\kappa_1/10$

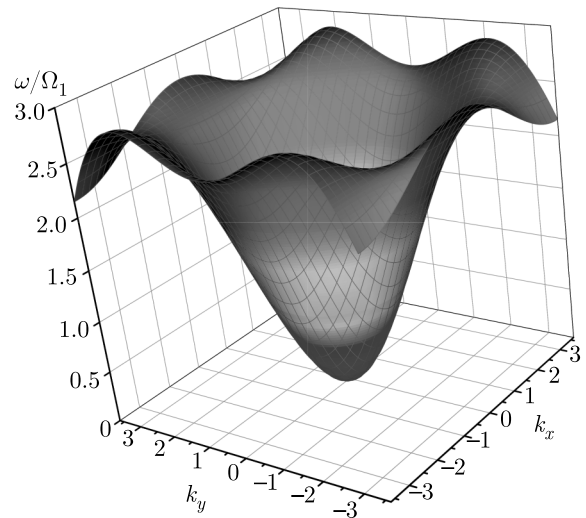


Рис. 5. Дисперсионная зависимость приведенной частоты $\omega_{(1-3)}(k_x, k_y)/\Omega_1$ с учетом трех координационных сфер при $\kappa_2 = -\kappa_1/5$, $\kappa_3 = -\kappa_1/10$

вого вектора. На рис. 6а изображены дисперсионные зависимости, построенные с учетом взаимодействия с атомами из трех координационных сфер при различных наборах упругих констант, удовлетворяющих условию (35). Легко видеть, что с изменением константы κ_2 в сторону положительных значений по мере удаления от «магического» соотношения (синяя линия) зависимость частоты от

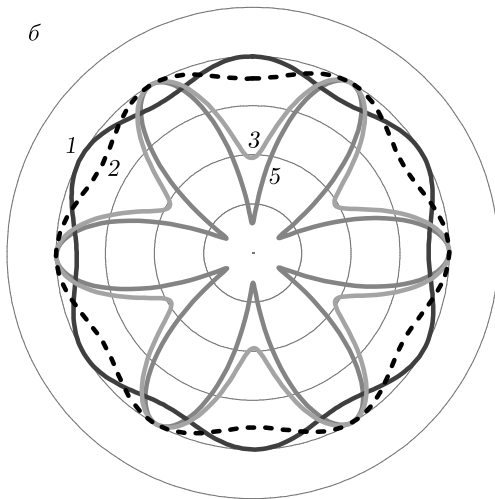
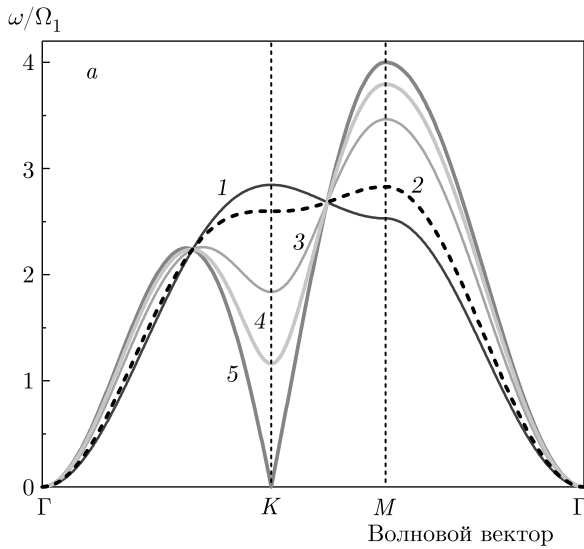


Рис. 6. а) Дисперсионная зависимость приведенной частоты $\omega_{(1-3)}(k_x, k_y)/\Omega_1$ с учетом трех координационных сфер при различных значениях упругих констант, удовлетворяющих условию (35): 1 — $\kappa_2 = -\kappa_1/5$; 2 — $\kappa_2 = 0$; 3 — $\kappa_2 = 0.5\kappa_1$; 4 — $\kappa_2 = 0.8\kappa_1$; 5 — $\kappa_2 = \kappa_1$. б) Соответствующие угловые зависимости приведенной частоты $\omega_{(1-3)}/\omega_{max}$ при значении модуля волнового вектора $k = 2\pi/3a$

волнового вектора перестает быть монотонной, при этом по-прежнему сохраняется квадратичный характер в области $ka \ll 1$. При этом на дисперсионной кривой появляется участок, где групповая скорость отрицательна, $d\omega/dk < 0$, так называемая область обратной волны [16]. Более того, при некотором критическом соотношении $\kappa_1 = \kappa_2 = 1, \kappa_3 = -1$ (красная кривая) частота колебаний в K -точке Дирака обращается в нуль и дальнейшее увеличение

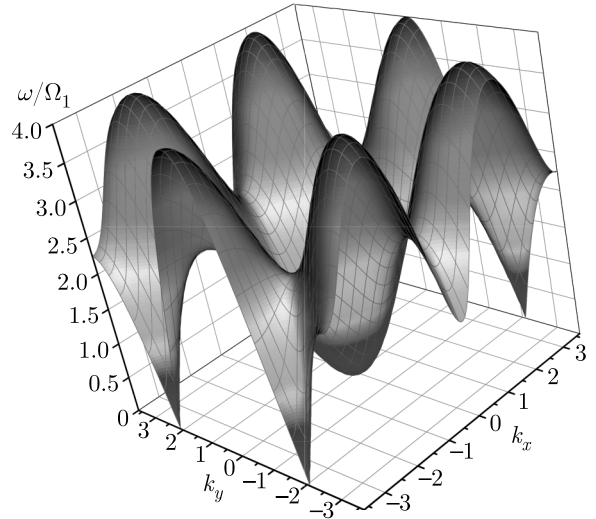


Рис. 7. Дисперсионная зависимость приведенной частоты $\omega_{(1-3)}(k_x, k_y)/\Omega_1$ с учетом трех координационных сфер при значениях упругих констант $\kappa_2 = \kappa_1, \kappa_3 = -\kappa_1$ (красная линия 5 на рис. 6)

κ_2 приведет к потере устойчивости системы. При этом, как видно на рис. 6а, в отличие от длинноволновой области $ka \ll 1$, для которой любая комбинация упругих констант, удовлетворяющая соотношению (35), обеспечивает изотропный характер зависимости $\omega \sim k^2$ (36), ситуация при больших значениях волнового вектора в корне меняется. На рис. 6б представлены зависимости приведенной частоты $\omega(k_x, k_y)/\omega_{max}$ от угла между направлением волнового вектора \mathbf{k} и ортом \mathbf{e}_x , построенные при $k = 2\pi/3a$, что соответствует точке M первой зоны Бриллюэна. Из графиков следует, что при «магическом» соотношении констант $\kappa_2 = -\kappa_1/5, \kappa_3 = -\kappa_1/10$ угловая зависимость все еще близка к изотропной (синяя линия) даже при больших k , в то время как по мере приближения к критическим значениям $\kappa_1 = \kappa_2 = 1, \kappa_3 = -1$ анизотропия возрастает и частота при \mathbf{k} , соответствующих направлениям на K -точки Дирака, стремится к нулю, в то время как для направлений на точки M частота оказывается максимальной, что согласуется с рис. 6а. Эта угловая анизотропия хорошо видна также на рис. 7, на котором изображена дисперсионная зависимость, построенная для критического соотношения констант с учетом взаимодействия атомов из трех координационных сфер. Отчетливо видно, что при малых k закон дисперсии носит квадратичный и изотропный характер, в то время как по мере увеличения модуля волнового вектора анизотропия возрастает, и в K -точках Дирака частота равна нулю.

Этот результат согласуется с предсказанным в работе [15] появлением при длинах волн сравнимых с расстоянием между частицами в решетке «звуковых каналов», в которых скорость распространения волн много больше скоростей распространения фононов в других направлениях, что также подтверждается в экспериментах по исследованию теплопроводности кристаллических структур [17]. Здесь важно еще раз отметить, что, как видно на рис. 6б, при «магическом» соотношении упругих констант простая двумерная треугольная решетка ведет себя как изотропная среда в широком диапазоне длин волн, а не только в пределе $ka \ll 1$.

Учет взаимодействия с атомами из произвольного числа координационных сфер

По аналогии с квадратной решеткой определим, какое влияние на закон дисперсии оказывает взаимодействие с атомами из более удаленных координационных сфер. Для примера в уравнение (32) добавим атомы из четвертой сферы, которая представляет собой две одинаковые окружности, содержащие по шесть атомов и повернутые друг относительно друга на угол $\pi/6$. Важно отметить, что, в отличие от ситуации с квадратной решеткой, в совокупности эти две сферы не являются правильным вписанным N -угольником и поэтому подход, основанный на выражении (19), применим только к каждой из них по отдельности. Уравнение, описывающее закон дисперсии, теперь принимает вид

$$\begin{aligned} \omega^2 = & \Omega_1 \left\{ (N_1 - (e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + \right. \\ & \left. + e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)} + e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)})) \right\} + \\ & + \Omega_2 \left\{ N_2 - (e^{i\mathbf{k}\cdot(2\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)} + e^{-i\mathbf{k}\cdot(2\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)} + e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1+2\mathbf{a}_2)} + \right. \\ & \left. + e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1+2\mathbf{a}_2)} + e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2)} + e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2)}) \right\} + \\ & + \Omega_3 \left\{ N_3 - (e^{i2\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{-i2\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{2i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + e^{-2i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + \right. \\ & \left. + e^{2i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)} + e^{-2i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)}) \right\} + \\ & + \Omega_4 \left\{ 2N_4 - (e^{i\mathbf{k}\cdot(3\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)} + e^{-i\mathbf{k}\cdot(3\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)} + \right. \\ & \left. + e^{i\mathbf{k}\cdot(2\mathbf{a}_1+3\mathbf{a}_2)} + e^{-i\mathbf{k}\cdot(2\mathbf{a}_1+3\mathbf{a}_2)} + \right. \\ & \left. + e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1-2\mathbf{a}_2)} + e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1-2\mathbf{a}_2)}) - \right. \\ & \left. - (e^{i\mathbf{k}\cdot(3\mathbf{a}_1+2\mathbf{a}_2)} + e^{-i\mathbf{k}\cdot(3\mathbf{a}_1+2\mathbf{a}_2)} + \right. \\ & \left. + e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1+3\mathbf{a}_2)} + e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1+3\mathbf{a}_2)} + \right. \\ & \left. + e^{i\mathbf{k}\cdot(2\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2)} + e^{-i\mathbf{k}\cdot(2\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2)}) \right\}, \quad (38) \end{aligned}$$

где $N_4 = 6$, $\Omega_4 = \sqrt{\kappa_4/m}$. В результате дисперсионную зависимость можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \omega_{(1-4)}^2 = & \omega_{(1-3)}^2 + 4\Omega_4^2 \left\{ \sin^2 \left(\frac{(k_x + 3\sqrt{3}k_y)a}{4} \right) + \right. \\ & + \sin^2 \left(\frac{(k_x - 3\sqrt{3}k_y)a}{4} \right) + \sin^2 \left(\frac{(5k_x + \sqrt{3}k_y)a}{4} \right) + \\ & + \sin^2 \left(\frac{(5k_x - \sqrt{3}k_y)a}{4} \right) + \sin^2 \left(\frac{(2k_x + \sqrt{3}k_y)a}{2} \right) + \\ & \left. + \sin^2 \left(\frac{(2k_x - \sqrt{3}k_y)a}{2} \right) \right\}, \quad (39) \end{aligned}$$

где значение $\omega_{(1-3)}^2$ определено согласно (33). В пределе $ka \ll 1$ с учетом (34) закон дисперсии для четырех взаимодействующих сфер приобретает вид

$$\omega_{(1-4)}^2 \approx \frac{3}{2} (\Omega_1^2 + 3\Omega_2^2 + 4\Omega_3^2 + 14\Omega_4^2) k^2 a^2, \quad (40)$$

что согласуется с результатом суммирования по четырем координационным сферам аналогично формуле (21), где $r_4 = \sqrt{7}a$. Таким образом, в случае учета взаимодействия с атомами из четырех координационных сфер условием смены линейного закона дисперсии на квадратичный становится соотношение

$$\Omega_1^2 + 3\Omega_2^2 + 4\Omega_3^2 + 14\Omega_4^2 = 0. \quad (41)$$

Дальнейшее увеличение числа учитываемых сфер, как и в случае квадратной решетки, может быть осуществлено аналогичным образом.

3. ДИНАМИЧЕСКАЯ МАТРИЦА ИЗГИБНЫХ МОД

В этом разделе рассмотрим альтернативный подход к определению колебательных спектров системы взаимодействующих частиц, основанный на использовании динамической матрицы силовых констант (она же гессиан потенциальной поверхности). Для простоты рассмотрим систему, содержащую N взаимодействующих частиц с единичными массами. Смещения $u_i(t)$ атома с индексом i такой системы вблизи ее положения равновесия в общем виде описывается уравнением движения

$$\frac{d^2 u_i(t)}{dt^2} = -\hat{M} u_i(t), \quad (42)$$

в котором \hat{M} — динамическая матрица размером $N \times N$. Собственные числа динамической матрицы \hat{M} соответствуют квадратам собственных колебательных частот ω_i^2 . При рассмотрении большой

конечной системы $N = \text{const} \gg 1$ матрица \hat{M} по своей сути является ее дискретным лапласианом. В скалярной модели смещений динамическая матрица \hat{M} выражается через энергию взаимодействия частиц U следующим образом:

$$M_{ij} = \frac{\partial^2 U}{\partial u_i \partial u_j}. \quad (43)$$

В такой записи видно, что квадратная динамическая матрица \hat{M} является симметричной матрицей: $M_{ij} = M_{ji}$. Важным симметричным свойством системы является ее трансляционная инвариантность относительно сдвига $u \rightarrow u + \text{const}$. Это свойство накладывает ограничения на вид динамической матрицы в виде правила сумм:

$$\sum_i M_{ij} = \sum_j M_{ij} = 0. \quad (44)$$

Пусть динамическая матрица $\hat{M}^{(1)}$ описывает взаимодействие только между ближайшими соседями, расположенными в узлах некоторой кристаллической решетки. Тогда она может быть представлена в следующем виде:

$$\hat{M}^{(1)} = \hat{D} - \hat{B}. \quad (45)$$

Здесь матрица весов \hat{D} — диагональная матрица, элемент которой D_{ii} равен числу ближайших атомов, с которым взаимодействует атом i , т. е. числу атомов из первой координационной сферы. Симметричная матрица смежности \hat{B} устроена так, что ее элемент B_{ij} равен 1 и отличен от нуля, только если есть взаимодействие между атомами с номерами i и j . Из такого представления следует, что

$$D_{ii} = \sum_j B_{ij},$$

и, таким образом, обеспечивает выполнение условия (44) для динамической матрицы:

$$\sum_j M_{ij}^{(1)} = 0.$$

Пусть динамическая матрица $\hat{M}^{(n)}$ описывает взаимодействие с атомами из n -й координационной сферы. Тогда полная динамическая матрица, которая описывает взаимодействие атома со всей решеткой, представима в следующем виде:

$$\hat{M} = \sum_{n \geq 1} \kappa_n \hat{M}^{(n)}. \quad (46)$$

Константы κ_n представляют собой константы взаимодействия в соответствующих координационных сферах. При некотором соотношении между этими упругими константами κ_n полная динамическая

матрица может быть представима в следующем виде:

$$\hat{M} = \alpha \hat{M}^{(1)} (\hat{M}^{(1)})^T. \quad (47)$$

где $\alpha > 0$ — некоторый масштабный множитель. В таком представлении динамическая матрица $\hat{M}^{(1)}$ играет роль матрицы инцидентности (с точностью до ортогонального преобразования), строки которой нумеруют атомы, а столбцы нумеруют связи между атомами. При этом матрица $\hat{M}^{(1)}$ является квадратной, и число связей системы равно ее числу степеней свободы N . В результате система, описываемая динамической матрицей $\hat{M}^{(1)} (\hat{M}^{(1)})^T$, согласно правилу Максвелла [18] обладает нулевой макроскопической жесткостью. Таким образом, среда становится предельно мягкой, и в ней не могут распространяться колебания с большой длиной свободного пробега.

Для нахождения «магического» соотношения между константами упругости κ_n , при котором выполняется условие (47), воспользуемся представлением (45):

$$\hat{M} = \alpha (\hat{D} - \hat{B}) (\hat{D} - \hat{B})^T. \quad (48)$$

Будем считать, что каждый атом в решетке связан с одинаковым числом соседей D . В случае простой квадратной решетки $D = 4$, в случае простой треугольной решетки $D = 6$. Учитывая, что матрицы \hat{D} и \hat{B} являются симметричными, из сравнения (46) и (48) можно найти соотношение для определения упругих констант κ_n :

$$\sum_{n \geq 1} \kappa_n \hat{M}^{(n)} = 2\alpha D \hat{M}^{(1)} - \alpha \hat{M}^{(1)} \hat{Q}^{(1)}, \quad (49)$$

где $\hat{Q}^{(1)} = \hat{D} + \hat{B}$. Матрица $\hat{M}^{(1)} \hat{Q}^{(1)}$ описывает взаимодействие не соседних атомов i и j , а атомов, имеющих хотя бы одного общего соседа, т. е. соседей второго порядка. Действительно, вклад в сумму

$$\sum_k B_{ik} B_{jk}$$

будет отличен от нуля, только если атом с номером k взаимодействует с атомами с номером i и с номером j . При этом матрица $\hat{M}^{(1)} \hat{Q}^{(1)}$ может описывать взаимодействие атомов из нескольких координационных сфер. В общем случае для описания взаимодействия с соседями порядка m выбирается матрица $\hat{D}^m - \hat{B}^m$.

В случае простой квадратной решетки $\hat{M}^{(1)} \hat{Q}^{(1)}$ описывает взаимодействие с атомами, лежащими во второй и третьей координационных сферах. При этом каждый атом имеет двух соседей второго порядка из второй сферы и одного из третьей. В этом

случае, как следует из (49), $\kappa_1 = 2\alpha D = 8\alpha$, $\kappa_2 = -2\alpha$ и $\kappa_3 = -\alpha$, что в точности воспроизводит «магический» набор силовых констант, удовлетворяющий соотношению (14). Наличие отрицательных связей в более дальнем взаимодействии и делает среду достаточно мягкой для распространения в ней упругих колебаний. Для получения такой предельно мягкой среды можно пренебречь взаимодействием с другими координационными сферами с $n \geq 4$.

Для простой треугольной решетки матрица $\hat{M}^{(1)}\hat{Q}^{(1)}$ включает в себя взаимодействие с атомами, лежащими в первой, во второй и в третьей координационных сферах. Как и в случае простой квадратной решетки, каждый атом имеет двух соседей второго порядка из второй сферы и одного из третьей, но также и двух соседей второго порядка из первой координационной сферы. В результате получаем «магическое» соотношение

$$\kappa_1 = 2\alpha(D - 1) = 10\alpha, \quad \kappa_2 = -2\alpha, \quad \kappa_3 = -\alpha,$$

удовлетворяющее условию (35).

Таким образом, условие (47), которое обеспечивает воспроизведение квадрата закона дисперсии первой координационной сферы во всем диапазоне значений волнового вектора, выполняется при единственном наборе упругих констант, значения которых определяются геометрией решетки. При этом суммирование (46) осуществляется по всем координационным сферам, в которых присутствуют соседи второго порядка. Интересно проверить полученные результаты на примере сотовидной гексагональной решетки графена, элементарная ячейка которого, в отличие от рассмотренных выше простых квадратной и треугольной решеток, содержит два атома [4]. Каждый атом графена имеет $D = 3$ ближайших соседей и один соседний узел второго порядка во второй координационной сфере. В этом случае матрица $\hat{M}^{(1)}\hat{Q}^{(1)}$ описывает взаимодействие с атомами только из второй координационной сферы, что приводит к «магическим» соотношениям $\kappa_1 = 2\alpha D = 6\alpha$, $\kappa_2 = -\alpha$. Этот результат в точности совпадает со значениями силовых констант, при которых, согласно [19, 20], происходит смена линейного закона дисперсии на квадратичный для изгибных волн в кристаллической решетке графена. Таким образом, предлагаемый подход к анализу дисперсии изгибных мод в двумерных решетках может быть применен к системам любой геометрической конфигурации, обладающим определенной симметрией.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы предлагаем простую модель для изгибных мод в двумерной кристаллической решетке, позволяющую получить наглядные аналитические формулы для дисперсионных соотношений без проведения численных расчетов. В результате проведенного теоретического анализа фононных спектров в простых двумерных кристаллических решетках был выявлен ряд особенностей, которые позволили сделать выводы об условиях, при которых возможно распространение изгибных волн, для которых характерен квадратичный закон дисперсии $\omega \sim k^2$. Показано, что независимо от геометрии элементарной ячейки двумерной решетки, для смены линейной дисперсионной зависимости на квадратичную необходимо учитывать взаимодействие каждого атома не только с ближайшими соседями, но и с атомами из более удаленных координационных сфер. При этом оказалось, что при описании динамики решетки в рамках модели силовых констант Борна–фон Кармана для возникновения квадратичной дисперсионной зависимости необходимо, чтобы эффективные упругие константы, соответствующие разным координационным сферам, имели разные знаки и были связаны между собой соотношением вида (18). Другими словами, физической причиной смены закона дисперсии с линейного на квадратичный является полная компенсация положительных упругих констант отрицательными. В результате изгибный модуль упругости и скорость звука в длинноволновом пределе обращаются в нуль. При этом в пределе малых k дисперсионная зависимость не только приобретает квадратичный характер, но и становится практически изотропной по отношению к направлению волнового вектора, в результате чего для описания процесса распространения изгибных волн в двумерной кристаллической решетке может быть использовано волновое уравнение для тонких однородных макроскопических пластинок.

Нами также показано, что для трех взаимодействующих координационных сфер существует единственный «магический» набор силовых констант, при котором выражение, описывающее закон дисперсии, с точностью до численного множителя воспроизводит квадрат дисперсионной зависимости, полученной для первой сферы, во всем диапазоне изменения волновых векторов. При этом угловая зависимость $\omega(\mathbf{k})$ близкая к изотропной также сохраняется практически для всех k . Таким образом, появляется возможность путем подбора силовых кон-

тант придать двумерной кристаллической решетке свойства подобные упругим свойствам тонкой макроскопической пластинки. Напротив, по мере удаления констант взаимодействия от «магических» значений даже при сохранении условия (18), обеспечивающего квадратичный закон дисперсии, характерный для изгибных мод, угловая зависимость становится все более анизотропной, причем для некоторых направлений распространение упругих волн становится невозможным.

Таким образом, можно сделать вывод, что дисперсионные характеристики двумерных кристаллических решеток, от которых, в частности, зависит их теплопроводность, в значительной мере определяются соотношением между силовыми константами, причем учет взаимодействия с атомами из нескольких координационных сфер может коренным образом менять свойства решетки по сравнению с приближением, учитывающим вклад только от ближайших соседей.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Балабанов, *Нанотехнологии. Наука будущего*, Эксмо, Москва (2009).
2. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al., *Science* **306**, 666 (2004).
3. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al., *Nature* **438**, 197 (2005).
4. M. I. Katsnelson, *Graphene: Carbon in Two Dimensions*, Cambridge University Press, New York (2012).
5. M. I. Katsnelson, *The Physics of Graphene*, Cambridge University Press, New York (2020).
6. Hanyu Zhu, Jun Yi, Ming-Yang Li et al., *Science* **359**, 579 (2018).
7. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теория упругости*, Наука, Москва (1987).
8. Л. А. Фальковский, *ЖЭТФ* **142**, 560 (2012).
9. L. A. Falkovsky, *ЖЭТФ* **132**, 446 (2007).
10. L. A. Falkovsky, *Phys. Lett. A* **372**, 5189 (2008).
11. Е. С. Сыркин, С. Б. Феодосьев, К. В. Кравченко и др., *ФНТ* **35**, 208 (2008).
12. А. М. Косевич, *Основы механики кристаллической решетки*, Наука, Москва (1972).
13. R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical and Chemical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, UK (2003).
14. Г. Л. Беленький, Э. Ю. Салаев, Р. А. Сулейманов, *УФН* **155**, 89 (1988).
15. С. П. Никитенкова, А. И. Потапов, *ВНТР* **31**, 25 (2010).
16. C. Qui, X. Zhang, and Z. Liu, *Phys. Rev. B* **71**, 054302-1 (2005).
17. В. Н. Богомолов, Л. С. Парфеньева, И. А. Смирнов и др., *ФТТ* **44**, 175 (2002).
18. J. C. Maxwell, *Phil. Mag.* **27**, 294 (1865).
19. И. О. Райков, Д. А. Колюх, А. Н. Ипатов, Д. А. Паршин, *ФТТ* **11**, 1866 (2020).
20. А. Н. Ипатов, Д. А. Паршин, Д. А. Колюх, *ЖЭТФ* **160**, вып. 4 (2021).

ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТАХ И ВОЛЬФРАМАТАХ НАТРИЯ СО СТРУКТУРОЙ NASICON

А. Л. Бузлуков ^{a*}, Д. С. Федоров ^b, А. В. Сердцев ^b, И. Ю. Котова ^c,
А. П. Тютюнник ^b, Д. В. Корона ^d, Я. В. Бакланова ^b, В. В. Оглобличев ^a,
Н. М. Кожеевникова ^c, Т. А. Денисова ^b, Н. И. Медведева ^b

^a Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук
620137, Екатеринбург, Россия

^b Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
620108, Екатеринбург, Россия

^c Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук
670047, Улан-Удэ, Россия

^d Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина
620002, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 29 июля 2021 г.,
после переработки 23 сентября 2021 г.
Принята к публикации 23 сентября 2021 г.

Приводятся результаты исследований механизмов диффузии ионов Na^+ в соединениях $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$ ($X = \text{Mo}, \text{W}$), принадлежащих к структурному типу NASICON (пространственная группа $R\bar{3}c$, $Z = 6$). Твердые растворы в области гомогенности $0.1 \leq x \leq 0.5$ для $X = \text{Mo}$ и $0.4 \leq x \leq 0.6$ для $X = \text{W}$ были получены методами твердофазного синтеза. Измерения электропроводности и данные ЯМР-спектроскопии указывают на наличие довольно быстрой диффузии натрия в исследуемых образцах: ионная проводимость достигает значений $10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при $T > 800 \text{ К}$, частота элементарных ионных скачков имеет порядок величины 10^4 с^{-1} при $T \approx 500 \text{ К}$, а величина энергии активации 0.8–0.9 эВ. Сравнительный анализ показывает, что ионная проводимость в молибдатах выше, чем в аналогичных вольфраматах. Рост концентрации магния приводит к росту концентрации локальных координаций типа $\text{Mg}^{2+}\text{-Na}^+\text{-Mg}^{2+}$, которые играют роль ловушек при движении натрия. Эти выводы подтверждены *ab initio* расчетами, согласно которым барьер диффузии натрия из позиции типа $\text{Mg}^{2+}\text{-Na}^+\text{-Mg}^{2+}$ должен быть выше, чем в случаях $\text{Mg}^{2+}\text{-Na}^+\text{-Al}^{3+}$ и $\text{Al}^{3+}\text{-Na}^+\text{-Al}^{3+}$.

DOI: 10.31857/S0044451022010059

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время разработка новых технологий хранения электроэнергии (аккумуляторных технологий) является одной из наиболее актуальных задач в области мировой энергетики. Это обусловлено широким распространением портативных электронных устройств, возрастанием интереса к созданию электрических и гибридных автомобилей, к возобновляемым источникам энергии и т. д. На данный момент технология литий-ионных аккумулято-

ров является наиболее выигрышной с точки зрения рабочих характеристик (высокие напряжения разряда и значения удельной энергоёмкости, компактность и малый вес устройств). Однако следует отметить, что из-за высокой цены не прекращаются исследования по замене лития на другой элемент, в частности натрия, который по химической природе близок к литию, но гораздо дешевле и менее токсичен. Хотя натрий-ионные аккумуляторы имеют существенно меньшие показатели удельной энергии по сравнению с литий-ионными аналогами, они перспективны для стационарных установок с высоким энергопотреблением [1–5].

* E-mail: buzlukov@imp.uran.ru

Тенденцией последнего десятилетия является увеличение числа работ, посвященных получению и исследованию твердых электролитов для натрий-ионных батарей [6]. Соединения на основе структуры NASICON (sodium (Na) superionic conductor) рассматриваются как один из наиболее перспективных классов среднетемпературных Na-ионных проводников, поскольку в них реализуется трехмерный механизм диффузии ионов натрия, а величины проводимости достигают значений $\sigma \sim 10^{-3}\text{--}10^{-4}$ См·см⁻¹ [7–11]. Особенностью структурного типа NASICON является разнообразие доступных сочетаний элементов в рамках общей формулы $M_xA_2(XO_4)_3$, в которой x может варьироваться от 0 до 4, а A может быть двух-, трех-, четырех- и пятивалентным катионом (M — щелочной металл, $A = \text{Ti, Fe, V, Co, Ni}$ и $X = \text{P, As, Mo, W, S}$) [12]. Поиск новых соединений со структурой типа NASICON ведется в течение длительного времени в фосфатных, сульфатных, силикатных, арсенатных и других [2, 7, 8, 10–15], в том числе молибдатных, системах [16–20]. В последнем случае NASICON-подобные структуры (ромбоэдрические и моноклинно искаженные) реализуются в тройных молибдатах одно-, двух- и трехвалентных элементов $M_{1-x}A_{1-x}R_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($A = \text{Mg, Co, Ni}$; $R = \text{Al, Sc, Cr, Fe}$). Они обнаружены в натриевых, серебряных, калиевых и рубидиевых системах [21, 22]. Все известные к настоящему времени NASICON-подобные тройные молибдаты $M_{1-x}A_{1-x}R_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ плавятся инконгруэнтно, причем фазы, содержащие алюминий, обладают наименьшей температурой плавления [21, 23–25].

Строение NASICON-подобных молибдатных фаз определено в результате рентгеноструктурного анализа монокристалла $\text{Na}_{0.625}\text{Zn}_{0.625}\text{Sc}_{1.375}(\text{MoO}_4)_3$ (ромбоэдрическая симметрия, пр. гр. $R\bar{3}c$, $Z = 6$) [26]. Установлено, что основой структуры является каркасная композиция из MO_6 -октаэдров, поделивших свои вершины с тетраэдрами MoO_4 . При этом катионы Zn^{2+} и Sc^{3+} , статистически заселяющие одни и те же кристаллографические позиции, размещаются на тройных осях, а MoO_4 -группы — на двойных осях. Ионы натрия размещаются в пустотах каркаса, которые связаны между собой в систему сообщающихся каналов большого сечения. Полученные результаты объясняют широкие области гомогенности этих фаз, позволяют приписать им неоднократно приводимую ранее формулу $M_{1-x}A_{1-x}R_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ и рассматривать как твердые растворы вычитания на основе $\text{MAR}(\text{MoO}_4)_3$ [21].

Установлено, что среди исследованных тройных молибдатов, принадлежащих к данному структурному типу, наибольшей проводимостью обладают натрий- и серебрсодержащие фазы. В частности, исследование электрофизических свойств $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{R}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Sc, Cr, Fe}$) показало, что с повышением температуры проводимость изменяется в пределах $10^{-8}\text{--}10^{-2}$ См·см⁻¹ и растет с возрастанием x и с увеличением радиуса трехзарядного катиона [16, 25–28]. Наибольшей проводимостью обладают скандиевые фазы. Так, при 870 К электропроводность $\text{Na}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($A = \text{Mg, Co, Ni}$, $0 \leq x \leq 0.5$) находится в интервале от $1.13 \cdot 10^{-2}$ до $6.24 \cdot 10^{-2}$ См·см⁻¹ [27, 28], в то время как для $\text{NaMgCr}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{NaMgFe}(\text{MoO}_4)_3$ она равна соответственно $2.15 \cdot 10^{-3}$ и $8.26 \cdot 10^{-3}$ См·см⁻¹ [23]. Таким образом, проводимость ряда составов достигает значений $10^{-3}\text{--}10^{-2}$ См·см⁻¹ при 670–870 К [29–32], что позволяет рассматривать их как перспективные материалы для использования в качестве твердых электролитов.

В последние годы возрос интерес к фазам, существующим в сложноксидных вольфраматных системах. Надо отметить, что в отличие от многочисленных тройных молибдатов литературные сведения о тройных вольфраматах довольно скудны и посвящены в основном сверхструктурным шеелитным фазам, перспективным в качестве люминофоров и лазерных материалов [33, 34]. Относительно высокие проводящие характеристики ($\sigma = 1.8 \cdot 10^{-3}$ См·см⁻¹ при 690 К) обнаружены в недавно синтезированном тройном вольфрамате $\text{Rb}_9\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$ [35]. Первые тройные вольфраматы типа NASICON были получены методом твердофазного синтеза; для ряда фаз были определены кристаллографические характеристики и устойчивость фаз [22]. Отмечено, что в системах $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--AWO}_4\text{--R}_2(\text{WO}_4)_3$ ($A = \text{Ni, Mg, Co, Mn}$, $R = \text{Sc}$; $A = \text{Mg, R} = \text{In}$) натрий-магний-скандиевая фаза имеет наибольшую область твердых растворов. Определение электропроводящих характеристик вольфраматов до последнего времени не проводилось.

Настоящая работа предпринята с целью установления особенностей диффузии ионов натрия в тройных вольфраматах $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{WO}_4)_3$ со структурой NASICON в сопоставлении с аналогичными молибдатными фазами с использованием импедансной спектроскопии, ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{23}Na и *ab initio* расчетов на основе теории функционала плотности.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Составы $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$ ($X = \text{Mo}, \text{W}$) синтезированы методом твердофазного синтеза путем ступенчатого отжига на воздухе через 20–30 градусов стехиометрических количеств соединений Na_2XO_4 , MgXO_4 и $\text{Al}_2(\text{XO}_4)_3$ ($X = \text{Mo}, \text{W}$), начиная с 820 К (для молибдатных фаз) и 970 К (для вольфраматных), с промежуточной гомогенизацией через каждые 20–30 ч. Отжиг реакционных смесей осуществляли в платиновых тиглях с крышками. Для определения границ областей гомогенности проводили рентгено-флуоресцентный анализ закаленных на воздухе образцов. В однофазном состоянии составы $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$, $0.1 \leq x \leq 0.5$ были получены при 820–920 К и времени прокаливании 100–120 ч, $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{WO}_4)_3$, $0.4 \leq x \leq 0.6$ — при 970–1070 К и времени отжига 150–180 ч.

Необходимые для получения тройных солей молибдаты и вольфраматы алюминия и магния синтезировали отжигом стехиометрических количеств $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и XO_3 (620–870 К для $X = \text{Mo}$ и 620–1070 К для $X = \text{W}$ в течение 60–80 ч) и MgO и XO_3 (720–1070 К для $X = \text{Mo}$ и 870–1120 К для $X = \text{W}$ в течение 80–100 ч). Безводные составы Na_2XO_4 получали прокаливанием соответствующих кристаллогидратов при 820–870 К. Фазовую чистоту полученных соединений осуществляли сравнением рентгенограмм с материалами базы данных JCPDS PDF-2 (ISDD, Release2016).

Порошковые рентгенограммы получены на автоматическом дифрактометре STADI-P (STOE), оборудованном линейным позиционно-чувствительным детектором с использованием излучения $\text{CuK}\alpha_1$ в диапазоне $5^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ с шагом 0.02° . В качестве внешнего стандарта использовали поликристаллический кремний (постоянная решетки $a = 5.43075(5) \text{ \AA}$). Уточнение кристаллической структуры соединений выполнено с помощью пакета программ GSAS [36, 37].

Для электрохимических измерений порошки $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$ предварительно отжигали в течение 5 ч при температурах 770 К ($X = \text{Mo}$) и 1070 К ($X = \text{W}$), далее прессовали в таблетки и отжигали при температурах 920 К и 1120 К соответственно для молибдатов и вольфраматов. После спекания наносили порошок платины (Pt) на основания таблетированных образцов с последующим отжигом при температурах 970 К ($X = \text{Mo}$) и 1070 К ($X = \text{W}$). Определение электропроводности

проводили в интервале температур от 520 К до 970–1070 К в атмосфере воздуха в режиме охлаждения со скоростью 0.5 град./мин. Экспериментальные значения сопротивления для расчета проводимости измеряли двухконтактным методом при помощи измерителя параметров импеданса ИПИ-1 (Институт проблем управления им. В. А. Трапезникова, Москва) или импедансметра Z-1000P (ЗАО «Элинс», Черноголовка) в частотном интервале от 1 Гц до 1 МГц. Величину энергии активации рассчитывали по наклону прямых, соответствующих аррениусовской зависимости логарифма проводимости от обратной температуры.

Расчеты электронной структуры выполнены в рамках теории функционала плотности (density functional theory, DFT) с использованием метода проекционных присоединенных волн (projector-augmented wave, PAW) [38, 39] в программном пакете VASP (Vienna *ab-initio* Simulation Package) [40, 41]. Для обменно-корреляционного функционала использовалось приближение GGA (generalized gradient approximation) в схеме PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [42]. В базис включены плоские волны с энергией до 300 эВ. Интегрирование в обратном пространстве по зоне Бриллюэна проводилось по схеме Монкхорста–Пака [43] с использованием сетки k -точек $4 \times 4 \times 2$.

Для упрощения расчетов были рассмотрены составы с $x = 0$, которые соответствуют одинаковому числу атомов Mg и Al в элементарной ячейке, содержащей 108 атомов. Релаксация атомных координат проводилась минимизацией атомных сил градиентным методом [44] до достижения сил на всех атомах в ячейке менее 0.02 эВ/\AA . Компоненты тензора градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах натрия рассчитывались непосредственно через электронную плотность с использованием метода работы [45]. На основе рассчитанного значения главной компоненты тензора ГЭП (V_{zz}) вычислены квадрупольные частоты,

$$\nu_Q = 3eQV_{zz}/[2I(2I - 1)h],$$

и параметр асимметрии тензора ГЭП,

$$\eta_Q = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz},$$

где Q — квадрупольный момент ядра, равный 0.108 бн для ^{23}Na , а I — спин ядра ($I = 3/2$ для ^{23}Na). Для нахождения переходного состояния и энергетических барьеров миграции ионов натрия из регулярной позиции в позицию вакансии использовался метод упругой ленты (nudged elastic

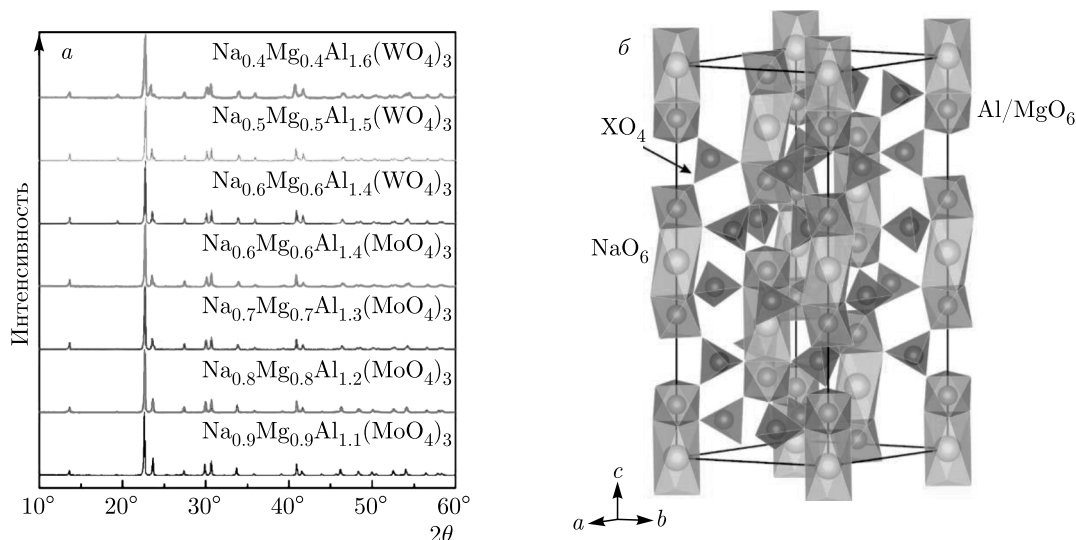


Рис. 1. (В цвете онлайн) а) Рентгенограммы и б) кристаллическая структура соединений $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$ ($\text{X} = \text{Mo}, \text{W}$); октаэдры NaO_6 отмечены желтым цветом, октаэдры Al/MgO_6 — синим, тетраэдры XO_4 — серым

Таблица. Параметры кристаллических решеток $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$ ($\text{X} = \text{Mo}, \text{W}$)

	$\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_{0.7}\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{1.3}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{1.5}(\text{WO}_4)_3$
$a, \text{Å}$	9.21973(4)	9.18743(14)	9.15510(12)
$c, \text{Å}$	22.60184(12)	22.63970(27)	22.75838(31)
$V, \text{Å}^3$	1663.836(13)	1654.97(4)	1651.96(4)

band, NEB) [46]. На пути диффузии моделировалось несколько промежуточных состояний между начальной и конечной точками, величина барьера вычислялась как разница энергий в точке с максимальной энергией и в конечных точках пути.

Эксперименты по ядерному магнитному резонансу были проведены для предварительно отожженных при 470 К образцов $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{1.5}(\text{WO}_4)_3$. ЯМР-спектры на ядрах ^{23}Na были получены на спектрометре AVANCE III 500WB (BRUKER) в температурном диапазоне 300–900 К во внешнем магнитном поле $H_0 = 11.7$ Тл (ларморовская частота $\omega_0/2\pi = 132.29$ МГц). Для нагрева образца в статической воздушной атмосфере использовался коммерческий высокотемпературный широкополосный зонд (Bruker Biospin GmbH), включающий РЧ-катушку с платиновым проводом, немагнитный нагреватель и термодару Е-типа. Образец был плотно упакован внутри незапаянной кварцевой ампулы. ЯМР-спектры были получены путем фурье-преобразования сигнала свободной прецессии:

$p_\tau - acq$. Длительность возбуждающего импульса составляла $p_\tau = 2$ мкс, что соответствует углу поворота вектора ядерной намагниченности $\theta \approx 60^\circ$. Для обработки спектров использовалась программа DMFit [47].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Рентгеноструктурный анализ

Полученные дифрактограммы соединений $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$ ($\text{X} = \text{Mo}, \text{W}$) имеют профиль, характерный для тройного молибдата натрия-цинка-скандия $\text{Na}_{0.625}\text{Zn}_{0.625}\text{Sc}_{1.375}(\text{MoO}_4)_3$, принадлежащего к структурному типу NASICON [26] (рис. 1а). Области гомогенности для данных рядов соединений ограничены составами с $0.1 \leq x \leq 0.5$ для $\text{X} = \text{Mo}$ и $0.4 \leq x \leq 0.6$ для $\text{X} = \text{W}$. Рентгенограммы соединений проиндцированы в ромбоэдрической сингонии, пространственная группа $R\bar{3}c$, $Z = 6$ (см. таблицу). С увеличением значения x наблюдается уменьшение параметра

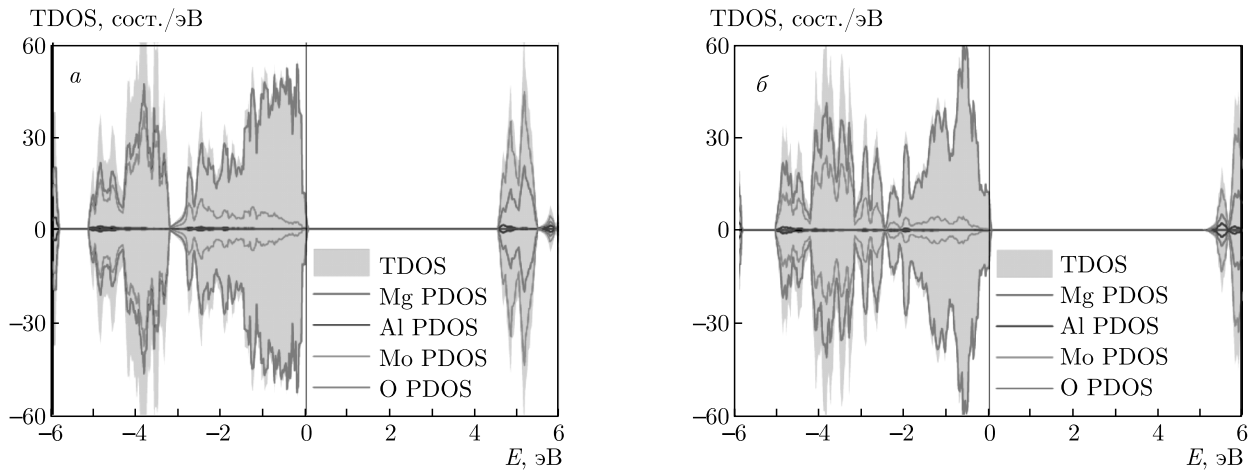


Рис. 2. (В цвете онлайн) Полные (TDOS) и парциальные (PDOS) плотности состояний а) $\text{NaMgAl}(\text{MoO}_4)_3$ и б) $\text{NaMgAl}(\text{WO}_4)_3$

a и объема элементарной ячейки V и увеличение параметра c . В структуре $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$ ($X = \text{Mo}, \text{W}$) октаэдры Al/MgO_6 , соединенные вершинами с тетраэдрами Mo/WO_4 и общими гранями с октаэдрами NaO_6 , образуют трехмерный каркас. Структурные цепочки, состоящие из двух октаэдров Al/MgO_6 и заключенного между ними октаэдра NaO_6 , располагаются вдоль оси c и смещены на треть периода решетки. Соответственно, между этими цепочками формируются широкие каналы для трехмерной диффузии натрия (рис. 1б).

3.2. Электронная структура и *ab initio* моделирование диффузии натрия

Расчитанные плотности состояний для $\text{NaMgAl}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{NaMgAl}(\text{WO}_4)_3$, представлены на рис. 2. Эти соединения являются широкозонными диэлектриками с шириной запрещенной щели соответственно $E_g = 4.5$ эВ и $E_g = 5.5$ эВ. Плотности состояний показывают, что потолок валентной зоны сформирован в основном $2p$ -уровнями кислорода, а дно зоны проводимости — d -уровнями молибдена или вольфрама. Парциальный вклад магния и алюминия в плотность состояний небольшой. Гибридизация состояний кислорода и молибдена (вольфрама) наблюдается в широком диапазоне, наибольшая плотность приходится на интервал от -5 до -3 эВ.

Расчитан тензор градиента электрического поля на ядрах натрия: соответствующие квадрупольные частоты ν_Q в соединениях $\text{NaMgAl}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{NaMgAl}(\text{WO}_4)_3$ равны соответственно 1.6 и 1.7 МГц.

В силу точечной симметрии позиций $6b$, параметры η_Q в обоих случаях нулевые.

С использованием метода NEB проведено моделирование диффузии в $\text{NaMgAl}(\text{XO}_4)_3$ ($X = \text{Mo}, \text{W}$) (рис. 3). Ионы Na в структуре соединений занимают одну позицию $6b$ и окружены катионами Al и Mg , которые статистически расположены в позиции $12c$. Следовательно, для ионов натрия вдоль оси c возможны три варианта ближайшего окружения, когда вблизи натрия находятся только ионы Mg (Na_{Mg}), только ионы Al (Na_{Al}) либо оба катиона (Na_{MgAl}). В расчетах рассмотрен путь диффузии ионов натрия $\text{Na}_{\text{Al}} \leftrightarrow \text{Na}_{\text{Mg}}$, который проходит через промежуточную позицию $18e$ (Na_i).

В молибдате рассчитанный барьер диффузии натрия в направлении $\text{Na}_{\text{Al}} \rightarrow \text{Na}_i \rightarrow \text{Na}_{\text{Mg}}$ равен 0.56 эВ, а в обратном направлении — 0.85 эВ. Разница в величине барьера объясняется различием в энергиях образования вакансий натрия в позициях Na_{Mg} и Na_{Al} , которые показывают, что натрий в позиции Na_{Al} слабее связан с ближайшим окружением, чем в позиции Na_{Mg} . Энергетический барьер для мигрирующего иона натрия обусловлен как ближайшими атомами кислорода, так и катионами тетраэдрической группы XO_4 . Барьеры диффузии в вольфрамате равны 0.77 и 1.15 эВ соответственно для $\text{Na}_{\text{Al}} \rightarrow \text{Na}_{\text{Mg}}$ и $\text{Na}_{\text{Mg}} \rightarrow \text{Na}_{\text{Al}}$, т.е. заметно выше, чем в молибдате (рис. 3б). Анализ локальной структуры показал, что расстояния $\text{Na}-\text{O}$ в вольфраматах возрастают, однако уменьшаются расстояния $\text{Na}-\text{X}$, что и приводит к росту барьера диффузии.

Таким образом, барьер диффузии в $\text{NaMgAl}(\text{XO}_4)_3$ ($X = \text{Mo}, \text{W}$) для пути $\text{Na}_{\text{Mg}} \rightarrow \text{Na}_{\text{Al}}$

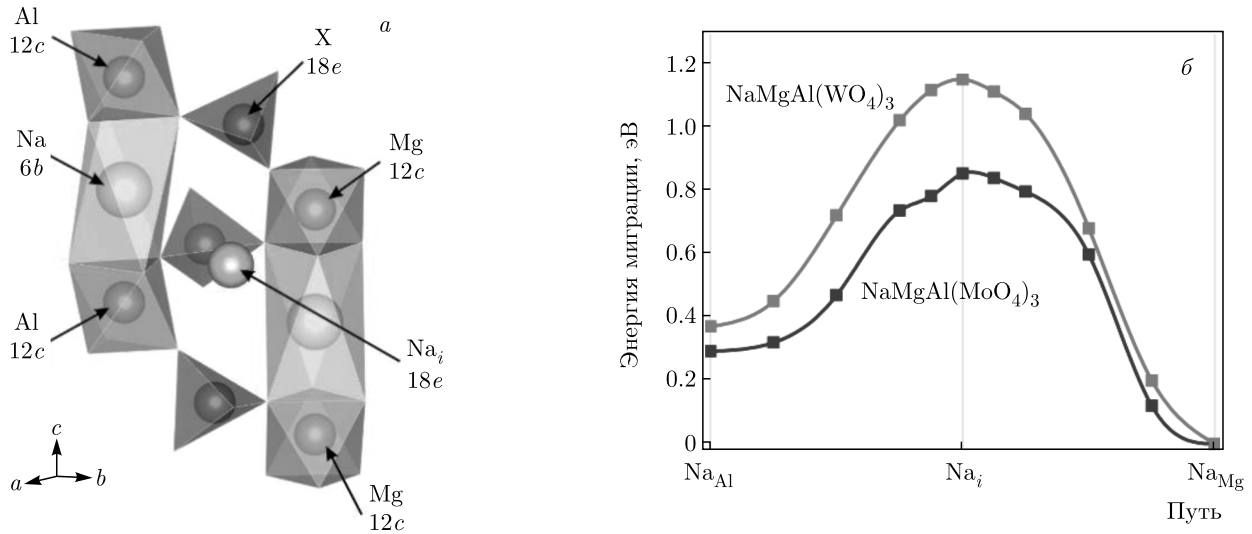


Рис. 3. (В цвете онлайн) а) Фрагмент структуры типа NASICON и б) энергия миграции натрия в NaMgAl(MoO₄)₃ и NaMgAl(WO₄)₃

больше, чем в обратном направлении. Так как атомы Mg и Al занимают одну позицию в структуре NASICON, можно предположить, что снижение доли магния уменьшит барьеры диффузии натрия.

3.3. Электропроводность

На рис. 4 показаны зависимости электропроводности от температуры для натриевых молибдатов и вольфрамата алюминия-магния со структурой NASICON. На вставке к рис. 4 в качестве примера представлены годографы импеданса для Na_{0.9}Mg_{0.9}Al_{1.1}(MoO₄)₃ при температурах 725 и 780 К. Вид годографов и температурных зависимостей lg σ(T⁻¹) позволяют сделать заключение, что все исследованные составы имеют ионный характер проводимости, величины которой для молибдатов натрия при 770 К имеют значения, близкие к 5 · 10⁻⁴ См · см⁻¹, характерные для большинства твердых натриевых электролитов [16, 27, 48]. Повышение температуры до 920 К приводит к увеличению проводимости составов до величин σ ≈ 4 · 10⁻³ См · см⁻¹. Ниже температуры 730 К кривые электропроводности позволяют проследить за изменением проводимости для составов молибдатов натрия: для составов с большим значением x проводимость выше. Похожие закономерности были обнаружены ранее в Na_{1-x}Mg_{1-x}Al_{1+x}(MoO₄)₃ (x = 0, 0.2) [21] и в серебросодержащих аналогах состава Ag_{1-x}Mg_{1-x}Al_{1+x}(MoO₄)₃ (0 ≤ x ≤ 0.5) [49]. Было высказано предположение, что фактор увеличе-

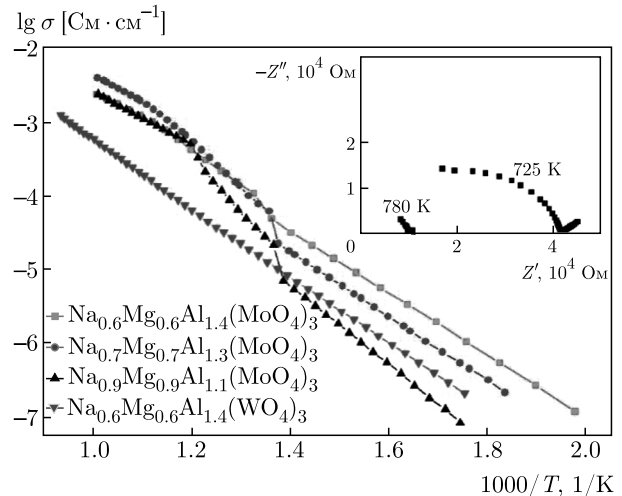
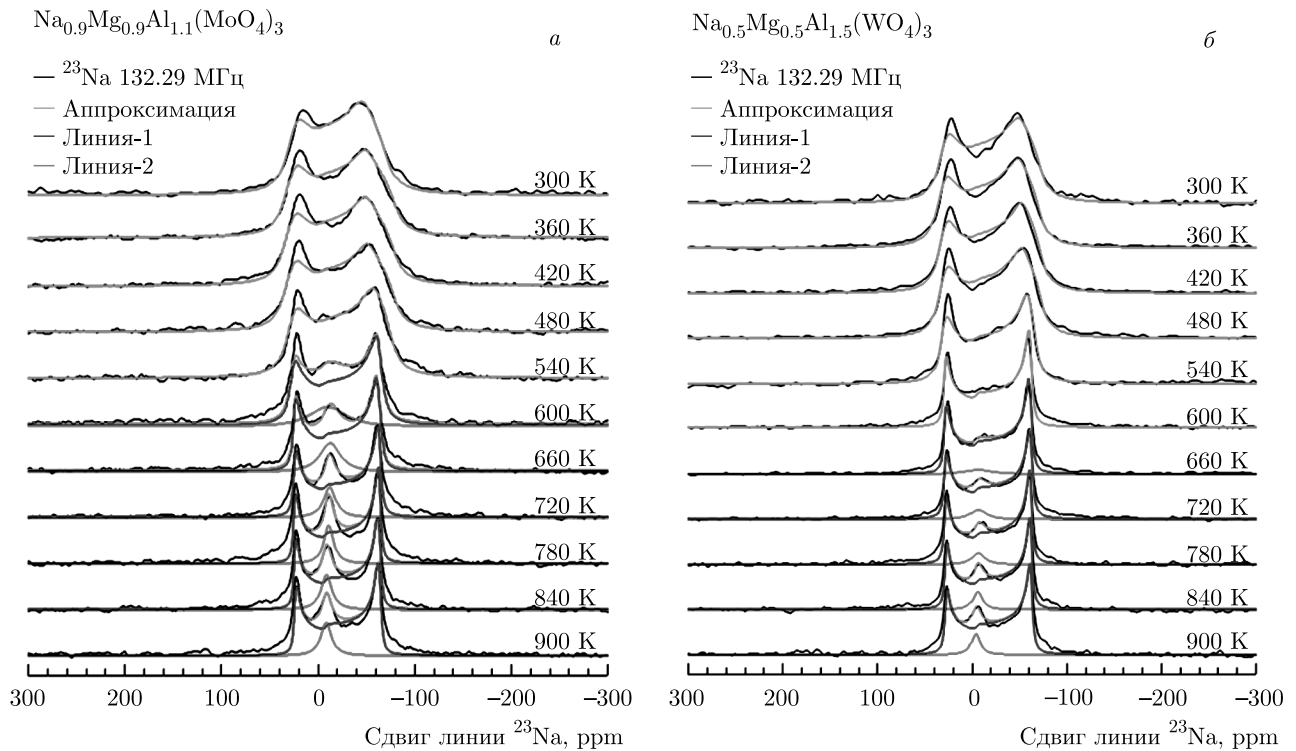


Рис. 4. (В цвете онлайн) Температурные зависимости электропроводности образцов Na_{1-x}Mg_{1-x}Al_{1+x}(XO₄)₃ (X = Mo, W). Вставка — годографы импеданса для состава Na_{0.9}Mg_{0.9}Al_{1.1}(MoO₄)₃

ния числа вакансий в каналах проводимости ионов натрия за счет роста количества атомов алюминия превалирует над эффектом уменьшения числа носителей заряда.

На кривых проводимости в интервалах температур 715–740 К и 815–845 К в исследованных молибдатах магния-алюминия наблюдаются перегибы. Поскольку температурные зависимости проводимости до и после перегибов практически линейны, кривые могут быть описаны уравнениями Аррениуса с

Рис. 5. Температурные изменения спектров ЯМР ^{23}Na

разными значениями энергии активации E_a . Для области ниже 730 К значения E_a составили 0.80, 0.86, 0.96 эВ соответственно для составов с $x = 0.4, 0.3, 0.1$. В диапазоне выше 730 К для вышеперечисленных составов величины E_a изменяются в диапазоне 1.2–1.6 эВ, и для соединений с большим значением x энергии активации имеют меньшие значения. При температурах выше 830 К значения энергии активации близки для всех соединений этого семейства и равны 0.7 эВ. Проводимость вольфрамата состава $\text{Na}_{0.6}\text{Mg}_{0.6}\text{Al}_{1.4}(\text{WO}_4)_3$ ниже его молибденового аналога примерно на порядок величины, зависимость $\lg \sigma(T^{-1})$ имеет линейный характер без каких-либо изломов и скачков.

3.4. ЯМР-спектры ^{23}Na NMR в $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{1.5}(\text{WO}_4)_3$ и $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$

Наилучшая аппроксимация спектров ЯМР ^{23}Na (рис. 5) достигается в рамках модели, предполагающей доминирующую роль квадрупольных эффектов второго порядка. Ядра со спином $I > 1/2$ имеют несферическое распределение заряда. Это приводит к появлению квадрупольного момента Q , который, в свою очередь, взаимодействует с ГЭП, возникающим на ядре [50]. В случае сильных магнитных по-

лей влияние квадрупольного взаимодействия обычно описывается как малые поправки к зеемановской энергии в рамках теории возмущений. В первом порядке теории возмущений наличие квадрупольного взаимодействия приводит к характерному расщеплению спектра ЯМР и появлению (в случае ^{23}Na с $I = 3/2$) трех линий: линии, соответствующей центральному переходу ($m_I = -1/2 \leftrightarrow +1/2$), и двух сателлитных линий ($m_I = \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$). Для порошкового образца сателлиты смещены относительно центральной линии на расстояние $\pm 1/2\nu_Q(1 - \eta_Q)$, где квадрупольная частота ν_Q и параметр асимметрии η_Q определяются компонентами тензора ГЭП. Квадрупольные эффекты второго порядка проявляются в характерном расщеплении линии центрального перехода, которое пропорционально квадрату квадрупольной частоты и обратно пропорционально резонансной частоте. В рамках данной модели спектры в области температур 300–600 К могут быть описаны как одиночная линия, что согласуется со структурными особенностями исследуемых соединений, где предполагается одна кристаллографическая позиция ионов натрия. Значения $\nu_Q \approx 1.75$ МГц и $\eta_Q \approx 0.2$, полученные при $T < 500$ К (рис. 5) хорошо согласуются с оценками соответствующих величин, полученными из DFT-расчетов (см. разд. 3.2).

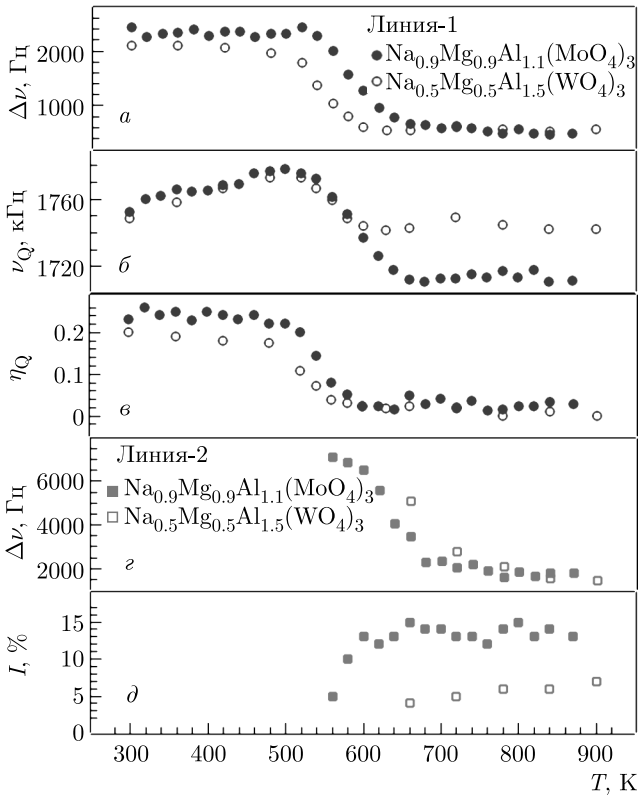


Рис. 6. (В цвете онлайн) Температурные зависимости параметров ЯМР ^{23}Na в образцах $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$ (заполненные символы) и $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{1.5}(\text{WO}_4)_3$ (пустые символы) в диапазоне температур 300–900 К: дипольного уширения (а); квадрупольной частоты (б) и параметра асимметрии (в) для основной спектральной компоненты (Линия-1 на рис. 5, синие символы), а также поведение ширины линии (г) и интенсивности (д) ЯМР-сигнала, помеченного как Линия-2 на рис. 5 (красные символы)

Температурная эволюция спектров ЯМР ^{23}Na характеризуется резким уменьшением дипольного уширения линии, $\Delta\nu$, при $T > 500$ К, которое сопровождается также уменьшением величины η_Q . Подобное поведение является типичным для систем с быстрой атомной диффузией. Действительно, в нашем случае величина $\Delta\nu$ определяется главным образом межъядерным диполь-дипольным взаимодействием. Для пары взаимодействующих ядер оно зависит от расстояния между ядрами и ориентации этой пары по отношению к внешнему магнитному полю. Скачки атомов приводят к изменению как расстояний, так и ориентаций. В результате с повышением температуры и ростом частоты ионных перескоков дипольное взаимодействие усредняется и значение $\Delta\nu$ резко уменьшается [50, 51]. Как ожидается, динамическое сужение ЯМР-спектра проис-

ходит при температуре, при которой характерная частота ионных скачков τ_d^{-1} становится сравнимой с шириной линии $\Delta\nu_{RL}$ «жесткой решетки» (т. е. в отсутствие атомного движения): $\tau_d^{-1} \sim 2\pi\Delta\nu_{RL}$. Принимая в расчет величину $\Delta\nu_{RL} \approx 2000$ кГц (рис. 6), мы можем оценить величину $\tau_d^{-1} \sim 10^4$ с $^{-1}$ при $T \sim 500$ К.

Помимо частоты ионных перескоков анализ зависимости $\Delta\nu(T)$ позволяет оценить также и величину энергии активации для движения, E_a . Так, в частности, простейший подход, который был предложен Уо и Фединым [52] предполагает, что E_a [мэВ] = 1.617 T_0 [К], где T_0 — температура начала динамического сужения линии. Оценив величину $T_0 \sim 500$ К (см. рис. 6), мы получим значение энергии активации для ионных перескоков: $E_a \approx 0.8$ эВ. Интересно, что изменения, связанные с диффузией натрия, для образца $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{1.5}(\text{WO}_4)_3$ обнаруживаются при гораздо более низких температурах, чем для соединения $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$ (с разницей порядка 50 К, см. рис. 6). Этот результат указывает на более медленную ионную динамику в последнем случае.

При температурах выше 550 и 650 К для образцов соответственно $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{1.5}(\text{WO}_4)_3$ помимо «основного» ЯМР-сигнала (см. Линия-1 на рис. 5) появляется дополнительная спектральная компонента. На рис. 5 она представлена как одиночная линия лоренцевой формы. Тем не менее следует отметить, что полученные при такой аппроксимации величины $\Delta\nu > 5$ кГц (см. рис. 6г) являются несколько преувеличенными в случае ядер ^{23}Na в $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$. Действительно, второй момент линии «жесткой решетки» определяется как [53]

$$\langle \Delta\omega^2 \rangle = \langle \Delta\omega_{II}^2 \rangle + \langle \Delta\omega_{IS}^2 \rangle = \frac{3}{5} \gamma_I^4 \hbar^2 I(I+1) \times \\ \times \sum \frac{1}{r_{ij}^6} + \frac{4}{15} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \sum \frac{1}{r_{ij}^6},$$

где первое слагаемое учитывает диполь-дипольное взаимодействие между одинаковыми ядрами (^{23}Na - ^{23}Na в нашем случае), а второе — между разными (в нашем случае ^{23}Na - ^{27}Al). Величины γ_I и γ_S определяют гироманнитные отношения соответствующих ядер, I и S — их спин (3/2 для ^{23}Na и 5/2 для ^{27}Al), а r_{ij} — расстояние между взаимодействующими ядрами. Ближайшее окружение ионов Na^+ в $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ сформировано двумя ионами $\text{Al}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ на расстоянии

$r_{\text{Na-Al/Mg}} \approx 3.08 \text{ \AA}$, шестью ионами $\text{Al}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ на расстоянии $r_{\text{Na-Al/Mg}} \approx 5.33 \text{ \AA}$ и шестью ионами Na^+ на расстоянии $r_{\text{Na-Na}} \approx 6.50 \text{ \AA}$. В этом случае величина второго момента $\langle \Delta\omega^2 \rangle \sim 10^7 \text{ с}^{-2}$, что, в свою очередь, дает значение $\Delta\nu \approx 1.5 \text{ кГц}$.

Таким образом, можно предполагать, что наблюдаемая дополнительная спектральная компонента, так же как и «основная» ЯМР-линия, является квадрупольно расщепленной. Тем не менее, поскольку эта линия не регистрируется в явном виде, точно оценить ее квадрупольные параметры не представляется возможным. В то же время подобная аппроксимация («Quad 2nd») существенно увеличивает число подгоночных параметров и, соответственно, снижает достоверность аппроксимации экспериментальных данных. С ростом температуры «ширина» этой линии резко уменьшается, а относительная интенсивность возрастает и достигает при $T > 850 \text{ К}$ значений порядка 5 и 15% для образцов соответственно $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{1.5}(\text{WO}_4)_3$ и $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$ (рис. 6).

Для построения непротиворечивой картины, позволяющей описать как результаты ЯМР-экспериментов, так и данные по электропроводности, необходимо, с одной стороны, принять во внимание результаты *ab initio* расчетов, свидетельствующие о существенно более низком энергетическом барьере для выхода иона Na^+ из позиции Na_{Al} (0.56 эВ) по сравнению с соответствующей величиной для узлов Na_{Mg} (0.85 эВ, см. разд. 3.2). С другой стороны, необходимо привлечь результаты статистического анализа. Ближайшими некислородными соседями натрия в структуре типа NASICON являются два катиона $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$. Простейший комбинаторный анализ показывает, что вероятность нахождения ионов Na^+ с координациями $\text{Mg}^{2+}-\text{Na}^+-\text{Mg}^{2+}$, $\text{Mg}^{2+}-\text{Na}^+-\text{Al}^{3+}$ и $\text{Al}^{3+}-\text{Na}^+-\text{Al}^{3+}$ составляет 0.06, 0.38, 0.56 и 0.2, 0.5, 0.3 соответственно для соединений $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{1.5}(\text{WO}_4)_3$ и $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$. Исходя из этого, становится понятной разница в ионной динамике в образцах с разным содержанием алюминия (см. рис. 4 и 6): в образце $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{1.5}(\text{Mo/WO}_4)_3$ большинство ионов натрия находится в локальных координациях с двумя ионами Al^{3+} , характеризующихся наименьшей величиной E_a . В то же время в $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{Mo/WO}_4)_3$ основной является конфигурация Na_{MgAl} , для которой значение E_a должно быть несколько выше.

Данный анализ позволяет также объяснить природу возникновения дополнительного ЯМР-сигнала, наблюдаемого в спектрах при высоких темпера-

турах. С ростом температуры уширение этой линии резко уменьшается (по-видимому, вследствие усреднения диполь-дипольного и квадрупольного взаимодействий). Кроме того, на температурной зависимости интенсивности этого сигнала, $I(T)$, обнаруживается наличие некоторого плато. Подобная комбинация наблюдаемых эффектов позволяет предполагать формирование в структуре исследуемых оксидов неких «особых» позиций ионов Na^+ , в которых ионная динамика существенно отличается от «регулярной» и которые выступают в роли «ловушек» для движения натрия (похожие явления рассматривались в наших более ранних работах, см., например, [54, 55]). Такими ловушками являются, наиболее вероятно, позиции Na_{Mg} . Действительно, теоретические оценки дают максимально высокое значение E_a для этих узлов. Кроме того, вероятности формирования подобных конфигураций хорошо согласуются с наблюдаемыми величинами относительной интенсивности соответствующей ЯМР-линии.

Таким образом, мы можем предложить следующий сценарий движения натрия в соединениях $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{Mo/WO}_4)_3$. С ростом температуры в первую очередь «активируются» узлы Na_{Al} и Na_{MgAl} . Атомные перескоки $6b \leftrightarrow 6b$ между такими позициями (через промежуточную позицию $18e$) приводят к возникновению диффузии натрия на далекие расстояния. Частота данных перескоков достигает значений порядка 10^4 с^{-1} при $T \sim 500 \text{ К}$, а энергия активации по данным ЯМР и электропроводности составляет $E_a \sim 0.8-0.9 \text{ эВ}$. В то же время перескоки натрия в позициях Na_{Mg} отсутствуют (на шкале частот ЯМР) вплоть до температур 550 К. При $T > 550 \text{ К}$ эти ионы начинают, по-видимому, совершать локальные перескоки (например, типа $6b \leftrightarrow 18e$), что приводит к усреднению квадрупольного и диполь-дипольного взаимодействий для соответствующих ядер ^{23}Na и, как следствие, к появлению дополнительной линии на спектрах ЯМР. Дальнейшее повышение температуры (до 700 К) приводит к тому, что энергия скачка становится достаточной для выхода иона из ловушки $\text{Mg}^{2+}-\text{Na}^+-\text{Mg}^{2+}$ и совершения полного перескока $6b \leftrightarrow 18e \leftrightarrow 6b$. Вовлечение этих атомов в диффузионные процессы приводит к скачкообразному росту электропроводности при $T = 715-740 \text{ К}$ в образцах $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ (см. рис. 4). Энергия активации позиций Na_{Mg} составляет по нашим данным $1.4 \pm 0.2 \text{ эВ}$.

Следует, однако, отметить, что разница в вероятностях локального скачка $6b \leftrightarrow 18e$ и полного перескока $6b \leftrightarrow 18e \leftrightarrow 6b$ сохраняется, по-видимому,

вплоть до самых высоких температур. Другими словами, ион Na^+ , диффундируя по кристаллу и попадая в позицию с координацией $\text{Mg}^{2+}-\text{Na}^+-\text{Mg}^{2+}$, совершает много локальных перескоков $\text{Na}_{\text{Mg}} \leftrightarrow \text{Na}_i$ (18e), прежде чем покинуть эту «ловушку» (осуществив полный скачок в ближайшую свободную позицию 6b). Об этом свидетельствует наличие дополнительной спектральной компоненты, наблюдаемой на спектрах ЯМР ^{23}Na вплоть до 900 К. Кроме того, предположение о замедлении ионной динамики вследствие роста концентрации «ловушек» подтверждается и данными по электропроводности. Действительно, как видно на рис. 4, значения σ в области самых высоких температур примерно равны для всех образцов $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$, хотя общая концентрация носителей тока различается практически в два раза.

Также на зависимости $\sigma(T)$ в образцах $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_{0.7}\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{1.3}(\text{MoO}_4)_3$ обнаруживается и второй излом при $T \approx 830$ К (см. рис. 4). На данный момент детальное объяснение наблюдаемых эффектов является довольно затруднительным. В качестве гипотезы можно высказать предположение о том, что появление подобной особенности обусловлено смещениями ионов Mg^{2+} из их равновесных положений. Действительно, в ряде NASICON-подобных фосфатов наблюдалась даже довольно быстрая диффузия ионов Mg^{2+} [56]. Таким образом, в случае наших Mo/W-содержащих оксидов предположение о локальных смещениях магния в области высоких температур кажется вполне разумным. Смещения магния могут, в свою очередь, приводить к локальным искажениям структуры и, как следствие, к уменьшению величины E_a для скачков натрия, что и отражается на зависимости $\sigma(T)$ (см. рис. 4).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами твердофазного синтеза получены соединения $\text{Na}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Al}_{1+x}(\text{XO}_4)_3$ ($X = \text{Mo}, \text{W}$), принадлежащие к структурному типу NASICON (пространственная группа $R\bar{3}c$, $Z = 6$). Области гомогенности для данных соединений ограничены составами с $0.1 \leq x \leq 0.5$ для $X = \text{Mo}$ и $0.4 \leq x \leq 0.6$ для $X = \text{W}$. DFT-расчеты показывают, что указанные оксиды являются широкозонными диэлектриками с шириной запрещенной зоны E_g , равной 4.5 и 5.2 эВ соответственно для $X = \text{Mo}$ и $X = \text{W}$. Измерения электропроводности и дан-

ные ЯМР-исследований указывают на наличие довольно быстрой диффузии натрия в исследуемых образцах: частота ионных перескоков достигает значений 10^4 c^{-1} при $T \sim 500$ К с энергией активации 0.8–0.9 эВ. Сравнительный анализ показывает, что ионная проводимость в молибдатах выше, чем в вольфраматах, что подтверждается рассчитанными барьерами диффузии натрия. Моделирование диффузии показало также, что перескоки иона натрия вблизи магния характеризуются более высокими энергетическими барьерами, чем вблизи алюминия из-за разницы в энергиях связи. Рост концентрации магния приводит к росту концентрации локальных координаций типа $\text{Mg}^{2+}-\text{Na}^+-\text{Mg}^{2+}$, которые играют роль ловушек при движении натрия: величина энергетического барьера для выхода иона Na^+ из этих позиций составляет 1.4 ± 0.2 эВ. Ионная проводимость достигает значений $10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при $T > 800$ К, что позволяет рассматривать исследуемые соединения как перспективные для ряда практических приложений.

Финансирование. Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 18-12-00395). В. В. Оглобличев благодарит Министерство науки и высшего образования РФ (Тема № АААА-А19-119012990095-0).

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Guin, F. Tietz, and O. Guillon, *Sol. St. Ionics* **293**, 18 (2016).
2. J. K. Kim, Y. J. Lim, H. Kim et al., *Energy Environ. Sci.* **8**, 3589 (2015).
3. Т. Л. Кулова, А. М. Скундин, *Электрохим. энергетика* **16**, 122 (2016).
4. Firouzi, R. Qiao, S. Motallebi et al., *Nature Comm.* **9**, 861 (2018).
5. А. М. Скундин, Т. Л. Кулова, А. Б. Ярославцев, *Электрохимия* **54**, 131 (2018).
6. G. G. Eshetu, G. A. Elia, M. Armand et al., *Adv. Energy Mater.* **10**(20), 2000093 (2020).
7. N. Anantharamulu, R. K. Koteswara, G. Rambabu et al., *J. Mater. Sci.* **46**, 2821 (2011).

8. Y. Noguchi, E. Kobayashi, L. S. Plashnitsa et al., *Electrochim. Acta* **101**, 59 (2013).
9. M. Mhiri, B. Badri, M. L. Lopez et al., *Ionics* **21**, 2511 (2015).
10. Z. Jian, Y. S. Hu, X. Ji, and W. Chen, *Adv. Mater.* **29**, 1601925 (2017).
11. M. I. Kimpa, M. Z. H. Mayzan, J. A. Yabagi et al., *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* **140**, 012156 (2018).
12. S. R. S. Prabaharan, A. Fauzi, M. S. Michael, and K. M. Begam, *Sol. St. Ionics* **171**, 157 (2004).
13. В. И. Петьков, *Успехи химии* **81**, 606 (2012).
14. V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga et al., *Energy Environ. Sci.* **5**, 5884 (2012).
15. S. Chen, C. Wu, L. Shen et al., *Adv. Mater.* **29**, 1700431 (2017).
16. Н. М. Кожевникова, И. Ю. Котова, *Ж. неорган. химии* **45**, 102 (2000).
17. S. Zhou, G. Varim, B. J. Morgan et al., *Chem. Mater.* **28**, 4492 (2016).
18. D. Du, R. Lan, K. Xie et al., *RSC Adv.* **7**, 13304 (2017).
19. K. Feng, F. Wang, H. Zhang et al., *J. Mater. Chem. A* **6**, 19107 (2018).
20. M. Sonni, I. Jendoubi, and M. F. Zid, *Acta Crystallogr. E* **74**, 406 (2018).
21. Н. М. Кожевникова, М. В. Мохосоев, *Тройные молибдаты*, Изд-во Бурятского госуниверситета, Улан-Удэ (2000).
22. И. Ю. Котова, С. Ф. Солодовников, З. А. Солодовникова, Е. Г. Хайкина, *Научное обозрение* **5**, 143 (2016).
23. И. Ю. Котова, *Дисс...* канд. хим. наук., Улан-Удэ (2001).
24. Н. М. Кожевникова, А. В. Имехенова, *Ж. неорган. химии* **51**, 589 (2006).
25. Н. М. Кожевникова, А. В. Имехенова, *Ж. неорган. химии* **54**, 695 (2009).
26. Б. И. Лазорьяк, В. А. Ефремов, *Ж. неорган. химии* **32**, 652 (1987).
27. Н. М. Кожевникова, *Ж. неорган. химии* **59**, 1060, 1225 (2014).
28. Н. М. Кожевникова, С. Ю. Цыретарова, *Ж. неорган. химии* **60**, 581 (2015).
29. Н. И. Сорокин, *ФТТ* **51**, 1069 (2009).
30. H. Li, L. Zhang, and G. Wang, *J. Alloys Compd.* **478**, 484 (2009).
31. B. Xiao, Z. Lin, L. Zhang et al., *PLoS ONE* **7**, e40631 (2012).
32. Y. Pan, Y. Chen, Y. Lin et al., *Cryst. Eng. Comm.* **14**, 3930 (2012).
33. J. Hu, X. Gong, J. Huang et al., *Opt. Mater. Express* **6**, 190 (2016).
34. G. Q. Wang, X. H. Gong, Y. J. Chen et al., *Dalton Trans.* **46**, 6776 (2017).
35. T. S. Spiridonova, S. F. Solodovnikov, A. A. Savina et al., *Acta Crystallogr. B* **76**, 28 (2020).
36. B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **34**, 210 (2001).
37. A. C. Larson and R. B. Von Dreele, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, Los Alamos, NM (2004).
38. P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
39. G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
40. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
41. G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
42. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
43. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).

44. D. M. Bylander, L. Kleinman, and S. Lee. Phys. Rev. B **42**, 1394 (1990).
45. H. M. Petrilli, P. E. Blöchl, P. Blaha, and K. Schwarz, Phys. Rev. B **57**, 14690 (1998).
46. H. Jonsson, G. Mills, and K. W. Jacobsen, in *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, ed. by B. J. Berne, G. Ciccotti, and D. F. Coker, World Sci. (1998), p. 385.
47. D. Massiot, F. Fayon, M. Capron et al., Magn. Reson. Chem. **40**, 70 (2002).
48. A. L. Buzlukov, N. I. Medvedeva, Y. V. Baklanova et al., Sol. St. Ionics **351**, 115328 (2020).
49. И. Ю. Котова, Д. А. Белов, С. Ю. Стефанович, Ж. неорг. химии **56**, 1259 (2011).
50. А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).
51. Ч. Сликтер, *Основы теории магнитного резонанса*, Мир, Москва (1981).
52. Дж. Уо, Э. И. Федин, ФТТ **4**, 2233 (1962).
53. J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **74**, 1168 (1948).
54. A. L. Buzlukov, I. Yu. Arapova, S. V. Verkhovskii et al., J. Sol. St. Electrochem. **20**, 609 (2016).
55. A. L. Buzlukov, I. Yu. Arapova, Y. V. Baklanova et al., J. Phys. Chem. C **120**, 23911 (2016).
56. P. W. Jaschin, Y. Gao, Y. Li, and S. Bo, J. Mater. Chem. A **8**, 2875 (2020).

ЛОГАРИФМИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ УДЕЛЬНОГО ОБЪЕМА И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УПЛОТНЕННОГО СТЕКЛА GeS₂

О. Б. Циок^а, В. В. Бразжкин^{а*}, А. С. Тверьянович^б, Е. Бычков^с

^а Институт физики высоких давлений Российской академии наук
108840, Троицк, Москва, Россия

^б Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
198504, Санкт-Петербург, Россия

^с LPCA, UMR 8101 CNRS, Université du Littoral
59140, Dunkerque, France

Поступила в редакцию 2 августа 2021 г.,
после переработки 8 сентября 2021 г.
Принята к публикации 8 сентября 2021 г.

Исследована релаксация края оптического поглощения и линейных размеров уплотненного при высоком гидростатическом давлении стехиометрического стекла GeS₂. Получены прецизионные данные по барической зависимости удельного объема и объемного модуля сжатия при увеличении и уменьшении давления в диапазоне до 8 ГПа, включая длительную релаксацию объема при комнатной температуре после снятия давления. Остаточное уплотнение стекла после воздействия давления 8.3 ГПа с выдержкой 20 часов составляло 9.5 % сразу после снятия давления и 8 % на момент начала оптических измерений с соответствующим сдвигом края поглощения на 170 нм. Релаксация края оптического поглощения и линейных размеров исследовалась как при комнатной температуре, так и в серии последующих отжигов вплоть до возвращения стекла к исходному состоянию. Выделены два процесса, оба линейны по логарифму времени с близкими значениями наклона релаксационной зависимости, но с различием по скорости более чем на два порядка величины. Энергия активации релаксации лежит в интервале 1.60–1.77 эВ, увеличиваясь с ростом температуры. Обсуждается возможный механизм процессов логарифмической релаксации свойств стекла.

DOI: 10.31857/S0044451022010060

1. ВВЕДЕНИЕ

Халькогенидное стекло GeS₂ является классическим, хорошо изученным объектом [1]. Его структура, в целом, похожа на структуру соседей по периодической системе — GeO₂, GeSe₂ и отличается только особенностями упаковки базовых структурных элементов сетки — тетраэдров Ge(X_{1/2})₄ (X = O, S, Se). В частности, в стекле GeO₂ тетраэдры Ge(O_{1/2})₄ связаны вершинами, а в GeS₂ и GeSe₂ значительная часть (30–50 %) базовых структурных единиц соединяются не только вершинами, но и ребрами [2], наследуя черты своих кристаллических прототипов. Другой отличительной чертой халькогенидных стекол является то, что в отличие

от оксидных они образуются в широкой области составов, и на всех составах в стеклах имеется значительное количество «неправильных» гомополярных связей [3]. Стекло GeS₂ исследовалось под давлением [4, 5], хотя и не так подробно, как GeSe₂ [2, 3, 6]. Происходящие под давлением изменения структуры стекла GeS₂ (во многом — по аналогии с лучше изученным GeSe₂) можно описать следующим образом: при превышении порогового давления (порядка 2 ГПа [4]) начинается модификация аморфной сетки исходного стекла, при котором изменяется вид связности структурных элементов от «общего ребра» к «общей вершине». При этом наблюдаются изменения углов между связями и рост доли «неправильных» гомополярных связей [2, 5, 6]. Наблюдающееся под давлением увеличение координационного числа с появлением пяти и шести координированных атомов Ge при снятии давления обратимо [5, 6], и остаточные изменения структуры и плотности стекла

* E-mail: brazhkin@hppi.troitsk.ru

связаны с перестройкой структуры промежуточного порядка. В целом, мотивы структурных изменений в стекле GeS_2 под давлением соответствуют полиморфным превращениям в кристаллических фазах [7].

Значительный прогресс в понимании процессов структурной перестройки стекла связан с работами по компьютерному моделированию [8]. Они в целом подтверждают экспериментальные результаты об обратимом росте координационного числа, хотя хуже воспроизводят более тонкие эффекты, связанные с изменениями вида связности тетраэдров и степени химического порядка стекла. Заметим, что для построения адекватных структурных моделей стекла под давлением требуются прецизионные данные по барической зависимости удельного объема при увеличении и уменьшении давления. Достаточно точные измерения сжимаемости стекол могли бы быть получены в аппаратуре типа пьезометра Бриджмена [9], однако в настоящее время такие работы почти отсутствуют по причине чрезвычайной сложности аппаратуры и трудоемкости эксперимента. Другие известные методы имеют точность на порядок ниже, что приводит иногда к серьезным ошибкам (см., например, работу [10] и ссылки в ней). Хорошей альтернативой пьезометру является тензометрический метод измерения сжимаемости [11], примененный в настоящей работе.

Заметим, что все исследованные нами ранее как оксидные, так и халькогенидные стекла (см. [12,13] и ссылки в них на более ранние работы), несмотря на значительные различия структуры, демонстрировали во многом одинаковое поведение под давлением. После начального участка «упругого» обратимого сжатия стекла плавно начинается область неупругого, релаксирующего поведения, что выражается в аномалиях барической зависимости плотности и объемного модуля сжатия. При снижении давления происходит частичный обратный переход, т. е. остаточное уплотнение и релаксирующее поведение объема сохраняются и после полного снятия давления. Выбор конкретного объекта исследований в настоящей работе определялся ожидаемой величиной остаточных изменений плотности (и структуры, соответственно) и предполагаемой устойчивостью этого состояния. Согласно [1], стеклу GeS_2 стехиометрического состава соответствует максимум молярного объема (плотность 2.717 г/см^3), что подразумевает большую величину остаточного уплотнения и рекордно высокую среди халькогенидных стекол температуру стеклования, равную 768 К [1]. Кроме того, в нашей работе [14], посвященной исследованию

стекол в системе Ge-Se , были получены предварительные результаты и для стекла GeS_2 , но только в одном эксперименте и на очень маленьком образце плохого качества. Согласно этим данным, остаточное уплотнение стекла GeS_2 составляет около 9%, что заметно превышает остаточные эффекты во всех исследованных нами ранее халькогенидных стеклах.

Настоящая работа посвящена исследованию релаксации края оптического поглощения и линейных размеров (объема) стехиометрического стекла GeS_2 , уплотненного при высоком давлении. Представлены также прецизионные данные по сжимаемости этого стекла, полученные на отожженном образце стандартных размеров с заявленной точностью тензометрического метода.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Стекло состава GeS_2 синтезировалось из элементарных веществ высокой степени чистоты (Aldrich, 99.999%). Ge и S в стехиометрическом соотношении помещались в кварцевую ампулу с внутренним диаметром 10 мм, вакуумировались до остаточного давления $1 \cdot 10^{-4}$ Торр и запаивались. Синтез проводился в электрической, постоянно качающейся печи, что повышало скорость гомогенизации расплава. Ампула с реагентами медленно нагревалась с изотермическими остановками при температурах 500°C и 700°C для предотвращения разрыва ампулы из-за давления паров непрореагировавшей серы. Максимальная температура синтеза составляла 950°C . При этой температуре расплав выдерживался в течение 5 часов, после чего ампула с образцом закаливалась в воду. После синтеза слитки стекла отжигались в откачанной ампуле с плавным увеличением температуры до 350°C (2 часа), выдержкой при этой температуре в течение 16 часов и медленным охлаждением.

Из отожженных слитков были подготовлены два образца для оптических исследований: «рабочий» — с квадратным основанием со стороной 2.7 мм, и «исходный» — чуть большего размера. Толщина образцов — около 1.5 мм. «Рабочий» образец был уплотнен под действием высокого гидростатического давления с выдержкой около 20 часов при максимальном значении давления 8.3 ГПа (рис. 1).

Образец для измерения сжимаемости представлял собой параллелепипед со сглаженными ребрами размером $3 \times 2 \times 1.5 \text{ мм}^3$. Эксперименты при высоком давлении проводились в аппарате Торойд [15] с диа-

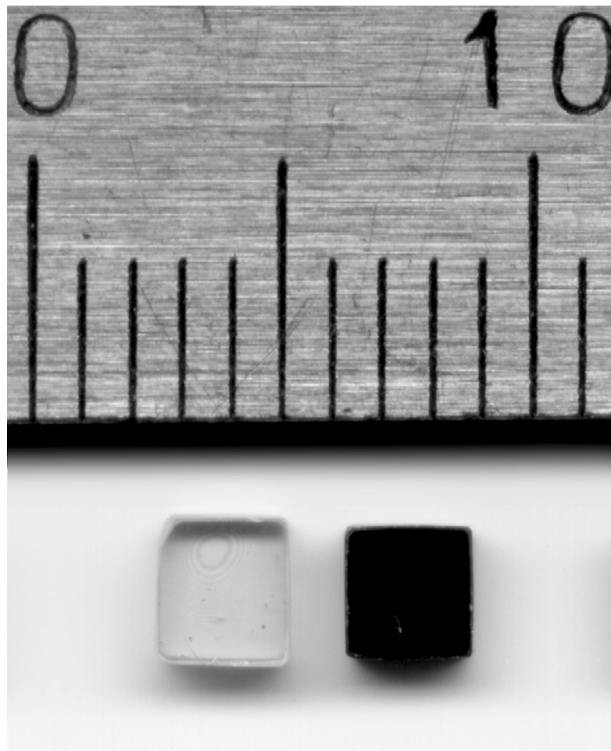


Рис. 1. «Исходный» и «рабочий» образцы стекла GeS_2 через несколько минут после снятия высокого давления с «рабочего» образца

метром центральной лунки 15 мм. Для измерения объема стекла GeS_2 *in situ* применялся тензометрический метод [11]. Его абсолютная точность на образцах стандартных размеров составляет 0.2%, при этом чувствительность к малым изменениям лучше, чем $10^{-3}\%$. Метод дает подробную информацию о поведении объема образца под давлением и, кроме того, позволяет исследовать процессы релаксации объема как под давлением, так и при нормальных условиях после снятия давления в широком диапазоне времен $10-10^7$ с. Тензометрический метод успешно применялся ранее для исследования оксидных и халькогенидных стекол (см. [12–14] и ссылки в них).

В качестве передающей давление среды использовалась смесь метанол–этанол 4:1, имеющая предел гидростатичности около 10 ГПа. Давление измерялось манганиновым датчиком, калиброванным по переходам в висмуте (2.54 ГПа и 7.7 ГПа). Благодаря использованию гидростатического давления, «рабочий» образец для оптических исследований (рис. 1) при значительном остаточном уплотнении и изменении оптических свойств полностью сохранил форму, соотношения размеров, плоскопарал-

лельность и качество обработки рабочих поверхностей.

Измерения объема проводились при непрерывном изменении давления со скоростью 0.07–0.10 ГПа/мин при увеличении и 0.03–0.05 ГПа/мин при уменьшении давления с небольшой выдержкой при максимальном давлении. Для приготовления уплотненного образца использовались те же режимы, а выдержка при максимальном давлении была увеличена до 20 часов.

Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре UV-3600 Shimadzu в спектральном диапазоне 400–1000 нм с разрешением 0.1 нм. Все оптические исследования проводились при комнатной температуре, в том числе и в серии отжигов, когда сдвиг края поглощения измерялся после каждого из отжигов серии. Поскольку образцы имели очень маленькие геометрические размеры, для их адаптации к апертуре спектрометра были изготовлены специальные держатели-диафрагмы образцов с диаметром отверстия диафрагмы 2 мм. Два одинаковых держателя-диафрагмы устанавливались и в канал образца, и в канал сравнения спектрофотометра.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Барические зависимости удельного объема стекла GeS_2 при увеличении и уменьшении давления приведены на рис. 2. Хорошо заметно anomalous поведение объема при сжатии при давлениях выше 2 ГПа, соответствующее началу структурного превращения в стекле. Также наблюдается значительный гистерезис в поведении $V(P)$ при сжатии и разгрузке. Остаточное уплотнение стекла составляет 9.5%.

Результаты настоящей работы хорошо согласуются с предварительными данными [14], поэтому дополнительных проверочных экспериментов не проводилось. Заметное отличие от данных [14] (см. рис. 2) наблюдается при увеличении давления в диапазоне 1.5–5 ГПа. В настоящей работе переход от упругого поведения стекла при сжатии к релаксирующему выражен более резко. Скорее всего, это связано с тем, что, в отличие от работы [14], исходное стекло после синтеза отжигалось, что снижало величину остаточных упругих микронапряжений и повышало «прочность» аморфной сетки.

На рис. 3 приведены «кажущиеся» объемные модули стекла GeS_2 при увеличении и уменьшении давления, полученные численным дифференциро-

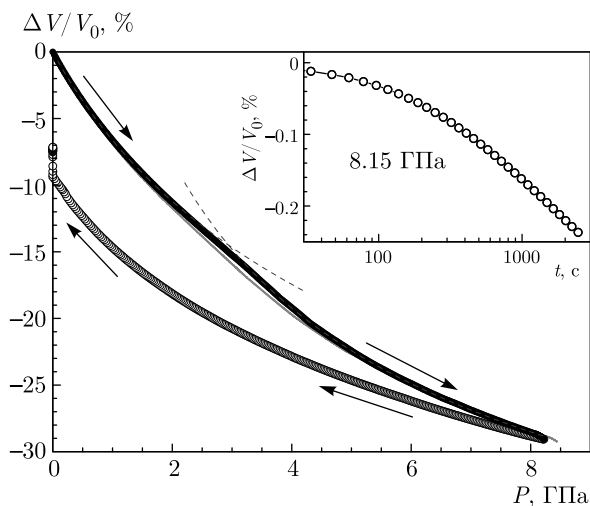


Рис. 2. Зависимость объема стекла GeS₂ при увеличении и уменьшении давления (соответственно темные и светлые символы). Сплошной красной линией показаны старые предварительные данные [14], полученные на маленьком неотожженном образце. Штриховые линии, полученные подгонкой регулярных участков $V(P)$, подчеркивают аномалию сжимаемости. На вставке дана релаксация объема стекла в процессе выдержки при максимальном давлении. Данные приведены к среднему давлению выдержки –8.15 ГПа путем проектирования исходных данных с дрейфующим значением давления на вертикаль $P = \text{const}$ вдоль релаксированного наклона $V(P)$, полученного при снижении давления

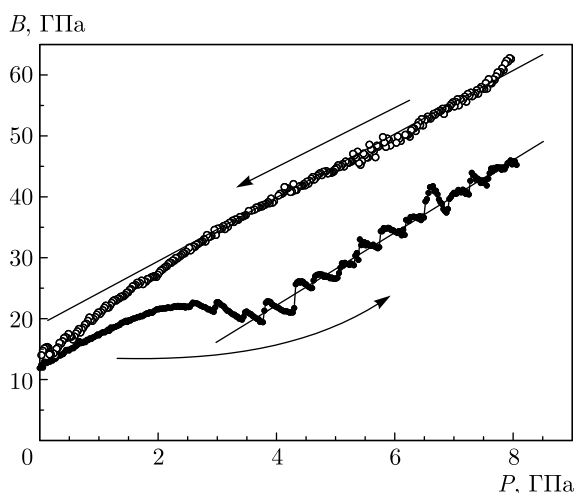


Рис. 3. Зависимость релаксирующего объемного модуля стекла GeS₂ при увеличении и уменьшении давления (соответственно темные и светлые символы). Данные получены численным дифференцированием исходных $V(P)$ графиков (рис. 2) как $B(P) = -V(P) \cdot (dP/dV)$

ванием исходных $V(P)$ данных без какой-либо дополнительной обработки.

На графиках барической зависимости объемного модуля отчетливо видно, как прямое (при сжатии) превращение, плавно начинающееся в районе 1.5 ГПа и приводящее к аномалии с минимумом объемного модуля в районе 3.5 ГПа, так и обратное, менее выраженное, с началом около 3.0–2.5 ГПа. Релаксирующее поведение объема в области структурных превращений проявляется на графиках как «нестабильное» поведение $B(P)$, особенно хорошо заметное при увеличении давления в диапазоне выше 3 ГПа. Заметим, однако, что эти вариации $B(P)$ соответствуют изменениям скорости роста давления dP/dt , более подробно этот эффект обсуждался ранее, например, в работах [14,16]. Следы релаксирующего уплотнения, накладывающегося на регулярное поведение $B(P)$, заметны и в начале обратного хода по давлению (7.7–8 ГПа).

Начальное значение объемного модуля $B_0 = 12.1$ ГПа. Наблюдается небольшая нелинейность поведения модуля в области малых давлений: на участке 0–0.5 ГПа производная $dB/dP = 5.4$, а на участке 0.5–1.5 ГПа она составляет $dB/dP = 4.9$. Производная модуля, усредненная в диапазоне 0.5–1.5 ГПа, хорошо согласуется с результатами [14] ($dB/dP = 5$), при этом величина B_0 немного превышает как ранее полученное значение 11.7 ГПа [14], так и величину начального адиабатического модуля из ультразвуковых измерений 11.76 ГПа [17]. Мы связываем эти различия с влиянием отжига исходного образца стекла, который в работах [14, 17] не проводился. Как показано на рис. 3 тонкой прямой линией, участок линейной зависимости объемного модуля при снижении давления экстраполируется к значениям 18.7–18.8 ГПа при $P = 0$ с производной $dB/dP = 5.2$, эти значения относятся к некоторому промежуточному состоянию стекла, так как при параметрах эксперимента структурное превращение в стекле при сжатии не полное.

На рис. 4 представлены тензометрические данные по релаксации удельного объема стекла GeS₂ после снятия давления. Реальные экспериментальные данные даны светлыми символами. Видно, что релаксационная зависимость близка к линейной по логарифму времени с существенным отклонением при больших временах выдержки. Похожее отклонение наблюдались и ранее [12, 13] и объяснялись непостоянством температуры, поскольку в экспериментах с небольшими вариациями комнатной температуры релаксационные зависимости сохраняли линейность вплоть до времен 10^7 с и более.

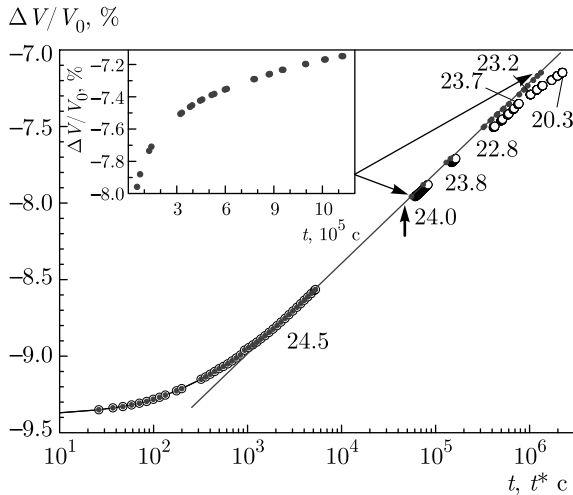


Рис. 4. Релаксация удельного объема стекла GeS₂ при комнатной температуре. Светлые символы соответствуют реальным экспериментальным числам с физическим временем t при дрейфующем значении комнатной температуры. Синие символы показывают результат приведения экспериментальных данных к исходному значению температуры 24.5 °С при $E_a = 1.6$ эВ. Процедура сводится к введению «эффективного времени» t^* . Числа около точек обозначают среднесуточную температуру, они даны для оценки масштаба влияния температуры, для пересчета данных использовалась более детальная информация. Стрелка показывает точку начала оптических измерений (на другом образце). На вставке показан участок графика в линейном масштабе времени

Отклонения от логарифмического закона в начале выдержки (многократно обсуждавшееся в наших работах) связаны с предысторией («не-мгновенностью» возбуждения системы). Момент $t = 0$ соответствует переходу от установившегося релаксирующего изменения объема при снижении давления к выдержке при постоянном давлении (в данном случае при атмосферном). При этом уже при $t = 0$ наиболее быстрые процессы уже частично или полностью завершились. Этот вопрос исследовался и экспериментально на примере логарифмической релаксации плотности в нанодисперсных порошковых системах [16].

В настоящей работе сделана попытка учесть влияние температуры на процесс релаксации. Результат приведения экспериментальных данных к начальной температуре эксперимента показан на рис. 4 темными символами. «Выпрямление» релаксационной зависимости соответствует энергии активации $E_a = 1.60$ эВ (с точностью около 3%). Суть процедуры заключается во введении некоторой «эффективной скорости хода времени», соответствующей кон-

кретной температуре, отличной от начальной. Поясним процедуру подробнее:

Пусть у нас есть некоторый релаксационный процесс, происходящий со скоростью $U(t)$, определяемой некой энергией активации E_a .

Его скорость при температуре T_1 будет

$$U_1 = U_0 \exp\left(-\frac{e E_a}{k T_1}\right), \quad (1)$$

где введен множитель e/k (заряд электрона, деленный на постоянную Больцмана), так как температура измеряется в градусах, а E_a — в электрон-вольтах. Предэкспоненциальный множитель U_0 определяется физикой процесса логарифмической релаксации, мы рассмотрим его позднее. Если в процессе такой релаксации быстро изменить температуру от T_1 до T_2 , то для температуры T_2 имеем

$$U_2 = U_0 \exp\left(-\frac{e E_a}{k T_2}\right). \quad (2)$$

Тождественное преобразование дает

$$U_2 = U_0 \exp\left(-\frac{e E_a}{k T_1}\right) \left(1 - \frac{T_2 - T_1}{T_2}\right). \quad (3)$$

Из (3) выделяем U_1 , остальное — множитель $K_t = t/t^*$, который и есть масштабирование шкалы времени:

$$U_2 = U_1 \exp\left\{\frac{T_2 - T_1}{T_2} \frac{e E_a}{k T_1}\right\}, \quad (4)$$

или

$$K_t = \exp\left\{\frac{T_2 - T_1}{T_2} \frac{e E_a}{k T_1}\right\}. \quad (5)$$

При приведении данных настоящего эксперимента к исходной температуре $T_1 = 24.5$ °С использовалась подробная «температурная история» образца $T_2(t)$, где «комнатная температура» T_2 (в реальности — температура камеры высокого давления, в которой располагался образец) измерялась 3–4 раза в сутки вне зависимости от проведения тензометрических измерений. «Эффективное время» t^* на рис. 4 вычислялось как сумма интервалов времени Δt^i , с коэффициентами K_t^i , соответствующими среднему за интервал значению температуры. Заметим, что полученное значение энергии активации — 1.6 эВ (примерно в полтора раза меньше энергии химической связи) выглядит вполне разумным.

На этом этапе полезно сделать некоторые численные оценки, важные для понимания механизма логарифмической релаксации. Образец объемом

10 мм³ содержит $N_0 \sim 10^{20}$ структурных единиц $\text{Ge}(\text{S}_{1/2})_4$. Скорость термически активируемых процессов

$$\frac{dN_a}{dt} \sim \frac{N_0}{\tau_0} \exp\left(-\frac{e E_a}{k T}\right),$$

что составляет порядка 10^6 событий в секунду. Здесь $\tau_0 \sim 10^{-13}$ с — характерное время атомных колебаний, $E_a = 1.6$ эВ, $T = 295\text{--}300$ К. Это, конечно, завышенная оценка. Количество «слабых мест» в аморфной сетке стекла, где из-за сильной деформации связей снижены потенциальные барьеры для перескока атомов, как минимум, на порядок меньше числа структурных элементов сетки. Кроме того, не каждое атомное колебание соответствует направлению перескока атома. Более реалистичной выглядит оценка порядка $10^3\text{--}10^4$ событий в секунду. Считая, что каждое такое событие способно изменить объем образца на несколько процентов от объема структурной единицы, получим

$$\frac{d(V/V_0)}{dt} \sim 10^{-18} \text{ с}^{-1}.$$

В эксперименте наблюдается существенно более высокая скорость релаксации: начальная скорость ($t = 10$ с) $\sim 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, выход на установившийся наклон ($t = 10^3$ с) $\sim 2 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, в конце релаксации ($t = 10^6$ с) $\sim 2.6 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$. Таким образом, мы приходим к важному выводу, что каждое термически активируемое событие перескока атома порождает огромное, порядка $10^{13}\text{--}10^9$, число событий с достаточно малыми энергиями активации, чтобы в лабораторном масштабе времени выглядеть как некая атермическая лавина атомных перескоков. Можно условно записать, что

$$U(t) = \frac{d(V/V_0)}{dt} = \frac{C_1 C_2}{\tau_0} \exp\left(-\frac{e E_a}{k T}\right), \quad (6)$$

где C_1 — «коэффициент усиления» лавины, порядка $10^{13}\text{--}10^9$, $C_2 \sim 10^{-3}\text{--}10^{-4}$ — коэффициент, неявно введенный выше для более реалистичного учета вклада от термически активируемых элементарных событий. Заметим, что экспериментально определенную скорость релаксации невозможно связать с установленным значением ее энергии активации, не прибегая к представлениям об «атермической» лавине атомных перескоков. Коэффициенты C_1 и C_2 были введены раздельно лишь для оценки порядка величины C_1 : с позиции описания эксперимента, они представляют собой некий составной коэффициент: $C = C_1 C_2$, определяющий механизм процесса логарифмической релаксации. Величина C зависит от

«истории релаксации» стекла и уменьшается по мере протекания релаксационных процессов.

Предполагаемый механизм такого процесса на качественном уровне может быть описан следующим образом. Предположим, что некоторый атом А перескакивает в новое локально устойчивое положение либо из-за термической активации, либо из-за внезапного изменения потенциального рельефа в его окрестности. Такой перескок, в свою очередь, вызовет изменение локальных напряжений и деформаций в его окрестности, быстро затухающее с расстоянием, но, тем не менее, способное значительно деформировать потенциальный рельеф для атомов, находящихся в соседних координационных сферах. Среди них найдется несколько атомов, скажем В и С, для которых изменение рельефа окажется достаточно сильным, чтобы «мгновенно» (в лабораторном масштабе времени) перескочить в новые, более устойчивые позиции. В результате, изменится потенциальный рельеф в окрестностях атомов В и С, включая и местоположение исходного атома А. Применяя эту цепочку рассуждений к любому перескочившему атому, мы получим лавину событий, порождаемых единственным термически активированным перескоком, которая начнет затухать, только когда коэффициент размножения на каждом шаге лавины станет меньше единицы. По мере релаксации стекла будет снижаться уровень локальных напряжений и деформаций и повышаться уровень потенциальных барьеров для перескоков атомов. Соответственно будет снижаться и количество событий лавины, порождаемых начальным, термически активированным перескоком атома.

Описание процесса может быть дано на более упрощенном уровне в терминах разрыва-образования химических связей между атомами стекла. Для удержания стекла в уплотненном состоянии, которое достигается в основном за счет искажения углов между связями, требуются силы, способные компенсировать действие сил угловой жесткости связей. При отсутствии внешнего давления эту роль могут выполнять только внутренние силы в стекле — новые (образовавшиеся при сжатии) межатомные связи, находящиеся после снятия давления в сильно растянутом состоянии. Энергия разрыва такой связи будет несколько меньше равновесного значения энергии связи химического соединения. Таким образом, полученное значение $E_a = 1.6$ эВ вполне соответствует предложенному описанию процесса.

То, что релаксация в стеклах и переохлажденных жидкостях происходит не экспоненциально по времени, достаточно хорошо известно [18–20]. Для

описания временных зависимостей многих характеристик неупорядоченных сред, как правило, используется «растянутая экспонента» Кольрауша, $\exp(-t/\tau)^\beta$, где $\beta < 1$ (см. [18, 19, 21] и ссылки в них). В ряде работ, как и в нашем случае, в широком интервале времен наблюдается логарифмическая релаксация [20, 22, 23]. Заметим, что при малых значениях β эти зависимости близки. Для объяснения неэкспоненциальной кинетики релаксации в большинстве существующих моделей предполагается существование очень широкого спектра активационных барьеров, хотя в ряде подходов подчеркивается важность кооперативности актов релаксации [18–23]. В нашем описании изначальное наличие очень широкого спектра барьеров не требуется — пониженные энергии активации возникают в процессе самой релаксации. Аналогичный подход используется для описания поведения порошковых систем (например, осыпание кучи песка) [24].

На вставке на рис. 4 показан участок релаксационной зависимости в линейном масштабе времени. Как легко заметить, его можно аппроксимировать «растянутой экспонентой», особенно при ограниченной точности измерений. Если получить набор таких кривых при разных температурах, то соответствующие кажущиеся энергии активации будут лежать в широком диапазоне величин. Выбор между традиционным и предложенным описанием релаксации в стеклах возможен только на основании прямых экспериментов, подтверждающих наличие вышеописанных лавинообразных процессов. Тем не менее в пользу предложенного механизма могут быть приведены косвенные аргументы. В области времен $(3-8) \cdot 10^5$ с на рис. 4, где температура изменялась не сильно, но уже заметно отличалась от начальной, исходные экспериментальные данные и данные, приведенные к начальной температуре, лежат на параллельных линиях с небольшим сдвигом, а изменение наклона графика наблюдается лишь в области изменения температуры. В рамках общепринятого подхода в этой области должно было бы наблюдаться заметное изменение наклона релаксационной зависимости, так как скорости более быстрых процессов с меньшими значениями энергии активации менее чувствительны к температуре, чем скорости медленных процессов с более высокими значениями E_a . Кроме того, наличие изначального очень широкого распределения активационных барьеров для ковалентного стекла с хорошо определенными энергиями межатомных связей довольно сомнительно.

Подчеркнем еще раз, что определение величины энергии активации в настоящей работе проводилось

путем такого масштабирования скорости релаксации, чтобы релаксационный процесс при изменении температуры протекал бы так же, как это было бы на изотерме. Полученное значение скорости релаксации никак не связано с обычными представлениями о том, что собственно логарифмический характер релаксации определяется распределением величин E_a . Заметим, что при рассмотрении процесса в общепринятом подходе (сохраняя, однако, введенный выше коэффициент C_2) для соблюдения логарифмического закона релаксации в интервале от единиц секунд до нескольких лет с наблюдаемым в эксперименте наклоном энергии активации должны быть плавно распределены в диапазоне между 0.7 и 1.2 эВ. Область заметного отклонения исходных данных от логарифмического закона на рис. 4 соответствовала бы энергиям активации в диапазоне 1.01–1.05 эВ, однако формальное применение таких значений E_a к исходным экспериментальным данным лишь незначительно «поднимало» бы эту область графика и немного увеличивало бы ее наклон. Для получения единой логарифмической зависимости требуется постоянная во всем диапазоне величина $E_a = 1.6$ эВ вне зависимости от того, корректируем ли мы скорость процесса или (как в предложенной выше модели) меняем масштаб по оси времени.

На рис. 5 приведены результаты измерения релаксации края оптического поглощения E_g при комнатной температуре и при последующих отжигах в широком диапазоне температур, вплоть до восстановления исходного состояния стекла. Также показаны масштабированные ($\times 10$) результаты измерения толщины образца для оптических исследований и тензометрические данные (рис. 4) при комнатной температуре, пересчитанные на $\Delta L/L_0$.

Релаксационные зависимости для края оптического поглощения и для толщины образца хорошо согласуются на всех этапах процесса, что свидетельствует о том, что положение края поглощения однозначно определяется плотностью стекла. Значение масштабного коэффициента для наложения тензометрических и оптических данных близко к 10 (точное значение 10.15).

Все данные на рисунке приведены к начальной комнатной температуре оптических измерений (22 °C), где шкала t^* совпадает с физическим временем t . Процедура обработки данных в точности соответствовала описанной выше процедуре для тензометрических данных рис. 4 с единственным отличием, что на последнем этапе обработки варьировалась также и величина E_a . На первом этапе восстанавливалась полная «температурная история» об-

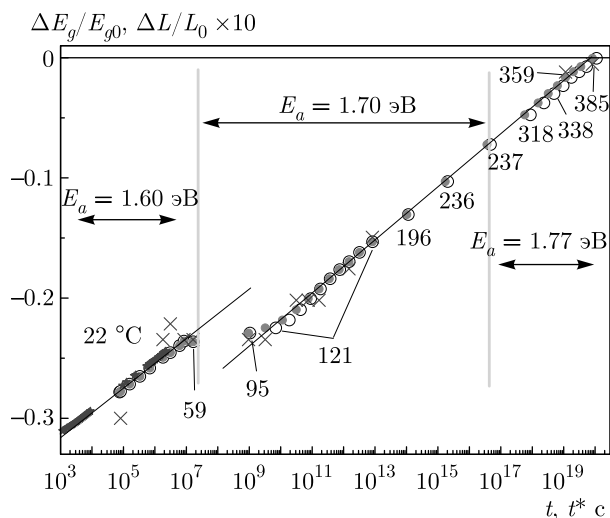


Рис. 5. Релаксация края оптического поглощения стекла GeS₂ (красные и светлые точки) и линейных размеров образцов (с множителем 10) при комнатной и высоких температурах. Крестики — толщина образца для оптических исследований, звездочки — тензометрические данные (рис. 2). Светлые точки соответствуют «мгновенному» прогреву образцов при отжигах, красные точки и синие крестики — время прогрева 1 мин. Все данные пересчитаны к начальной температуре 22 °С, т.е. шкала абсцисс в области релаксации при комнатной температуре соответствует реальному физическому времени. Цифры около точек соответствуют температурам отжига

разца с момента его извлечения из камеры высокого давления. Температурная история образца в процессе серии отжигов включала в себя все нагревы, охлаждения, паузы между отжигами и т. д., причем она была написана в двух версиях, которым соответствуют разные символы на рис. 5. Светлые точки соответствуют «мгновенному» прогреву образца, когда время пребывания образца при температуре отжига совпадает с временем пребывания образца в печи. Красные точки соответствуют более реалистичному случаю постепенного прогрева образца с характерным временем температурной релаксации $\tau = 1$ мин. Для этого в температурную историю в начальной части каждого отжига вносился дополнительный ряд точек, подробно описывающий процесс прогрева образца до температуры печи. Такая коррекция существенна для коротких (5–10 мин) отжигов. Оба набора данных показаны на рисунке для оценки масштабов вносимой поправки.

Температурная история включала длительную (97 суток) релаксацию при комнатной температуре, низкотемпературные отжиги 59 °С 2 часа и 95 °С 30 мин, серию отжигов при температуре 121 °С про-

должительностью от 5 мин до 3-х суток, серию при температурах 196 °С, 236 °С и 277 °С продолжительностью соответственно 30, 20, 15 мин серию 10-минутных отжигов при температурах от 318 °С до 380 °С и последний 20-минутный отжиг при температуре 385 °С.

Ввиду необычного вида графика, следует добавить некоторые пояснения: большие числа на шкале t^* связаны с приведением данных по отжигам к комнатной (22 °С) температуре. Совпадение с физической шкалой времени можно сделать, конечно, для любого значения температуры, скажем, если привести весь график к температуре $T_1 = 121$ °С, то шкала абсцисс сдвинется влево на 7 порядков величины, так как множитель $Kt(121 \text{ °С}, 1.7 \text{ эВ}) \sim 2 \cdot 10^7$. Сам релаксационный график при этом не изменится. Наклоны графика релаксации на изотермах (22 °С и 121 °С) не зависят ни от выбора значения T_1 , ни от выбора величины E_a и являются исключительно свойствами релаксационного процесса. Нахождение величины $E_a = 1.7$ эВ при температуре 121 °С и выше, как и для комнатной температуры (рис. 4), сводится к подбору такого ее значения, при котором точки последующих отжигов лягут на продолжение линии, полученной на изотерме. Точное положение границы между областями с $E_a = 1.6$ эВ и $E_a = 1.7$ эВ указать затруднительно, поскольку как раз в этой области, в начале серии отжигов, наблюдается аномалия. Для серии высокотемпературных отжигов при $T = 318$ °С и выше зависимость, показанная на рис. 5, является гипотетической. При $T = 277$ °С наклон релаксационного процесса немного изменяется, что может быть скомпенсировано небольшим (4%) увеличением значения E_a , но нет веских оснований утверждать, что последняя стадия релаксации выглядит именно так, поскольку серию длительных изотермических отжигов в этой области мы не проводили, опасаясь окисления поверхности образца. Тот факт, что стекло возвращается в исходное состояние при конечном времени отжига не должен вызывать особого удивления, так как само «исходное состояние» в изучаемом образце было получено путем отжига закаленного стекла. Более того, приведение параметров отжига исходного образца (350 °С, 16 часов) к эффективному времени при $T = 22$ °С дает величину $t^* = 4.7 \cdot 10^{20}$ с, которая не сильно отличается от абсциссы конца релаксации на рис. 5.

На релаксационной зависимости рис. 5 при переходе от комнатной к более высоким температурам наблюдается значительная аномалия — сдвиг на два порядка величины по эффективному времени t^* . В

области $t^* \sim 10^7\text{--}10^9$ с релаксация как бы «замирает» и затем снова выходит на установившийся наклон, почти совпадающий с начальным. Наиболее простое объяснение эффекта может состоять в следующем. Предположим, у нас есть два различных процесса (X и Y) с разными энергиями активации и с различными предэкспоненциальными множителями U_X и U_Y , причем $U_Y \ll U_X$. Оба процесса идут параллельно, но пока в стекле есть «слабые места», порождающие длинные лавины процесса X , слабый процесс Y в эксперименте не заметен. На определенном этапе релаксации «слабые места», порождающие процесс X , почти исчерпываются. Процесс Y при этом продолжается с прежней скоростью, но в логарифмическом масштабе времени требуется значительная пауза, прежде чем он выйдет на свой установившийся наклон. Картина здесь совершенно аналогична начальным участкам релаксационных зависимостей объема (вставка на рис. 2, рис. 4). Различие в величине предэкспоненциальных множителей может быть обусловлено и разной плотностью «слабых мест» для разных процессов (коэффициент C_2), и разной длиной порождаемой лавины атомных перескоков (коэффициент C_1), и обоими факторами одновременно. Возможно и несколько другое объяснение. Смена механизма релаксации связана именно с отжигами, причем «слабые места» для обоих процессов одни и те же. В лавине перескоков, порождаемых термически активированным событием, есть широкий спектр (малых!) энергий активации, причем среди них есть перескоки, выполняющиеся со скоростями, близкими к предельно возможной. При нагревании скорости перескоков изменяются не синхронно, что может приводить к обрыву лавины на существенно меньших длинах цепочки перескоков. Вопрос о связи смены механизма релаксации с отжигами, в принципе, может быть проверен экспериментально, но требует серии очень длительных экспериментов.

Вернемся к обсуждению скорости релаксационного процесса в нашей модели и численным оценкам коэффициента $C = C_1 C_2$ в формуле (6). Благодаря отмеченной выше связи между релаксационными зависимостями для линейных размеров и для края поглощения, последняя может быть легко пересчитана в соответствующие изменения объема, фигурирующие в формуле (6). При переходе от релаксации при комнатной температуре к отжигам скорость изменения объема $d(V/V_0)/dt$ скачком уменьшается более чем на два порядка величины (от $3 \cdot 10^{-10}$ до $1.6 \cdot 10^{-12}$ с $^{-1}$) и далее изменяется слабо, составляя около $1.0 \cdot 10^{-12}$ с $^{-1}$ при $t^* = 10^9$ с. Это со-

ответствует величине $C \sim 10^4$ (например, $C_1 = 10^8$, $C_2 = 10^{-4}$). По ходу релаксационного процесса величина C продолжает уменьшаться по закону, близкому к $1/t^*$ с поправкой на небольшое изменение E_a . При $t^* = 3 \cdot 10^{13}$ с значение $C = 1$. В конце релаксационного процесса ($t^* = 8.2 \cdot 10^{19}$ с) скорость изменения объема равна $3.7 \cdot 10^{-23}$ с $^{-1}$, при отсутствии лавины ($C_1 = 1$) она соответствует величине $C_2 = 6 \cdot 10^{-6}$, что для хорошо отожженного стекла вполне разумно, так как в коэффициент C_2 входит и доля «слабых мест» (слабых связей), и доля изменения объема структурного элемента, вызванная единичным перескоком атома. Таким образом, предложенная модель релаксации уплотненного стекла непротиворечиво объясняет процесс в широком (18–19 порядков величины!) диапазоне эффективного времени t^* (или, что по сути аналогично, в широком диапазоне температур отжига). Коэффициенты модели C_1 и C_2 , управляющие скоростью релаксационного процесса, изменяются при этом соответственно на 13 порядков и на 2 порядка величины, а величина энергии активации в процессе релаксации изменяется незначительно, в пределах 10 %.

4. ВЫВОДЫ

В работе были получены новые прецизионные тензометрические данные по барической зависимости удельного объема и объемного модуля сжатия стекла GeS_2 при увеличении и уменьшении гидростатического давления в диапазоне до 8 ГПа. Получены модуль сжатия стекла при нормальном давлении $B_0 = 12.1$ ГПа и барическая производная модуля $B'P = 5.4$. Упругое поведение стекла наблюдается при сжатии вплоть до давления 1.5 ГПа, а при снижении давления — в диапазоне от 7.5 до 3 ГПа. Основное внимание было сконцентрировано на изучении релаксационных процессов в стекле, уплотненном под действием высокого давления. В частности, тензометрическим методом исследована релаксация объема стекла GeS_2 после снятия давления при комнатной температуре. Релаксация края оптического поглощения и линейных размеров уплотненного стекла GeS_2 была исследована как при комнатной температуре в широком диапазоне времен, так и в серии последующих отжигов вплоть до возвращения стекла к исходному состоянию. В предположении о неизменности механизма релаксационного процесса при вариациях температуры проведена оценка величины энергии активации

процесса (1.60–1.77 эВ). Предложена модель, описывающая релаксацию уплотненного стекла на базе представлений о «самоорганизованной критичности», хорошо изученной на примере поведения порошковых систем. Данная модель релаксации стекла непротиворечиво объясняет все полученные экспериментальные данные в широком диапазоне времен релаксации и температур отжига.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-12-00111).

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Фельц, *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела*, Мир, Москва (1986) [A. Feltz, *Amorphe und Glasartige Anorganische Festkörper*, Wiley-VCH, Akademie-Verlag-Berlin (1983)].
2. P. S. Salmon and A. Zeidler, *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 133201 (2015).
3. P. S. Salmon and I. Petri, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, S1509 (2003).
4. A. Zeidler, J. W. E. Drewitt, P. S. Salmon et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 47217 (2009).
5. V. Vaccari, G. Garbarino, J. Aquilanti et al., *Phys. Rev. B* **81**, 014205 (2010).
6. S. M. Antao, C. J. Benmore, B. Li et al., *Phys. Rev. Lett.* **100**, 115501 (2008).
7. L. F. Kulikova, L. M. Lityagina, I. P. Zibrov, T. I. Dyuzheva, N. A. Nikolaev, and V. V. Brazhkin, *Inorganic Materials* **50**, 768 (2014) [*Neorganicheskie Materialy* **50**, 829 (2014)].
8. M. Durandurdu, *Phys. Rev. B* **79**, 205202 (2009).
9. P. W. Bridgman, *J. Wash. Acad. Sci.* **38**, 3873 (1948).
10. V. V. Brazhkin, and O. B. Tsiok, *Phys. Rev. B* **96**, 134111 (2017).
11. O. B. Tsiok, V. V. Bredikhin, V. A. Sidorov, and L. G. Khvostantsev, *High Pressure Res.* **10**, 523 (1992).
12. В. В. Бражкин, Е. Бычков, О. Б. Циок, *ЖЭТФ* **152**, 530 (2017).
13. В. В. Бражкин, Е. Бычков, А. С. Тверьянович, *ЖЭТФ* **157**, 679 (2020).
14. В. В. Бражкин, Е. Бычков, О. Б. Циок, *ЖЭТФ* **150**, 356 (2016).
15. L. G. Khvostantsev, V. N. Slesarev, and V. V. Brazhkin, *High Press. Res.* **24**, 371 (2004).
16. O. B. Tsiok, V. A. Sidorov, V. V. Bredikhin et al., *Phys. Rev. B* **51**, 12127 (1995).
17. R. Ota and M. Kunugi, *J. Phys. Chem. Sol.* **38**, 9 (1977).
18. I. Avramov and I. Gutzow, *J. Non-Cryst. Sol.* **298**, 67 (2002).
19. J. C. Phillips, *Rep. Prog. Phys.* **59**, 1133 (1996).
20. V. G. Karpov and M. Grimsditch, *Phys. Rev. B* **48**, 6941 (1993).
21. M. Potuzak, R. C. Welch, and J. C. Mauro, *J. Chem. Phys.* **135**, 214502 (2011).
22. K. Trachenko, M. T. Dove, V. V. Brazhkin et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, L743 (2003).
23. A. Amir, Y. Orega, and Y. Imry, *PNAS* **109**, 1850 (2012).
24. P. Bak, *How Nature Works: the Science of Self-Organized Criticality*, Springer-Verlag, New York Inc. (1996).

УПРУГИЕ И ПЛАСТИЧЕСКИЕ ДЕФОРМАЦИИ МНОГОСЛОЙНЫХ УПАКОВОК УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ПЛОСКОЙ ПОДЛОЖКЕ

А. В. Савин^{a,b*}, О. И. Савина^b

^a Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН)
119991, Москва, Россия

^b Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова
117997, Москва, Россия

Поступила в редакцию 16 августа 2021 г.,
после переработки 15 сентября 2021 г.
Принята к публикации 20 сентября 2021 г.

Методом молекулярной динамики с использованием цепной модели показано, что поперечное сжатие многослойной упаковки одинаковых параллельных одностенных нанотрубок, находящихся на плоской подложке, может происходить упруго только при их диаметре $D < 2.5$ нм. В этом случае снятие сжатия всегда приводит к возвращению упаковки в основное несжатое состояние. При $D > 2.5$ нм многослойная упаковка будет уже мультстабильной системой со множеством стационарных состояний, отличающихся друг от друга долей нанотрубок, находящихся в коллапсированном состоянии (толщина упаковки монотонно уменьшается с увеличением доли таких нанотрубок). Для нанотрубок с индексом киральности $(60, 0)$ ($D = 4.69$ нм) в зависимости от доли коллапсированных нанотрубок толщина 11-слойной упаковки может меняться от 12 до 36 нм. Поперечное сжатие такой упаковки приводит к пластическим деформациям. Только за счет коллапса части нанотрубок такое сжатие переводит упаковку из одного стационарного состояния в другое, имеющее меньшую толщину. Моделирование динамики показало, что все стационарные состояния упаковки устойчивы к тепловым колебаниям.

DOI: 10.31857/S0044451022010072

1. ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки (УНТ) имеют форму свернутого в цилиндр листа графена диаметром от 0.4 нанометра и длиной до нескольких сантиметров. Впервые топологически похожие молекулярные структуры были получены при термическом разложении окиси углерода на железном контакте [1]. Сами УНТ как идеальные цилиндрические макромолекулы были получены значительно позже как побочные продукты синтеза фуллерена C_{60} [2, 3]. В настоящее время УНТ привлекают повышенное внимание благодаря своим уникальным свойствам [4, 5]. Сейчас нанотрубки с требуемыми геометрическими свойствами (т. е. с нужным диаметром, длиной и киральностью) могут быть легко синтезированы [6, 7] и

использованы для получения пучков параллельных УНТ [8–11]. При синтезе одинаковые УНТ могут самоорганизовываться в параллельные пучки, которые в поперечном сечении образуют двумерную треугольную решетку [8], и даже могут образовывать идеальные кристаллы микрометрового размера [9]. Структура поперечного сечения таких кристаллов была предсказана еще в 1994 году [12]. Такие материалы, также называемые лесами или массивами УНТ, обладают еще более превосходными механическими свойствами по сравнению с изолированными нанотрубками из-за ван-дер-ваальсовых взаимодействий между ними [13].

Нанотрубки обладают высокой продольной (осевой) и относительно слабой поперечной (радиальной) жесткостью. В силу этого при достаточно большом диаметре нанотрубка из-за невалентного взаимодействия атомов ее поверхности может переходить из пустотелой цилиндрической формы в слоупутое (коллапсированное) состояние [14–20], напо-

* E-mail: asavin@center.chph.ras.ru

минающее двухслойную наноленту графена со спи-
тыми краями. Заметим, что при схлопывании струк-
тура валентных связей нанотрубки не меняется,
происходит только деформация торсионных углов.
Невалентное взаимодействие с подложкой тоже мо-
жет приводить к изменению цилиндрической фор-
мы нанотрубки [21–23].

В отличие от плотных материалов кристалл
УНТ может демонстрировать очень высокую сжи-
маемость в упругой области. Это позволяет исполь-
зовать массивы УНТ для защиты от ударов и виб-
раций [24, 25]. В настоящей работе мы покажем, что
сценарий, по которому может происходить попереч-
ное сжатие массива УНТ, зависит от значения диа-
метра нанотрубок. Сжатие массива при малых диа-
метрах всегда происходит упруго, а при больших
из-за схлопывания нанотрубок может происходить
неупруго, приводя к его пластическим деформаци-
ям.

Чаще всего УНТ используются в виде струк-
тур на подложках. Такие структуры нужны для
создания приборов электроники и оптоэлектрони-
ки, а также разнообразных сенсоров. Поэтому мы
рассмотрим многослойные упаковки (массивы) па-
раллельных одностенных УНТ, расположенные на
плоской подложке. В качестве подложки мы возь-
мем поверхность кристалла гексагонального нитри-
да бора (h-BN), так как она является идеальной
подложкой для углеродных нанолент и нанотрубок
[26, 27].

Прямое моделирование массивов УНТ является
трудной задачей из-за очень большого числа ато-
мов. Поэтому для моделирования систем УНТ до-
полнительно к стандартному методу молекулярной
динамики были предложены специальные вычисли-
тельные методы. В работах [28, 29] деформация мас-
сива УНТ анализировалась с использованием ме-
зоскопического моделирования. Большие деформ-
ации УНТ описывались с помощью теории сплошной
тонкой оболочки [30]. Модули упругости кристал-
ла УНТ при поперечной нагрузке были оценены в
работе [31] в приближении абсолютной жесткости
нанотрубок. В [32] проводилось нелокальное мо-
делирование на основе континуальной модели пучка
УНТ. Подход сплошных пучков был использован в
работе [33]. Для моделирования разрушения пучков
УНТ использовались нелинейные крупнозернистые
потенциалы растяжения и изгиба [34].

В данной работе будет использована двумерная
цепная модель, предложенная ранее для моделиро-
вания динамики листов графена в [35] и затем моди-
фицированная для анализа структуры массива УНТ

в [36]. Будет проведено моделирование поперечного
сжатия многослойных упаковок УНТ для нанотру-
бок разного диаметра.

2. ЦЕПНАЯ МОДЕЛЬ ОДНОСТЕННОЙ НАНОТРУБКИ

Пучок параллельных УНТ удобно описать с по-
мощью двумерной модели системы циклических мо-
лекулярных цепей [35, 37]. Для одностенной УНТ со
структурой зигзаг (с индексом киральности $(m, 0)$)
цепная модель описывает поперечное сечение на-
нотрубки, образующее кольцевую цепочку из $N = 2m$
эффективных частиц, соответствующих продоль-
ным линиям атомов в нанотрубке (см. рис. 1).

При поперечном сжатии форма поперечного се-
чения нанотрубки полностью описывает ее дефор-
мацию. Поэтому сжатие пучка параллельных на-
нотрубок может быть описано как деформация их по-
перечных сечений. Такой подход позволяет значи-
тельно снизить размерность моделируемой молеку-
лярной системы. Данная модель была ранее успеш-
но использована для моделирования рулонов на-
нолент графена [37], накручивания нанолент на на-
нотрубки [35], поперечного сжатия пучка нанотрубок
[36] и для анализа механических свойств одностен-

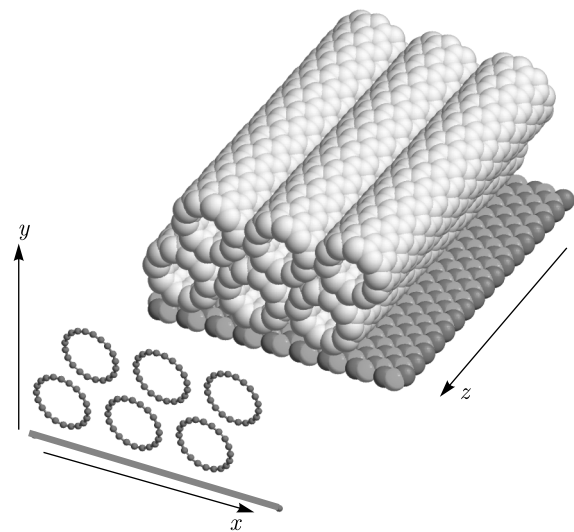


Рис. 1. Схема построения 2D-модели системы параллель-
ных УНТ, лежащих на плоской подложке. Показаны одно-
стенные нанотрубки с индексом киральности $(10, 0)$, лежа-
щие на плоской поверхности кристалла h-BN, и поперечное
сечение системы. Сжатие системы УНТ будет проводится
по оси y , по оси x используются периодические граничные
условия

ных и многостенных нанотрубок, расположенных на плоских подложках [38, 39].

Рассмотрим для определенности пучок прямых одностенных УНТ с индексом киральности $(m, 0)$, ориентированных вдоль оси z (рис. 1). Поперечное сечение такой нанотрубки состоит из $N = 2m$ атомов углерода, каждый из которых описывает смещения прямой линии атомов ортогональной плоскости xy . Гамильтониан поперечного сечения УНТ (циклической цепи из N атомов) будет иметь вид

$$H = \sum_{n=1}^N \left[\frac{1}{2} M (\dot{\mathbf{u}}_n, \dot{\mathbf{u}}_n) + V(R_n) + U(\theta_n) + W_0(y_n) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l=1 \\ |l-n|>4}}^N W_1(r_{n,l}) \right], \quad (1)$$

где двумерный вектор $\mathbf{u}_n = (x_n, y_n)$ задает координаты n -го атома цепи, $M = 12m_p$ — масса атома углерода ($m_p = 1.6603 \cdot 10^{-27}$ кг — масса протона).

Потенциал

$$V(R) = \frac{1}{2} K (R - R_0)^2 \quad (2)$$

описывает продольную жесткость цепи, K — жесткость взаимодействия, R_0 — равновесная длина связи (шаг цепи), $R_n = |\mathbf{v}_n|$ — расстояние между соседними узлами n и $n+1$ (вектор $\mathbf{v}_n = \mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n$).

Потенциал

$$U(\theta) = \epsilon_\theta [1 + \cos(\theta)] \quad (3)$$

описывает изгибную жесткость цепи, θ — угол между двумя соседними связями, косинус n -го «валентного» угла

$$\cos(\theta_n) = -(\mathbf{v}_{n-1}, \mathbf{v}_n) / R_{n-1} R_n.$$

Параметры потенциалов (2) и (3) определены в [35, 40] из анализа дисперсионных кривых наноленты графена: продольная жесткость $K = 405$ Н/м, шаг цепи $R_0 = r_c \sqrt{3}/2$ (где $r_c = 1.418$ Å — длина валентной связи С–С в листе графена, $R_0 = 1.228$ Å), энергия $\epsilon_\theta = 3.5$ эВ. Диаметр изолированной нанотрубки $(m, 0)$

$$D = R_0 / \sin(\pi/2m) \approx 2mR_0/\pi.$$

В гамильтониане (1) потенциал $W_0(y)$ описывает взаимодействие узлов цепи с подложкой, образующей плоской поверхностью молекулярного кристалла. Будем считать, что поверхность подложки

совпадает с плоскостью $y = 0$. Для определения этого потенциала была численно найдена зависимость энергии взаимодействия атома углерода с подложкой от его расстояния y до плоской поверхности кристалла. Вычисления [38, 41] показали, что энергия взаимодействия $W_0(y)$ с хорошей точностью может быть описана потенциалом Леннарда–Джонса (k, l)

$$W_0(h) = \epsilon_0 [k(h_0/h)^l - l(h_0/h)^k] / (l - k), \quad (4)$$

где степень $l > k$, ϵ_0 — энергия связи атома с подложкой, h_0 — равновесное расстояние до плоскости подложки. Для плоской поверхности кристалла гексагонального нитрида бора (h-BN) энергия связи $\epsilon_0 = 0.0903$ эВ, равновесное расстояние $h_0 = 3.46$ Å, степени $l = 10$ и $k = 3.75$.

Потенциал $W_1(r_{n,l})$ описывает слабые невалентные взаимодействия удаленных узлов цепи n и l , $r_{n,l} = |\mathbf{u}_l - \mathbf{u}_n|$ — расстояние между узлами. Этот потенциал также будет использован для описания взаимодействия между узлами разных циклических цепей (нанотрубок). Энергия невалентного взаимодействия узлов цепей с высокой точностью [41] может быть описана потенциалом Леннарда–Джонса (5,11)

$$W_1(r) = \epsilon_1 [5(r_0/r)^{11} - 11(r_0/r)^5] / 6, \quad (5)$$

с равновесной длиной $r_0 = 3.607$ Å и энергией взаимодействия $\epsilon_1 = 0.00832$ эВ.

3. МОДЕЛЬ МНОГОСЛОЙНОЙ УПАКОВКИ НАНОТРУБОК

Рассмотрим систему параллельных $N_{xy} = N_x N_y$ одностенных УНТ $(m, 0)$, расположенную между двумя плоскими подложками (N_x — число нанотрубок в одном слое, параллельном подложке, N_y — число слоев), см. рис. 2а. По оси x будем использовать периодические граничные условия с периодом a_x .

Пусть координаты k -й нанотрубки (k -й цепи) задаются $2N$ -мерным вектором $\mathbf{x}_k = \{(x_{k,n}, y_{k,n})\}_{n=1}^N$, $N = 2m$, $k = 1, \dots, N_{xy}$. Тогда энергия деформации нанотрубки

$$P_1(\mathbf{x}_k) = \sum_{n=1}^N \left[V(R_{k,n}) + U(\theta_{k,n}) + W_0(y_{k,n}) + W_0(h - y_{k,n}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l=1 \\ |l-n|>4}}^N W_1(r_{k,n,l}) \right], \quad (6)$$

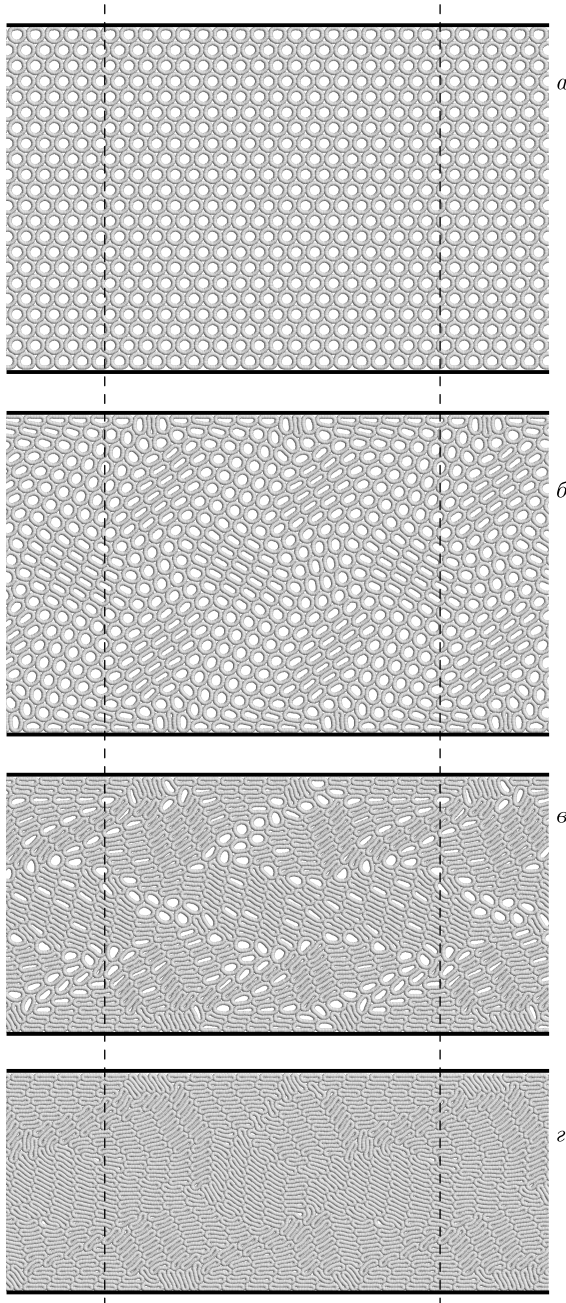


Рис. 2. Вид стационарных состояний слоистой структуры из $N_x \times N_y$ нанотрубок с индексом киральности (15,0) (число нанотрубок в одном слое $N_x = 18$, число слоев $N_y = 22$, число звеньев в каждой циклической цепи $N = 30$) при расстоянии между сжимающими плоскостями подложек: *a* — $h = 27$ нм ($E_a = 0.0498$ эВ, давление на плоскости $P = 0.0113$ эВ/Å³); *б* — $h = 25$ нм ($E_a = 0.0687$ эВ, $P = 0.0225$ эВ/Å³); *в* — $h = 20$ нм ($E_a = 0.1265$ эВ, $P = 0.0269$ эВ/Å³); *г* — $h = 17$ нм ($E_a = 0.1770$ эВ, $P = 0.0578$ эВ/Å³). Горизонтальные прямые показывают сжимающие плоскости, вертикальные — границы периодической ячейки (период $a_x = 26.74$ нм)

где h — расстояние между поверхностями плоских подложек.

Энергия взаимодействия двух нанотрубок с координатами $\mathbf{x}_{k_i} = \{\mathbf{u}_{k_i,n}\}_{n=1}^N$, $i = 1, 2$,

$$P_2(\mathbf{x}_{k_1}, \mathbf{x}_{k_2}) = \sum_{n_1=1}^N \sum_{n_2=1}^N W_1(r_{k_1,n_1;k_2,n_2}), \quad (7)$$

где расстояние между узлами цепей $r_{k_1,n_1;k_2,n_2} = |\mathbf{u}_{k_2,n_2} - \mathbf{u}_{k_1,n_1}|$.

Потенциальная энергия упаковки нанотрубок с учетом периодического граничного условия по оси x будет иметь вид

$$E = \sum_{k=1}^{N_{xy}} P_1(\mathbf{x}_k) + \sum_{k_1=1}^{N_{xy}-1} \sum_{k_2=k_1+1}^{N_{xy}} [P_2(\mathbf{x}_{k_1}, \mathbf{x}_{k_2}) + P_2(\mathbf{x}_{k_1}, \mathbf{x}_{k_2} + a_x \mathbf{e}_x)], \quad (8)$$

где вектор $\mathbf{e}_x = \{(1, 0)\}_{n=1}^N$.

Для нахождения основного состояния многослойной упаковки нанотрубок при подвижных поверхностях подложек, т. е. при отсутствии поперечного сжатия, нужно решить задачу на минимум энергии системы

$$E \rightarrow \min : \{\mathbf{x}_k\}_{k=1}^{N_{xy}}, h. \quad (9)$$

Для нахождения стационарного состояния сжатой упаковки нужно решить задачу на минимум энергии

$$E \rightarrow \min : \{\mathbf{x}_k\}_{k=1}^{N_{xy}} \quad (10)$$

при фиксированном значении расстояния между сжимающими стенками h .

Задачи на минимум энергии (9), (10) решались численно методом сопряженного градиента (использовалась Fortran-программа CONMIN). Каждое стационарное состояние упаковки

$$\{[(x_{k,n}^0, y_{k,n}^0)]_{n=1}^N\}_{k=1}^{N_{xy}}$$

будет характеризоваться удельной энергией $E_a = E/N_a$, где $N_a = N_x N_y N$ — общее число атомов в системе циклических цепей, и давлением на плоскости подложки

$$P = \frac{1}{3a_x r_c} \sum_{k=1}^{N_{xy}} [W'_0(h - y_{k,n}^0) - W'_0(y_{k,n}^0)].$$

4. СТАЦИОНАРНЫЕ СОСТОЯНИЯ СЖАТОЙ МНОГОСЛОЙНОЙ УПАКОВКИ УНТ

Анализ возможных стационарных состояний УНТ на плоской подложке [38] показывает, что

одностенная УНТ с индексом киральности $(m, 0)$ имеет только одну устойчивую конфигурацию при $m < 32$ и две устойчивые конфигурации (конфигурацию с внутренней полостью и конфигурацию без полости) при $m \geq 32$. Поэтому следует ожидать, что упаковка нанотрубок при $m > 32$ (при диаметре $D > 2.5$ нм) может иметь много стационарных состояний, которые будут отличаться друг от друга долей нанотрубок, находящихся в коллапсированном состоянии.

Рассмотрим многослойные упаковки нанотрубок с малым, средним и большим диаметром. Для этого возьмем три значения индекса $m = 15, 30$ и 60 (нанотрубки с этими индексами имеют диаметры $D = 1.17, 2.35$ и 4.69 нм).

Вначале возьмем упаковку УНТ $(15, 0)$ с числом слоев $N_y = 22$, числом нанотрубок в одном слое $N_x = 18$ и периодом $a_x = 26.74$ нм (см. рис. 2а). Численное решение задачи на минимум энергии (9) показало, что без сжатия данная 22-слойная упаковка УНТ имеет толщину $h_0 = 28.056$ нм и удельную энергию (энергию на один атом) $E_a^0 = 0.04717$ эВ. Возьмем это стационарное состояние в качестве начальной точки при решении задачи на минимум (10) с $h = h_0$. Затем будем постепенно уменьшать расстояние между слоями h и снова решать эту задачу. В результате мы получим стационарные состояния сжатой N_y -слойной упаковки с $h < h_0$.

Зависимость энергии E_a 22-слойной упаковки УНТ $(15, 0)$ и давления на стенки подложек P от толщины упаковки h показана на рис. 3. Анализ изменения структуры упаковки при уменьшении ее толщины показал, что существует два характерных значения расстояния между сжимающими плоскостями $h_1 = 25.8$ нм и $h_2 = 19.5$ нм, при которых меняется тип деформации нанотрубок. При $h_1 < h < h_0$ происходит равномерное сжатие всех нанотрубок, при котором все они сохраняют цилиндрическую форму (см. рис. 2а). При $h_2 < h < h_1$ нанотрубки сжимаются неоднородно, вначале образуются области сильно- и слабосжатых (цилиндрических) нанотрубок (см. рис. 2б). Дальнейшее сжатие приводит к схлопыванию сильносжатых и уменьшению числа слабосжатых нанотрубок (см. рис. 2в). Уменьшение h приводит к монотонному увеличению доли коллапсированных УНТ. Энергия упаковки E_a при этом линейно увеличивается, а давление на стенки P остается почти постоянным. При $h = h_2$ почти все нанотрубки схлопываются (см. рис. 2з). Здесь дальнейшее сжатие упаковки (уменьшение h) приводит уже к сильному росту энергии и давления.

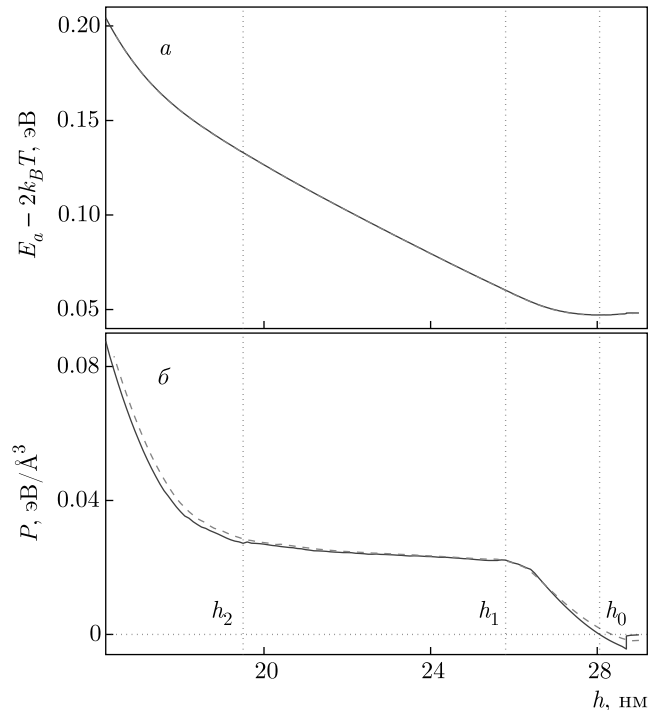


Рис. 3. Зависимость удельной энергии $E_a = E/N_a$ (а) и давления P (б) от расстояния между сжимающими плоскостями h для слоистой структуры $N_x \times N_y$ нанотрубок $(15, 0)$ ($N_x = 18, N_y = 22, N = 30$, общее число атомов $N_a = N_x N_y N$, период $a_x = 26.74$ нм). Характерные значения $h_0 = 28.056$ нм, $h_1 = 25.8$ нм, $h_2 = 19.5$ нм. Сплошные (синие) кривые показывают зависимость для состояний системы нанотрубок при температуре $T = 0$, штриховые (красные) кривые — при $T = 300$ К

Сжатие многослойной упаковки УНТ $(30, 0)$ тоже происходит по похожему сценарию. Рассмотрим 22-слойную упаковку с числом нанотрубок в одном слое $N_x = 18$ и периодом $a_x = 47.82$ нм (см. рис. 4а). Численное решение задачи на минимум энергии (9) показало, что без сжатия данная упаковка имеет толщину $h_0 = 49.660$ нм и удельную энергию $E_a^0 = -0.00323$ эВ. Зависимость энергии упаковки E_a и давления на стенки подложек P от толщины упаковки показана на рис. 5. Здесь тоже имеются два характерных значения расстояния между подложками $h_1 = 48.6$ и $h_2 = 26.5$ нм. При $h_1 < h < h_0$ происходит однородное сжатие всех нанотрубок, а при $h_2 < h < h_1$ — их неоднородное сжатие. Вначале также образуются области сильно- и слабосжатых нанотрубок (рис. 4б), затем сильносжатые нанотрубки схлопываются (рис. 4в), а дальнейшее сжатие приводит к монотонному росту доли коллапсированных нанотрубок. Энергия упаковки E_a при этом линейно растет, а давление очень слабо уве-

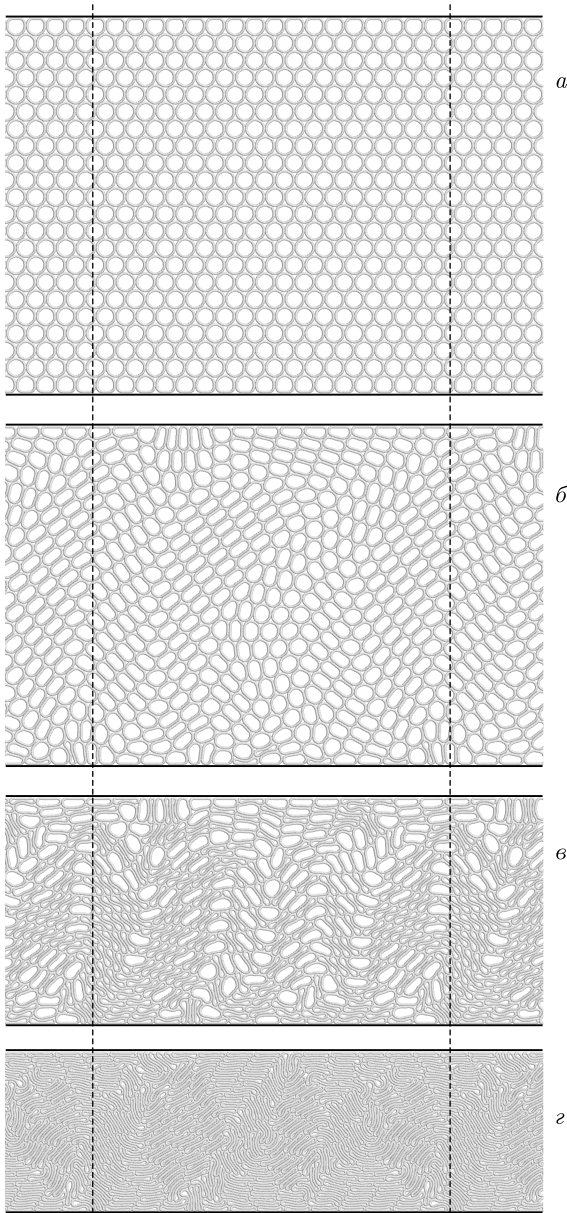


Рис. 4. Вид стационарных состояний слоистой структуры из $N_x \times N_y$ нанотрубок с индексом киральности (30,0) ($N_x = 18$, $N_y = 22$, $N = 60$, период $a_x = 47.82$ нм) при расстоянии между сжимающими плоскостями: *a* — $h = 49.9$ нм ($E_a = -0.0032$ эВ, $P = -0.00056$ эВ/Å³); *б* — $h = 45$ нм ($E_a = 0.0003$ эВ, $P = 0.00214$ эВ/Å³); *в* — $h = 30$ нм ($E_a = 0.0184$ эВ, $P = 0.00385$ эВ/Å³); *г* — $h = 21$ нм ($E_a = 0.0394$ эВ, $P = 0.0172$ эВ/Å³)

личивается с уменьшением h . При $h = h_2$ почти все нанотрубки схлопываются (рис. 4г) и дальнейшее уменьшение h уже приводит к резкому росту энергии и давления.

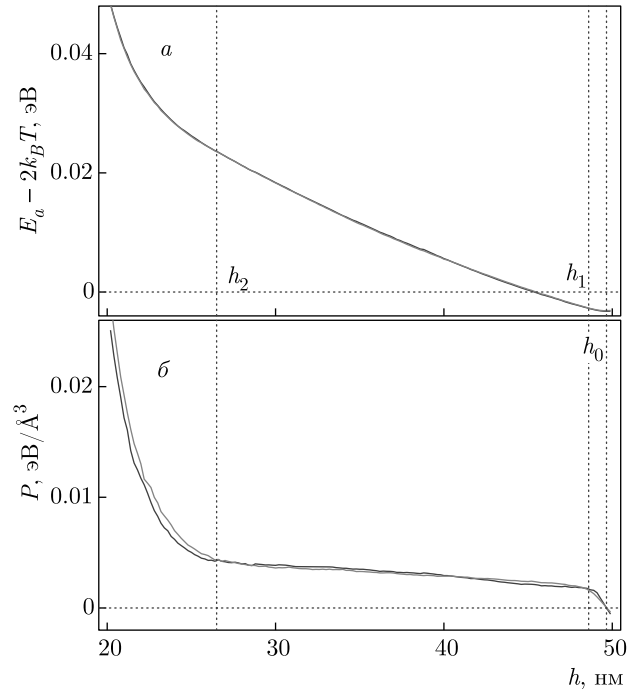


Рис. 5. Зависимость удельной энергии E_a (*a*) и давления P (*б*) от расстояния между сжимающими плоскостями h для слоистой структуры $N_x \times N_y$ нанотрубок (30,0) ($N_x = 18$, $N_y = 22$, $N = 60$, $a_x = 47.82$ нм). Характерные значения $h_0 = 49.666$ нм, $h_1 = 48.6$ нм, $h_2 = 26.5$ нм. Сплошные (синие) кривые показывают зависимость для состояний системы нанотрубок при температуре $T = 0$, штриховые (красные) кривые — при $T = 300$ К

Отметим, что рассмотренное сжатие упаковок УНТ (15,0) и (30,0) (нанотрубок малого и среднего диаметра) происходит упруго. Если взять любое сильносжатое стационарное состояние упаковки и разрешить свободное движение сжимающих стенок, то упаковка расширится и вернется в свое основное несжатое состояние с энергией $E_a = E_a^0$, толщиной $h = h_0$ и давлением на стенки $P = 0$.

Сжатие многослойной упаковки нанотрубок большого диаметра происходит по другому сценарию. Рассмотрим 11-слойную упаковку УНТ (60,0) с числом нанотрубок в одном слое $N_x = 18$ и периодом $a_x = 103.29$ нм (см. рис. 6е). Моделирование показало, что здесь уже нет одного основного состояния несжатой упаковки.

Возьмем вначале расстояние между сжимающими стенками $h = 36.8$ нм и, решив задачу на минимум (10), получим стационарное состояние упаковки открытых (неколлапсированных) нанотрубок. Затем будем постепенно уменьшать расстояние между стенками h и снова решать задачу (10). Решение

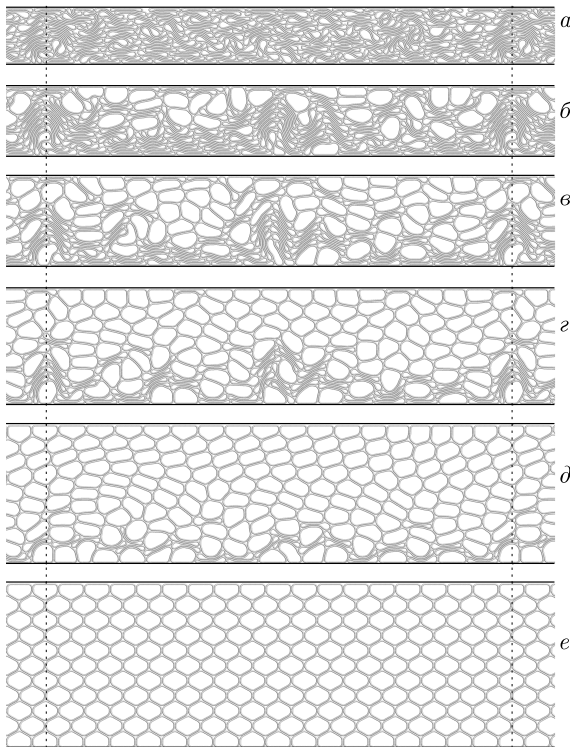


Рис. 6. Вид стационарных состояний слоистой структуры из $N_x \times N_y$ нанотрубок с индексом киральности (60, 0) ($N_x = 18$, $N_y = 11$, $N = 120$, $a_x = 103.29$ нм) при расстоянии между свободно двигающимися плоскостями: *a* — $h = 12.017$ нм (энергия состояния $E_a = -0.0184$ эВ), *б* — $h = 14.956$ нм ($E_a = -0.0196$ эВ), *в* — $h = 19.547$ нм ($E_a = -0.0199$ эВ), *г* — $h = 25.221$ нм ($E_a = -0.0194$ эВ), *д* — $h = 30.301$ нм ($E_a = -0.0191$ эВ), *е* — $h = 35.969$ нм ($E = -0.0189$ эВ)

этой задачи показало, что сжатие (сближение стенок) приводит к коллапсированию (схлопыванию) части нанотрубок. Число коллапсированных нанотрубок монотонно возрастает с уменьшением h . При $h = 11$ нм практически все нанотрубки уже находятся в схлопнутом состоянии.

Зависимость энергии E_a и давления на стенки P от расстояния между сжимающимися стенками h представлены на рис. 7. Как видно на рисунке, область значений h можно разделить на три зоны. При $h > h_1 = 36$ нм стенки растягивают многослойную упаковку открытых нанотрубок. Сжатие упаковки начинается только при расстоянии между слоями $h < h_1$. В интервале значений $h_2 < h < h_1$, $h_2 = 12$ нм сжатие происходит за счет роста доли коллапсированных нанотрубок (рис. 6*д, г, в, б*). Энергия упаковки при сжатии сначала незначительно убывает, а затем растет (минимум

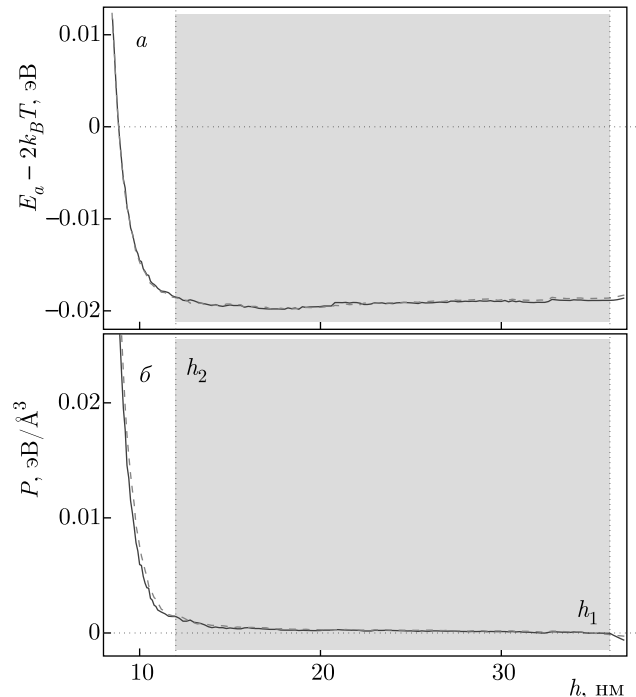


Рис. 7. Зависимость удельной энергии E_a (*a*) и давления P (*б*) от расстояния между сжимающимися плоскостями h для слоистой структуры $N_x \times N_y$ нанотрубок (60, 0) ($N_x = 18$, $N_y = 11$, $N = 120$, $a_x = 103.29$ нм). Характерные значения $h_0 = h_1 = 36$ нм, $h_2 = 12$ нм. Сплошные (синие) кривые показывают зависимость для состояний системы нанотрубок при температуре $T = 0$, штриховые (красные) кривые — при $T = 300$ К. Серым цветом показана область пластических деформаций

достигается при $h = 17$ нм). Давление на сжимающиеся стенки при $h_2 < h < h_1$ всегда остается малым. При $h = h_2$ практически все нанотрубки оказываются в схлопнутом состоянии. Дальнейшее сжатие упаковки уже приводит к быстрому росту энергии и давления.

Сжатие упаковки нанотрубок большого диаметра при $h_2 < h < h_1$ происходит неупруго. Если взять сжатое стационарное состояние и разрешить свободное движение стенок (решить задачу на минимум (9)), то толщина упаковки практически не изменится. Таким образом, при нулевом давлении на стенки многослойная упаковка имеет много устойчивых стационарных состояний (см. рис. 6).

Зависимость энергии этих состояний от толщины упаковки представлена на рис. 8. Как видно на рисунке, стационарные состояния слабо различаются по энергии, они отличаются друг от друга значением доли коллапсированных нанотрубок. При максимальной толщине упаковки $h = h_1$ все нанотруб-

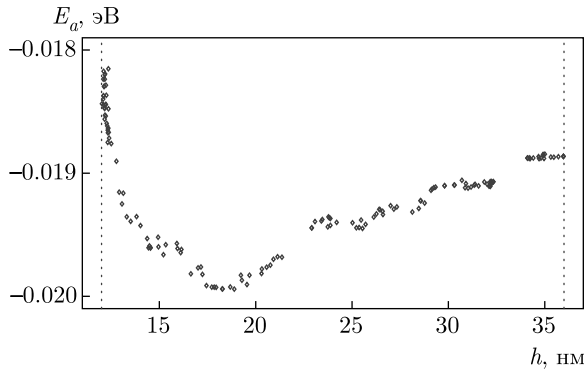


Рис. 8. Зависимость удельной энергии E_a стационарных состояний слоистых структур из $N_x \times N_y$ нанотрубок (60, 0) ($N_x = 18, N_y = 11, N = 120$) от расстояния h между подвижными плоскими подложками

ки находятся в открытом (не схлопнутом) состоянии (рис. 6e), а при минимальной толщине $h = h_2$ все нанотрубки находятся в коллапсированном состоянии (рис. 6a).

Отметим, что при моделировании многослойных упаковок использовались периодические по оси x структуры с $N_x = 18$ нанотрубками в слое. Вычисления показали, что увеличение в два раза периода a_x и числа N_x не приводят к изменению вида зависимостей удельной энергии E_a и давления P от толщины упаковки h . Поэтому используемые периодические граничные условия не влияют на полученные результаты. Кроме упаковок с $N_y = 22$ слоями были рассмотрены и упаковки с $N_y = 11, 5$ и 3 слоями. Вид зависимостей $E_a(h), P(h)$ не меняется качественно с изменением числа слоев упаковки, меняются только характерные значения толщины упаковок h_0, h_1 и h_2 .

Таким образом, многослойная упаковка одинаковых одностенных нанотрубок большого диаметра является мультстабильной системой. Система имеет много стационарных состояний, которые характеризуются долей нанотрубок, находящихся в коллапсированном состоянии. Толщина упаковки монотонно уменьшается с увеличением доли таких нанотрубок. Для УНТ (60,0) в зависимости от доли коллапсированных нанотрубок толщина 11-слойной упаковки может меняться от 12 до 36 нм. Поперечное сжатие упаковки не является упругим, оно за счет коллапса части нанотрубок только переводит упаковку из одного стационарного состояния в другое, имеющее меньшую толщину. Сжатие становится упругим только при $h < h_2$, когда все нанотрубки оказываются в коллапсированном состоянии.

5. УЧЕТ ТЕПЛОВЫХ КОЛЕБАНИЙ

Для проверки устойчивости стационарных состояний многослойных упаковок УНТ было проведено молекулярно-динамическое моделирование при температуре $T = 300$ К. Для моделирования тепловых колебаний упаковки нанотрубок нужно численно проинтегрировать систему уравнений Ланжевена

$$M\ddot{\mathbf{x}}_k = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{x}_k} - \Gamma M\dot{\mathbf{x}}_k - \Xi_k, \quad k = 1, \dots, N_{xy}, \quad (11)$$

где \mathbf{x}_k — $2N$ -мерный вектор, задающий координаты k -й нанотрубки, E — потенциальная энергия молекулярной системы (8), $\Gamma = 1/t_r$ — коэффициент трения (время релаксации термостата $t_r = 1$ пс),

$$\Xi_k = \{(\xi_{k,n,1}, \xi_{k,n,2})\}_{n=1}^N$$

— $2N$ -мерный вектор нормально распределенных случайных сил Ланжевена с функциями корреляции

$$\begin{aligned} \langle \xi_{k_1, n_1, i}(t_1) \xi_{k_2, n_2, j}(t_2) \rangle = \\ = 2Mk_B T \Gamma \delta_{k_1 k_2} \delta_{n_1 n_2} \delta_{ij} \delta(t_1 - t_2) \end{aligned}$$

(k_B — постоянная Больцмана, T — температура термостата).

В качестве начального условия системы уравнений (11) возьмем стационарное состояние сжатой многослойной упаковки нанотрубок $\{\mathbf{x}_k^0\}_{k=1}^{N_{xy}}$ (положим $\{\mathbf{x}_k(0) = \mathbf{x}_k^0, \dot{\mathbf{x}}_k(0) = \mathbf{0}\}_{k=1}^{N_{xy}}$). Численное интегрирование системы уравнений движения (11) показало, что все стационарные состояния многослойных упаковок устойчивы к тепловым колебаниям. Как видно на рис. 3, 5, 7, учет тепловых колебаний не приводит к существенным изменениям вида зависимостей $E_a(h)$ и $P(h)$.

Найдем плотность частотного спектра колебаний упаковки УНТ. Для этого сначала численно проинтегрируем систему уравнений Ланжевена (11) в течение времени $t = 20t_0$ для достижения теплового равновесия с термостатом. Затем отключим взаимодействие молекулярной системы с термостатом и рассмотрим далее динамику, задаваемую системой уравнений движения

$$M\ddot{\mathbf{x}}_k = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{x}_k}, \quad k = 1, \dots, N_{xy}. \quad (12)$$

Система уравнений движения (12) интегрировалась численно, находилась зависимость скоростей частиц $\dot{\mathbf{x}}_k(t)$ от времени t . Затем с помощью быстрого преобразования Фурье находилась плотность частотного спектра $p(\omega)$, нормированная условием

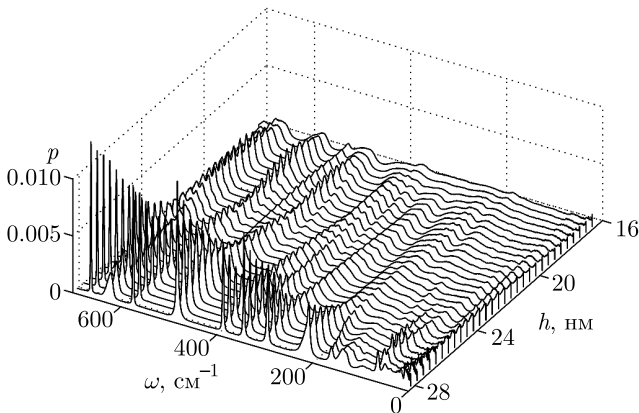


Рис. 9. Зависимость плотности частотного спектра $p(\omega)$ колебаний 22-слойной упаковки УНТ (15, 0) от ее толщины (от ее сжатия) h ($N_y = 22$, $N_x = 18$, $a_x = 26.74$ нм, температура $T = 300$ К)

$$\int_0^{\infty} p(\omega) d\omega = 1.$$

Численное моделирование показало, что при отсутствии сжатия, когда многослойная упаковка УНТ имеет структуру правильной решетки (рис. 2а, 4а, 6е), плотность частотного спектра упаковки $p(\omega)$ имеет ярко выраженные пики, говорящие о наличии в частотном спектре фононных зон (см. рис. 9). Сжатие приводит к разрушению регулярной решетки. В плотности частотного спектра это проявляется как постепенное уменьшение пиков, переходящее в их исчезновение. С уменьшением расстояния между сжимающими стенками h все пики монотонно уменьшаются. Как видно на рис. 9, плотность частотного спектра сильносжатой упаковки, в которой все нанотрубки коллапсированы и образуют слабоупорядоченные структуры (рис. 2г, 4г, 6а), уже не имеет пиков.

Системы уравнение движения (11), (12) интегрировались численно с помощью скоростной формы разностной схемы Верле [42]. Все программы для моделирования были написаны авторами с использованием языка Fortran. Для визуализации полученных результатов использовались программы RasMol и RasTop. Основные вычисления проводились на суперкомпьютерах МСЦ РАН.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показывает, что сжатие многослойных упаковок одностенных УНТ происходит упруго только для нанотрубок с диаметром

$D < 2.5$ нм. Моделирование сжатия такой упаковки, находящейся между двумя плоскими сдавливающими подложками (стенками), показало, что сжатие разделяется на три стадии. Всегда есть три характерных расстояния между сдавливающими плоскостями $h_0 > h_1 > h_2$, где h_0 — ширина основного состояния несжатой упаковки. В первой стадии при расстоянии между плоскостями $h_1 < h < h_0$ происходит однородное сжатие всех нанотрубок, во второй стадии, при $h_2 < h < h_1$, происходит уже неоднородное сжатие. Здесь вначале образуются области сильно- и слабожатых нанотрубок. Дальнейшее сближение стенок приводит к схлопыванию сильносжатых и уменьшению числа слабожатых нанотрубок. Уменьшение расстояния между стенками h приводит к монотонному увеличению доли коллапсированных нанотрубок. Энергия упаковки при этом растет пропорционально h , а давление на стенки слабо увеличивается. При сильном сжатии $h < h_2$ уже все нанотрубки схлопываются и уменьшение h приводит к резкому росту энергии и давления. Снятие давления на стенки приводит к возвращению упаковки в основное несжатое состояние с толщиной h_0 .

При $D > 2.5$ нм сжатие многослойных упаковок уже происходит неупруго и приводит к пластическим деформациям. Нанотрубки большого диаметра могут находиться в двух устойчивых состояниях: в открытом состоянии с большой внутренней полостью и в закрытом (схлопнутом) состоянии. Поэтому многослойная упаковка таких одинаковых нанотрубок становится мультистабильной системой. Упаковка имеет много стационарных состояний, которые характеризуются долей нанотрубок, находящихся в коллапсированном (в схлопнутом) состоянии. Толщина упаковки монотонно уменьшается с увеличением доли таких нанотрубок. Для УНТ с индексом киральности (60,0) (диаметр $D = 4.69$ нм) в зависимости от доли коллапсированных нанотрубок толщина 11-слойной упаковки может меняться от 12 до 36 нм. Поперечное сжатие упаковки не является упругим, оно за счет коллапса части нанотрубок только переводит упаковку из одного стационарного состояния в другое, имеющее меньшую толщину. Сжатие становится упругим, только когда все нанотрубки оказываются в коллапсированном состоянии.

Все стационарные состояния многослойной упаковки УНТ при $T = 300$ К устойчивы к тепловым колебаниям. При отсутствии сжатия упаковка имеет структуру правильной решетки, поэтому плотность частотного спектра тепловых колебаний

атомов упаковки имеет ярко выраженные пики, говорящие о наличии в частотном спектре фононных зон. Сжатие упаковки приводит к разрушению регулярной решетки. В плотности частотного спектра это проявляется как постепенное уменьшение пиков, переходящее в их исчезновение.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-58-45036 ИНД_а). Вычислительные ресурсы предоставлены межведомственным суперкомпьютерным центром РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Радужкевич, В. М. Лукьянович, ЖФХ **26**, 88 (1952).
2. S. Iijima, Nature **354**, 56 (1991).
3. S. Iijima, Nature (London, U. K.) **354**, 56 (1991).
4. А. В. Елецкий, УФН **172**, 401 (2002).
5. D. Qian, G. J. Wagner, W. K. Liu, M.-F. Yu, and R. S. Ruoff, Appl. Mech. Rev. **55**, 495 (2002).
6. J. Di, S. Fang, F. A. Moura, D. S. Galvao, J. Bykova, A. Aliev, M. J. d. Andrade, X. Lepro, N. Li, C. Haines, R. Ovalle-Robles, D. Qian, and R. H. Baughman, Adv. Mat. **28**, 6598 (2016).
7. Y. Bai, R. Zhang, X. Ye, Z. Zhu, H. Xie, B. Shen, D. Cai, B. Liu, C. Zhang, Z. Jia, S. Zhang, X. Li, and F. Wei, Nature Nanotechn. **13**, 589 (2018).
8. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, and R. E. Smalley, Science **273**, 483 (1996).
9. R. R. Schlittler, J. W. Seo, J. K. Gimzewski, C. Durkan, M. S. M. Saifullah, and M. E. Welland, Science **292**, 1136 (2001).
10. B. C. Liu, T. J. Lee, S. H. Lee, C. Y. Park, and C. J. Lee, Chem. Phys. Lett. **377**, 55 (2003).
11. Y. Li, X. Zhang, X. Tao, J. Xu, W. Huang, J. Luo, Z. Luo, T. Li, F. Liu, Y. Bao, and H. J. Geise, Carbon **43**, 295 (2005).
12. J. Tersoff and R. S. Ruoff, Phys. Rev. Lett. **73**, 676 (1994).
13. Э. Г. Раков, Усп. хим. **82**, 27 (2013).
14. N. S. Chopra, L. X. Benedict, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, and A. Zettl, Nature **377**, 135 (1995).
15. G. Gao, T. Çağın, and W. A. Goddard III, Nanotechnology **9**, 184 (1998).
16. J. Xiao, B. Liu, Y. Huang, J. Zuo, K.-C. Hwang, and M.-F. Yu, Nanotechnology **18**, 395703 (2007).
17. T. Chang, Phys. Rev. Lett. **101**, 175501 (2008).
18. J. A. Baimova, Q. Fan, L. Zeng, Z. Wang, S. V. Dmitriev, X. Feng, and K. Zhou, J. Nanomater. **2015**, 186231 (2015).
19. A. Impellizzeri, P. Briddon, and C. P. Ewels, Phys. Rev. B **100**, 115410 (2019).
20. M. M. Maslov, K. S. Grishakov, M. A. Gimaldinova, and K. P. Katin, Fuller. Nanotub. Car. Nanostructures **28**, 97 (2020).
21. T. Hertel, R. E. Walkup, and P. Avouris, Phys. Rev. B **58**, 13870 (1998).
22. J. Xie, Q. Xue, H. Chen, D. Xia, C. Lv, and M. Ma, J. Phys. Chem. C **114**, 2100 (2010).
23. X. Yuan and Y. Wang, Nanotechnology **29**, 075705 (2018).
24. A. Y. Cao, P. L. Dickrell, W. G. Sawyer, M. N. Ghaseemi-Nejhad, and P. M. Ajayan, Science **310**, 1307 (2005).
25. L. K. Rysaeva, E. A. Korznikova, R. T. Murzaev, D. U. Abdullina, A. A. Kudreyko, J. A. Baimova, D. S. Lisovenko, and S. V. Dmitriev, Facta Univ. Ser. Mech. Eng. **18**, 1 (2020).
26. J. Wang, F. Ma and M. Sun, RSC Adv. **7**, 16801 (2017).
27. C. Ling-Xiu, W. Hui-Shan, J. Cheng-Xin, C. Chen, and W. Hao-Min, Acta Physica Sinica. **68**, 168102 (2019).
28. B. K. Wittmaack, A. N. Volkov, and L. V. Zhigilei, Compos. Sci. Technol. **166**, 66 (2018).
29. B. K. Wittmaack, A. N. Volkov, and L. V. Zhigilei, Carbon **143**, 587 (2019).
30. B. I. Yakobson, C. J. Brabec, and J. Bernholc, Phys. Rev. Lett. **76**, 2511 (1996).
31. E. Saether, S. J. V. Frankland, and R. B. Pipes, Compos. Sci. Technol. **63**, 1543 (2003).
32. H. Raffi-Tabar, E. Ghavanloo, and S. A. Fazelzadeh, Phys. Rep. **638**, 1 (2016).

- 33.** V. M. Harik, *Sol. State Commun.* **120**, 331 (2001).
- 34.** J. Ji, J. Zhao, and W. Guo, *J. Mech. Phys. Sol.* **128**, 79 (2019).
- 35.** A. V. Savin, E. A. Korznikova, and S. V. Dmitriev, *Phys. Rev. B* **92**, 035412 (2015).
- 36.** E. A. Korznikova, L. K. Rysaeva, A. V. Savin, E. G. Soboleva, E. G. Ekomasov, M. A. Ilgamov, and S. V. Dmitriev, *Materials* **12**, 3951 (2019).
- 37.** A. Savin, E. Korznikova, S. Dmitriev, and E. Soboleva, *Comp. Mater. Sci.* **135**, 99 (2017).
- 38.** А. В. Савин, О. И. Савина, *ФТТ* **61**, 2257 (2019).
- 39.** А. В. Савин, О. И. Савина, *ФТТ* **63**, 137 (2021).
- 40.** А. В. Савин, Е. А. Корзникова, С. В. Дмитриев, *ФТТ* **57**, 2278 (2015).
- 41.** А. В. Савин, Е. А. Корзникова, and S. V. Dmitriev, *Phys. Rev. B* **99**, 235411 (2019).
- 42.** L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).

МЕЖАТОМНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НА ГРАНИЦЕ АЛЮМИНИЙ–ФУЛЛЕРЕН C₆₀

В. В. Решетняк^{a*}, О. Б. Решетняк^a, А. В. Аборкин^b, А. В. Филиппов^{a,c}

^a ГНЦ РФ Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований
108840, Троицк, Москва, Россия

^b Владимирский государственный университет им. А. Г. и Н. Г. Столетовых
600000, Владимир, Россия

^c Объединенный институт высоких температур Российской академии наук
125412, Москва, Россия

Поступила в редакцию 28 июля 2021 г.,
после переработки 17 сентября 2021 г.
Принята к публикации 17 сентября 2021 г.

Предложена модель взаимодействия атомов алюминия и углерода на границе Al/C₆₀. В рамках теории функционала плотности рассчитаны энергия связи и положение фуллера на подложке Al(111). Полученные результаты использованы для определения параметров потенциала Леннарда-Джонса, который затем применялся в исследованиях методом молекулярной динамики. Проведенное теоретическое исследование десорбции фуллеренов с алюминиевой подложки показало хорошее согласие результатов с известными из литературы экспериментальными данными. Изучены капиллярные эффекты, возникающие на границе между расплавом алюминия и погруженными в него фуллеренами. Положительное значение удельной свободной энергии, приходящейся на единицу поверхности Al/C₆₀, указывает на слабую смачиваемость молекул расплавом. Рассчитанное значение времени диффузионной релаксации оказалось примерно на два порядка величины меньше характерного времени коагуляции фуллеренов, что указывает на наличие сил отталкивания между ними. Обсуждается активационный характер процесса коагуляции и капиллярная природа взаимодействия между фуллеренами.

DOI: 10.31857/S0044451022010084

1. ВВЕДЕНИЕ

Углеродные частицы различной структуры широко используются при разработке композиционных материалов с требуемыми свойствами [1–4]. В частности, значительный интерес представляют алюмоматричные композиты, наполненные фуллеренами C₆₀ [5–7].

Одним из ключевых вопросов при создании композиционных материалов является обеспечение взаимодействия матрицы и наполнителя. Взаимодействие фуллеренов C₆₀ с различными кристаллическими поверхностями алюминия ранее изучалось экспериментально [8–13] и теоретически [14]. Из работ [8–11] известно, что при взаимодействии C₆₀ с поверхностью алюминия между атомами Al и C возникает ковалентная химическая связь. На осно-

ве данных сканирующей туннельной микроскопии, фотоэлектронной спектроскопии и абсорбционной рентгеновской спектроскопии в этих работах были предложены две различные модели реконструкции поверхности: $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ и 6×6 . Установлено, что энергии связи различны для этих типов реконструкции. Структура слоя фуллеренов $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ стабильна при более низких температурах, а при 490 К покрытие приобретает структуру 6×6 . Десорбция оставшихся фуллеренов с поверхности происходит при 730 К.

Согласно данным микроскопии [8] в реконструкции $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ существуют два различных способа расположения фуллеренов на поверхности Al(111). Для них характерны различные энергии связи и расстояния между молекулой и подложкой. Модель из [14] объясняет этот эффект смещением молекулы в сторону подложки с вакансией. Последующие исследования, проведенные для поверхностей различных металлов с плотной упаковкой атомов, показа-

* E-mail: viktor.reshetnyak84@gmail.com

ли, что фуллерены склонны располагаться на этих поверхностях над вакансиями. При этом кристаллическая структура металла определяет тип реконструкции [15].

Взаимодействие между фуллеренами и поверхностями Al(100) и Al(110) менее изучены. В статье [9] показано, что при взаимодействии C₆₀ с Al(110) атомы углерода и алюминия образуют ковалентные связи, а десорбция фуллеренов происходит при 730 К. Авторы не наблюдали различных способов расположения молекул на этих поверхностях и соответствующих пиков десорбции.

В данной работе для описания взаимодействия атомов Al и C для систем Al–C₆₀ использовался потенциал Леннарда-Джонса:

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

где ε — глубина потенциальной ямы, а значение параметра σ определяет положение нуля потенциальной кривой. Параметры потенциала вычислялись с использованием аналитической модели взаимодействия однородной сферы с подложкой и расчетов *ab initio*. Подробное обсуждение предложенной модели приведено в разд. 3.1.

Для сравнения с экспериментом использовалась аналитическая модель процесса температурно программируемой десорбции (ТПД), основанная на приближениях теории переходного состояния. Незвестные параметры модели определялись по предварительно рассчитанным *ab initio* значениям расстояния и энергии связи молекулы C₆₀ с поверхностью Al(111).

В методе ТПД температура системы поднимается по определенному закону (обычно линейному) в заданном диапазоне значений. Во время нагрева контролируется поток молекул с поверхности. Преимуществом подхода является возможность детального анализа десорбции, что позволяет с высокой точностью определять энергии связи для различных позиций молекул на подложке. Подробное описание метода можно найти, например, в обзорной статье [16]. В статье [13] метод ТПД был применен для исследования взаимодействия между фуллеренами C₆₀ и кристаллическими алюминиевыми поверхностями. Была определена зависимость плотности покрытия монослоя фуллеренов n от температуры T при постоянной скорости нагрева 3 К/с.

В данной работе выполнено многомасштабное исследование кинетики десорбции в различных температурных диапазонах. Для временных интервалов длительностью порядка 1 нс зависимость $n(T)$

рассчитана как аналитически, так и численно, с применением метода молекулярной динамики (МД). Для ускорения процесса десорбции при этом были использованы заниженные значения энергии связи. Для лабораторных временных интервалов, сопоставимых с характерными временами из экспериментов [13], применялась аналитическая модель и значение энергии связи, полученное в настоящей работе в рамках теории функционала плотности (density functional theory, DFT). Сравнение показывает, что предложенная аналитическая модель и потенциал межатомного взаимодействия воспроизводят известные экспериментальные данные с высокой точностью. Результаты моделирования методом МД достаточно хорошо согласуются с аналитическими. Полученные данные обсуждаются в разд. 3.2.

В статьях [17–20] указывалось, что значения энергии связи фуллеренов с подложкой, структуры и температуры десорбции весьма близки для поверхностей некоторых различных металлов. В частности, полученные нами результаты для алюминиевой подложки очень близки к данным для подложек из благородных металлов. Это позволяет надеяться, что обобщение результатов настоящей работы на случай систем Au–C₆₀ и Ag–C₆₀ не потребует существенной доработки. Однако возможность такого обобщения требует дополнительного исследования, которое выходит за рамки данной статьи.

В настоящей работе также изучены капиллярные явления на границах между расплавленным алюминием и погруженными в него фуллеренами. Выполнен расчет скорости коагуляции, результаты которого указывают на наличие взаимодействия между фуллеренами на больших расстояниях. Установлено, что процессы коагуляции и диффузии фуллеренов имеют разные характерные времена релаксации и могут быть разделены на «медленные» и «быстрые». Давление Лапласа p и поверхностное натяжение γ были рассчитаны по данным МД. Затем, учитывая изменение объема фуллеренов под действием капиллярных сил, был вычислен объемный модуль. Обсуждению результатов исследования капиллярных явлений посвящен разд. 3.3.

2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛЕЙ И МЕТОДОВ ЧИСЛЕННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Расчет *ab initio* взаимодействия между фуллереном и поверхностью Al(111)

Расчеты в рамках DFT проводились с использованием программы CP2K [21, 22]. Расчет энергии и

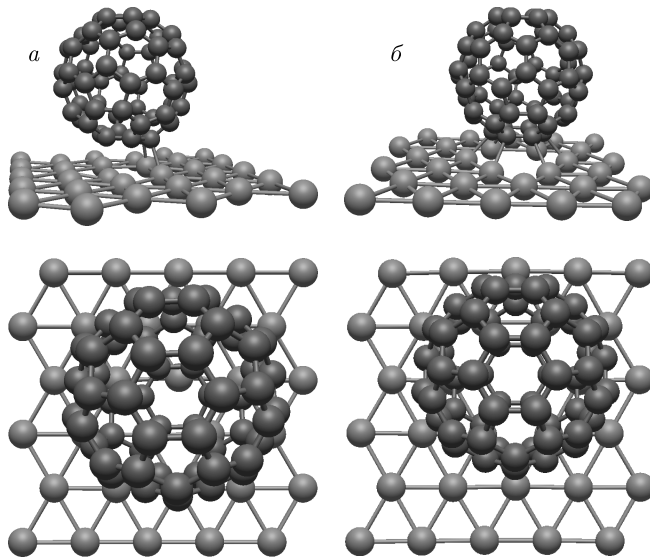


Рис. 1. Схема расположения атомов при взаимодействии фуллерена C_{60} с поверхностью $Al(111)$. *a* — конфигурация hollow-6, подложка без вакансии; *b* — фуллерен расположен над вакансией на подложке

сил выполнялся с учетом всех электронов в рамках метода гауссовых и присоединенных плоских волн [23] с использованием базисного набора rob-TZVP [24]. Обмен и корреляция электронов учитывались в модели Пердью–Бурке–Эрнцехофа [25].

Позиции атомов и параметры гранцентрированной кубической (ГЦК) кристаллической ячейки алюминия были предварительно оптимизированы в рамках DFT. Расчетное значение параметра решетки алюминия $a = 4.0775 \text{ \AA}$ совпало с экспериментальным 4.0469 \AA [26] в пределах 1%. Полученные данные далее использовались для построения пленки $Al(111)$ с орторомбической суперячейкой размером 5×6 и толщиной в четыре атомных слоя. Пленка располагалась в плоскости xy , расстояния между поверхностными атомами и границами расчетной ячейки в направлении z были заданы равными 10 \AA . Интегралы по зоне Бриллюэна вычислялись с использованием сетки Монхорста–Пака $3 \times 3 \times 1$ [27]. Для предварительного тестирования модели были рассчитаны значения энергии поверхности E_s и энергии образования вакансии E_v . Значение $E_s = 1.06 \text{ эВ}$ хорошо согласуется с результатами расчетов *ab initio* [28–30], где были получены значения в диапазоне от 0.67 эВ до 1.46 эВ , и экспериментальными данными из статьи [31], $E_s = 1.14\text{--}1.18 \text{ эВ}$. Рассчитанная энергия образования вакансии $E_v = 0.65 \text{ эВ}$ согласуется с данными [32], где было получено значение 0.61 эВ .

Рассматривались два варианта расположения фуллерена на алюминиевой подложке. В первом случае молекула C_{60} размещалась над одним из атомов алюминия, согласно модели hollow-6 из статьи [14]. Если на подложке нет вакансии, то это положение соответствует наиболее стабильному состоянию системы. Во втором случае фуллерен располагался над вакансией на поверхности алюминия. Относительное положение молекулы C_{60} и атомов алюминия схематично показано на рис. 1.

2.2. Атомистическое моделирование с использованием эмпирических силовых полей

Все расчеты с эмпирическими межатомными потенциалами были выполнены с использованием программы LAMMPS [33, 34]. Для учета взаимодействия между атомами углерода применялся потенциал Терсоффа [35, 36]. Для атомов алюминия была использована модель погруженного атома (EAM) с параметризацией, предложенной в [37]. Потенциал Леннарда-Джонса вида (1) использовался для описания взаимодействия между атомами углерода и алюминия. Расчет параметров потенциала обсуждается в разд. 3.1. Интегрирование уравнений движения осуществлялось численно с шагом $dt = 0.2 \text{ фс}$.

При расчете десорбции фуллеренов с поверхности алюминия были рассмотрены кристаллическая $Al(111)$ и расплавленная алюминиевые пленки. Пленка толщиной в 10 атомных слоев была помещена параллельно плоскости xy . Размеры пленки определялись суперячейкой 36×36 для кристаллической подложки $Al(111)$. На границах вычислительной области вдоль осей x и y были использованы периодические граничные условия (ГУ). На верхнем крае $z = z_{max}$, расположенном на расстоянии 10 нм над верхним атомным слоем, задавалось ГУ типа «отражающая стенка». Взаимодействие атомов с нижней границей определялось потенциалом Леннарда-Джонса 9–3 вида

$$w = \frac{2}{3} \pi n_1 \epsilon \sigma^3 \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^3 \right], \quad (2)$$

где n_1 — средняя плотность атомов алюминия в подложке. В качестве параметров для алюминия были взяты следующие значения: $\epsilon = 0.174 \text{ эВ}$, $\sigma = 2.925 \text{ \AA}$ [38]. Радиус обрезки потенциала выбирался равным $r_c = 2.5\sigma \approx 7.3 \text{ \AA}$. Поскольку толщина пленки в расчетах составляла около 25 \AA , действие потенциала ограничивалось несколькими ближайшими слоями атомов алюминия, а атомы углерода не взаимодействовали с нижней границей ячейки.

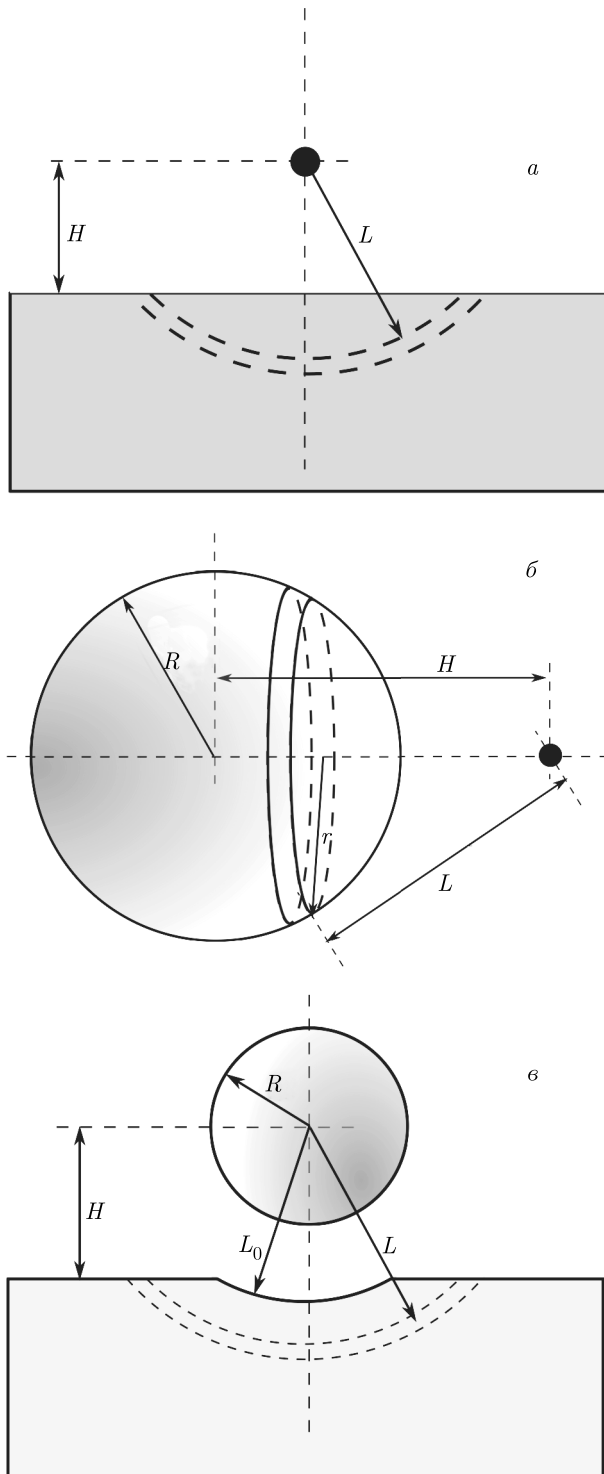


Рис. 2. Расчет взаимодействия в приближении однородного вещества со средней плотностью. *a* — разбиение подложки сферами радиуса L для интегрирования (3); *б* — разбиение сферы параллельными окружностями для расчета взаимодействия между атомом и однородной сферой; *в* — разбиение подложки сферами для расчета взаимодействия между сферой и подложкой с вакансией

Можно получить потенциал в виде (2), рассчитав энергию взаимодействия между атомом и полубесконечной однородной подложкой, предполагая при этом, что потенциал межатомного взаимодействия имеет вид (1) [39]. Для этого необходимо вычислить следующий интеграл по объему подложки:

$$w = 2\pi n_1 \int_H^\infty u(L)L(L-H) dL. \quad (3)$$

Здесь L — расстояние от атома до точек элемента объема $dV(L)$, полученного разбиением подложки сферическими поверхностями радиусами L и $L+dL$, как показано на рис. 2*a*.

Моделирование ТПД проводилось с поверхностями алюминия в кристаллическом и жидком состояниях. Пленка алюминия предварительно стабилизировалась при заданной начальной температуре 400 К в первом случае и 1000 К — во втором. Затем на поверхность помещались 108 фуллеренов в соответствии с моделью реконструкции $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$, после чего система стабилизировалась в течение 20 пс. После стабилизации система нагревалась до целевой температуры 800 К для кристалла и 2200 К для жидкости. Продолжительность нагрева составляла 1 нс. Контроль температуры осуществлялся с использованием термостата Ланжевена с параметром температурной релаксации 20 фс. Для обеспечения десорбции в заданных временных масштабах и температурном диапазоне значение параметра связи ϵ потенциала (1) для атомов углерода и алюминия было занижено, моделирование десорбции с поверхности кристаллической подложки было выполнено для значения ϵ_1 , уменьшенного в четыре раза относительно исходного ϵ , а для десорбции с поверхности расплава было задано значение $\epsilon_2 = 0.7\epsilon$. Всего было выполнено пять статистически независимых расчетов, по результатам которых вычислялась усредненная зависимость плотности покрытия от температуры $n(T)$.

Для расчета спектральной плотности колебаний центров масс молекул была рассмотрена система из 174960 атомов алюминия и углерода. Система включала пленку Al(111) из $108 \times 108 \times 10$ атомов и 972 фуллерена. В этом случае была рассмотрена только кристаллическая пленка Al(111), а в расчетах, которые проводились при $T = 300$ К, параметры потенциала взаимодействия не занижались. В ходе вычислений были определены скорости центров масс молекул в различные моменты времени. Полученные результаты использовались для расчета спектральной плотности колебаний $S(\omega)$ по формуле [40]

$$S = 2 \int_0^{\infty} \langle \mathbf{v}_z(t) \cdot \mathbf{v}_z(0) \rangle \cos(\omega t) dt. \quad (4)$$

Также было рассчитано поверхностное натяжение на границе Al-C₆₀ при температуре 1000 К для расплава алюминия и погруженных в него фуллеренов. Рассматривалась система из 61500 атомов: 54000 атомов алюминия и 7500 атомов углерода (125 фуллеренов). Это соотношение компонентов примерно соответствует концентрации фуллерена на 5.8 вес. %. В начальный момент времени атомы алюминия располагались в узлах ГЦК-решетки, а фуллерены — в узлах простой кубической решетки. Затем система стабилизировалась при 1000 К и нулевом давлении в течение 100 пс с использованием алгоритма, предложенного в работе [41]. После стабилизации термостат и баростат выключались и все последующие расчеты проводились в микроканоническом ансамбле. Временной интервал моделирования составлял 10 нс. Анализ проводился только для данных, полученных в микроканоническом ансамбле (NVE).

В ходе моделирования вычислялись температура, потенциальная энергия и локальное давление, приходящееся на атом углерода. Для расчета локального давления был использован алгоритм из работы [42] и следующее выражение:

$$p = \frac{n_V}{3} \text{Tr}(m\mathbf{v}_a \cdot \mathbf{v}_b + \mathbf{W}_{ab}), \quad (5)$$

где m — масса атома, \mathbf{v} — его скорость, индексы a и b соответствуют компонентам векторов, \mathbf{W} — вириал, Tr — след матрицы. Для расчета объемной плотности атомов углерода n_V предполагалось, что граница фуллерена совпадает со сферической поверхностью контакта Al/C₆₀, радиус которой задавался приближенно как $R_f \approx R + 2^{-5/6}\sigma$. Значение R вычислялось по данным МД как среднее расстояние между атомами углерода и центром масс фуллерена. Результаты усреднялись по ансамблю и по времени в интервале 1 нс. Поверхностное натяжение рассчитывалось по давлению Лапласа:

$$\gamma = \frac{pR_f}{2}. \quad (6)$$

Далее в работе изучалась температурная зависимость радиуса фуллерена $R(T)$ для свободных молекул при нулевом давлении. При этом использовалось усреднение по ансамблю из 1000 фуллеренов и времени на 10000 шагов (2 пс). Рассматривался температурный диапазон от 100 до 2000 К. Затем вычислялся коэффициент температурного расширения (КТР):

$$\beta = \frac{1}{V_f} \left(\frac{\partial V_f}{\partial T} \right)_{p=0}. \quad (7)$$

Индекс f в выражении (7) и ниже означает, что при вычислении объема V_f использовано определенное ранее значение радиуса контактной поверхности R_f .

При погружении фуллерена в расплав под действием давления Лапласа p изменяется объем молекулы на величину ΔV_f . По этим значениям, известным из МД, был рассчитан объемный модуль фуллерена:

$$K_T = -V_f \left(\frac{\partial p}{\partial V_f} \right)_T \approx -V_f \frac{p}{\Delta V_f}. \quad (8)$$

Необходимо подчеркнуть некоторую неопределенность при вычислении объема, плотности, определении механических свойств и других макроскопических характеристик фуллерена, обусловленную малостью молекулы. Поскольку флуктуации микроскопических величин для малых молекул значительны, параметры должны быть усреднены по ансамблю. В композиционных материалах такое усреднение легко выполнить из-за большого количества частиц в реальных образцах. Кроме того, значения связанных с объемом или плотностью термодинамических параметров β , γ или K_T чувствительны к способу вычисления радиуса частицы. Расчеты можно проводить с учетом или без учета конечного объема атома углерода. Без указания метода расчета радиуса фуллерена эти значения не имеют смысла.

Влияние на результат выбора способа вычисления объемного модуля углеродных наночастиц, в том числе фуллеренов, подробно обсуждается в статье [43]. Показано, что применение модели, основанной на использовании для вычисления объемного модуля жесткости химической связи C-C, устраняет неопределенность, связанную с выбором объема наночастицы. Сжатие наночастиц при этом осуществлялось методом перенормировки координат. Заметим, что при условии сжатия частицы под действием внешней среды, которое обычно имеет место в экспериментах, указанная проблема возникает вновь и проявляется в неопределенности упругих свойств сжимающего вещества. Данный эффект обусловлен применением континуальных моделей к микроскопическим объектам и может быть наглядно проиллюстрирован при сравнении объемных модулей ГЦК-фуллерита [44], где межмолекулярное взаимодействие фуллеренов осуществляется по дисперсионному механизму и величина объемного модуля составляет 10.8 ГПа, и сверхтвердого фуллерита [45, 46], где фуллерены связаны ковалентно и

расчетные значения объемного модуля находятся в пределах от 236 ГПа до 304 ГПа. В первом случае упругое сжатие вещества сопровождается преимущественным изменением расстояний между соседними молекулами, тогда как во втором случае существенно также изменение внутримолекулярных межатомных расстояний. Мы считаем возможным исследование упругих свойств фуллеренов в указанных системах при рассмотрении средних по ансамблю деформаций «отдельных» молекул под действием внешней среды. При анализе зависимости от давления радиусов молекул расчет объемных модулей фуллеренов с различными сжимающими веществами дал бы существенно меньшие различия, чем полученные для кристаллов. Однако неоднозначно определенными окажутся плотность и упругие модули сжимающего вещества, которое в этом случае будет занимать дополнительный объем, приходящийся на пространство между отдельными фуллеренами. Эту неопределенность можно устранить, включив в модель зависимость объемов сжимаемого и сжимающего веществ от потенциала взаимодействия между атомами, относящимися к различным молекулам.

В настоящей работе предлагается приближенно учесть указанную неопределенность, рассчитав радиус R_f тонкой сферической границы между алюминием и фуллереном, причем R_f определяется параметрами потенциала взаимодействия атомов Al–C. Считая величину R_f радиусом включения и используя усреднение по ансамблю, можно получить хорошо определенные для системы Al–C₆₀ значения термодинамических величин как для включения, так и для матрицы. Отметим, что в данной работе значение R_f было вычислено в нулевом приближении, учитывающем зависимость R_f от положения минимума, но без учета жесткости потенциала (1).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Взаимодействие фуллеренов с подложкой

Для теоретического анализа численных результатов моделирования взаимодействия фуллеренов с алюминиевой подложкой использовались следующие упрощающие допущения. Считалось, что атомы алюминия распределены в подложке-полупространстве равномерно с заданной средней плотностью n_1 . Значение $n_1 \approx 0.0590 \text{ \AA}^{-3}$ было рассчитано после оптимизации элементарной ячейки в рамках DFT.

Фуллерен также рассматривался как тонкая однородная сфера со средней плотностью поверхностного распределения атомов

$$n_2 = \frac{N}{4\pi R^2} \approx 0.3761 \text{ \AA}^{-2}.$$

Радиус сферы был рассчитан как среднее расстояние между атомами углерода и центром масс фуллерена после релаксации атомных позиций. Длины связи между атомами, расположенными в вершинах пятиугольных структурных элементов фуллерена, составляли 1.41 \AA , а между атомами в вершинах шестиугольников — 1.45 \AA . Этот результат хорошо согласуется с экспериментальными данными 1.40 \AA и 1.46 \AA (см. [47] и цитированную там литературу).

Принятые допущения не позволяют учесть зависимость энергии связи от положения фуллерена на поверхности алюминия, которая неявно предполагается слабой. Справедливость данной гипотезы неочевидна, но следующие экспериментально известные факты свидетельствуют в ее пользу. Во-первых, согласно работам [9, 11] фуллерены характеризуются высокой подвижностью на алюминиевой подложке даже при комнатной температуре. Во-вторых, температурная зависимость плотности покрытия $n(T)$ из экспериментов по ТПД [13] хорошо аппроксимируется аналитической функцией с единственной точкой перегиба. Поэтому мы предполагаем, что изменения энергии связи при смещении фуллеренов в плоскости не играют существенной роли в экспериментах.

Использование приближения однородной среды вместе с потенциалом межатомного взаимодействия (1) позволяет получить формулу (2) для взаимодействия между атомом и подложкой. Аналогично, интегрируя по поверхности сферы (см. рис. 2б), мы получаем следующее выражение для энергии взаимодействия атома и фуллерена:

$$\epsilon = 8\pi\epsilon\sigma^2 n_2 \frac{R}{H} \left[\frac{1}{10}(\zeta_{10}^- - \zeta_{10}^+) - \frac{1}{4}(\zeta_4^- - \zeta_4^+) \right], \quad (9)$$

где для сокращения записи использовано обозначение

$$\zeta_m^\pm = [\sigma/(H \pm R)]^m,$$

H — расстояние между атомом и центром сферы, R — ее радиус, m — показатель степени.

Предположим, что вакансия имеет форму сферического сегмента, образованного пересечением алюминиевой подложки и сферы, центр которой совпадает с центром масс фуллерена (см. рис. 2в). Параметр L_0 определим из равенства объемов

удаленного сегмента и атома алюминия. При этом будем считать, что расположение фуллера на подложке соответствует минимуму потенциальной энергии $H = H_0$:

$$n_1^{-1} = \pi \left[\frac{2}{3}(L_0^3 - H_0^3) - H_0(L_0^2 - H_0^2) \right]. \quad (10)$$

Интегрируя (9) по объему алюминия, получаем зависимость потенциальной энергии от расстояния H :

$$W(H, L_0) = \frac{2}{3}\pi^2 \varepsilon R n_1 n_2 \sigma^3 \times \left[\frac{1}{30}(I_9^- - I_9^+) - (I_3^- - I_3^+) \right], \quad (11)$$

где введено обозначение

$$I_m^\pm = [mL_0 - (m - 1)H \pm R]\zeta_m^\pm,$$

m принимает значения 3 или 9. В отсутствие вакансии $L_0 = H$ и выражение (11) сводится к виду

$$W(H) = \frac{2}{3}\pi^2 \varepsilon R n_1 n_2 \sigma^4 \times \left[\frac{1}{30}(\zeta_8^- - \zeta_8^+) - (\zeta_2^- - \zeta_2^+) \right]. \quad (12)$$

Вычисленные в рамках DFT значения $H = H_0$ и $W(H_0) = W_0$ соответствуют минимуму потенциальной энергии. Применив условие минимума потенциальной энергии к выражению (12) и приравняв полученные при этом значения H_0 и W_0 величинам, предварительно вычисленным *ab initio*, запишем систему уравнений для определения параметров потенциала (1):

$$\sigma = (H_0^2 - R^2) \left[\frac{15}{2} \frac{(H_0 + R)^3 - (H_0 - R)^3}{(H_0 + R)^9 - (H_0 - R)^9} \right]^{1/6}, \quad (13)$$

$$\varepsilon = \frac{3W_0}{2\pi^2 n_1 n_2 R \sigma^4} \left[\frac{1}{30}(\zeta_8^- - \zeta_8^+) - (\zeta_2^- - \zeta_2^+) \right]^{-1}. \quad (14)$$

Энергия связи фуллера с подложкой W_0 рассчитывалась с использованием данных DFT по следующей формуле:

$$W_0 = E_{\text{Al-C}} - (E_{\text{Al}} + E_{\text{C}}), \quad (15)$$

где E_{C} и E_{Al} — потенциальные энергии свободной молекулы и алюминиевой подложки соответственно, а $E_{\text{Al-C}}$ — энергия фуллера, взаимодействующего с поверхностью подложки.

Расчеты в рамках DFT для фуллера, расположенного на идеальной поверхности Al(111), дают значение энергии связи $W_0 = -0.98$ эВ и расстояние

$H = 5.50$ Å. При наличии вакансии на поверхности параметры существенно отличаются: $W_0 = -2.04$ эВ и $H = 4.99$ Å. Этот эффект соответствует описанному в работе [14]. В качестве одной из причин в статье [14] был отмечен сильный стерический эффект, наблюдаемый при релаксации атомных позиций. В ходе оптимизации ближайший к фуллерену атом алюминия смещался вглубь относительно поверхности подложки. Смещение атома было вызвано чрезмерным сближением атомов алюминия и углерода и сопровождалось увеличением расстояния H и энергии $E_{\text{Al-C}}$. Из геометрических соображений очевидно, что удаление указанного атома алюминия приводит к увеличению прочности связи между фуллереном и подложкой и смещению молекулы к поверхности. Кроме того, эффект усиления связи может быть вызван увеличением химической активности атомов алюминия за счет уменьшения их координационного числа.

Использование эмпирической модели межатомного взаимодействия (1) позволяет разделить возможные причины этого эффекта. С одной стороны, поскольку параметры потенциала не зависят от относительного положения атомов алюминия, модель нечувствительна к возможному изменению химической активности атомов при возникновении вакансии. С другой стороны, потенциал (1) учитывает отталкивание атомов на малых расстояниях и позволяет воспроизвести особенности взаимодействия, связанные со стерическим эффектом. Кроме того, выражение (11) дает возможность учета изменения энергии взаимодействия и смещения фуллера. Выражение (11) было получено в предположении о специфической форме вакансии с центром кривизны, совпадающим с центром фуллера (см. рис. 2б). Это допущение существенно упрощает процедуру интегрирования. Можно предположить, что использование более реалистичной модели позволит точнее воспроизвести результаты расчетов *ab initio*. Из-за специфической формы вакансии, соответствующей форме поверхности фуллера, аналитическая оценка с помощью формулы (11) может завышать абсолютное значение энергии связи и занижать равновесное расстояние H_0 . Тем не менее мы полагаем, что при условии дополнения результатами более строгих численных расчетов предложенная упрощенная модель может быть полезна для анализа обсуждаемых эффектов.

Энергия взаимодействия между фуллеренами и подложкой была рассчитана при нулевой температуре с использованием как модели *ab initio*, так и эмпирического потенциала вида (1) с параметра-

Таблица. Взаимодействие фуллерена с поверхностью Al(111) при нулевой температуре. Расчет с использованием DFT и потенциала (1)

	W_0 , эВ	H_0 , Å	C–Al, Å	W_0^{vac} , эВ	H_0^{vac} , Å	C–Al ^{vac} , Å
DFT (эта работа)	–0.98	5.50	2.24	–2.04	4.99	2.19
DFT [14]	–1.37	–	2.24	–2.34	–	2.20
Эмпирический потенциал (1)	–1.86	5.20	2.31	–1.96	4.88	2.25

ми, определенными согласно (13) и (14). Результаты в сравнении с данными работы [14] представлены в таблице. Для удобства сравнения с работой [14] в таблице добавлены усредненные значения длин связей C–Al. Оптимизация положения атомов и расчет энергии с использованием потенциала (1) в программе LAMMPS позволяет учитывать фактическое расположение частиц без использования каких-либо предположений об однородности вещества. Сравнение результатов эмпирических и *ab initio* расчетов позволяет нам оценить применимость модели однородного вещества и выражений (13), (14) для параметризации потенциала (1).

Результаты вычислений *ab initio* настоящей работы находятся в разумном соответствии с данными [14]. Некоторое расхождение в значениях энергии связи W_0 и W_0^{vac} может быть связано с различиями в используемых расчетных моделях.

Расчет параметров потенциала по формулам (13) и (14) для подложки без вакансии дает значения $\varepsilon = 2.67 \cdot 10^{-2}$ эВ, $\sigma = 2.70$ Å. Подставляя эти параметры в выражение (11), получаем для подложки с вакансией $W_0^{vac} = -1.46$ эВ, $H_0^{vac} = 4.77$ Å. Следовательно, предложенная аналитическая модель лишь частично воспроизводит эффекты, связанные с изменением энергии W_0 и расстояния H_0 из-за образования вакансии на поверхности подложки. Для расстояния H_0 аналитическая модель дает несколько заниженное значение по сравнению с DFT, что может быть связано с использованием упрощенной формы вакансии. Энергия связи по абсолютной величине сильно занижена (1.46 эВ против 2.04 эВ).

Расчет с использованием программы LAMMPS с указанным эмпирическим силовым полем не предсказывает существенного изменения W_0 и H_0 из-за вакансии. Как с вакансией, так и без нее оптимизация дает значения $W_0 \approx -0.9$ эВ и $H_0 \approx 5.4$ Å. Следовательно, модель дает правильные значения для идеальной поверхности Al(111), но не предсказывает изменений, связанных с появлением вакансии.

Выражения (11) и (12) дают основание предполагать, что изменение параметра ε с постоянной σ не должно влиять на значение H_0 , а W_0 линейно зависит от ε . Однако оптимизация с помощью программы LAMMPS свидетельствует об обратном. Причина расхождения в том, что при выводе уравнений (11) и (12) подразумевалась идеальная жесткость подложки и сферы, в численных же расчетах использовались реалистичные потенциалы для атомов углерода и алюминия [35, 37], учитывающие смещение атомов и деформацию поверхностей. Подставляя в выражения (13) и (14) значения $W_0^{vac} = -2.04$ эВ и $H_0 = 5.50$ Å, рассчитанные в настоящей работе, получаем $\varepsilon = 5.27 \cdot 10^{-2}$ эВ, $\sigma = 2.70$ Å. Оптимизация в программе LAMMPS с использованием указанных выше параметров дает $H_0 = 5.3$ Å для случая без вакансии и $H_0^{vac} = 4.9$ Å для случая с вакансией. Такое изменение положения фуллерена хорошо согласуется с результатами расчетов в рамках DFT. Значение W_0 при расчете с использованием потенциала (1) изменяется намного меньше, чем значение, вычисленное *ab initio*. Без вакансии энергия связи, рассчитанная в программе LAMMPS, составила $W_0 = -1.86$ эВ, а с вакансией $W_0^{vac} = -1.96$ эВ. Следовательно, при использовании потенциала (1) с предложенными параметрами для расчета взаимодействия C₆₀ с идеальной подложкой Al(111) энергия связи оказывается сильно завышенной. Мы полагаем, что это несущественно для исследования композиционных материалов Al–C₆₀, поскольку технологии производства объемных композитов предполагают высокоэнергетическую обработку вещества, активирующую процессы, связанные с реконструкцией поверхности алюминия.

Подстановка в формулы (13) и (14) при вычислении параметров $W_0^{vac} = -2.04$ эВ и $H_0^{vac} = 4.99$ Å дает значения $\varepsilon = 0.175$ эВ и $\sigma = 1.99$ Å. Использование таких параметров при оптимизации позиций атомов в программе LAMMPS приводит к зна-

чительному искажению структуры подложки и к неправдоподобным значениям W_0 и H_0 .

Проведенный анализ позволяет сделать вывод, что наилучшее соответствие с результатами расчетов DFT дает потенциал (1) с параметрами $\varepsilon = 5.27 \cdot 10^{-2}$ эВ, $\sigma = 2.70$ Å. Поэтому далее в настоящем исследовании были использованы эти значения. Сравнение теоретических расчетов с экспериментальными данными [9, 13] также указывает на предпочтительное использование выбранных значений параметров (см. разд. 3.2). Данные, представленные в таблице, также были получены с использованием этих значений параметров. Из таблицы видно, что результаты, полученные с использованием потенциала (1) для поверхности алюминия с вакансией, лучше согласуются с расчетами *ab initio*. Отметим, что потенциал (1) с заданными параметрами существенно завышает энергию связи для фуллеренов и идеальной подложки Al(111). Основной причиной различий в энергиях связи W_0 и W_0^{vac} является зависимость химической активности атомов алюминия и углерода от их локального окружения, которая не учитывается потенциалом (1). Изменение положения фуллерена относительно подложки связано с конечностью объемов атомов и при использовании потенциала (1) воспроизводится с высокой точностью.

Заметим, что использование парного потенциала (1) не позволяет учесть имеющее место перераспределение заряда при формировании полярной ковалентной связи Al–C. Также не учитывается изменение параметров взаимодействия для пар атомов Al–Al и C–C, обусловленное перераспределением электронной плотности при формировании связи Al–C и выступающее причиной изменения локальной структуры фуллерена [14]. Использование же существующих моделей, приближенно учитывающих перенос заряда при образовании химической связи и зависимость ее энергии от локального окружения атомов (например, [48, 49]), ограничено ввиду отсутствия параметризации с включенными в тренировочный набор системами Al–C₆₀.

3.2. Кинетика десорбции фуллеренов с подложки при линейном изменении температуры во времени

Рассмотрим процесс десорбции фуллеренов с поверхности вещества при нагревании системы от температуры T_0 до T_1 с постоянной скоростью c :

$$T = T_0(1 + ct). \quad (16)$$

Для разработки аналитической модели были использованы следующие упрощающие приближения. Фуллерены рассматривались как точечные частицы в пренебрежении внутренними степенями свободы и вращательной энергией. Движение частиц в плоскости предполагалось свободным и неограниченным. Это предположение следует из экспериментов [9, 11], где высокая подвижность фуллеренов в плоскости подложки наблюдалась даже при комнатной температуре. Кинетика десорбции исследовалась с помощью теории переходного состояния. Свободная энергия активации вычислялась в гармоническом приближении и принималась равной разности свободных энергий продуктов реакции и реагентов. В пренебрежении адсорбцией предполагалось, что удаленные с поверхности фуллерены больше не могут взаимодействовать с подложкой.

Принятые упрощения позволяют рассчитать скорость процесса десорбции, используя следующее уравнение [16]:

$$k = -\frac{n\omega}{2\pi} \exp\left(-\frac{\Delta F}{k_B T}\right), \quad (17)$$

где $k = dn/dt$ — скорость десорбции, n — плотность покрытия (количество молекул на единице площади), в начальный момент времени равная n_0 , ΔF — свободная энергия активации, ω — частота колебаний молекулы в направлении нормали к поверхности, k_B — постоянная Больцмана.

Использование распределения Больцмана в выражении (17) накладывает определенные ограничения на условия задачи. Время релаксации десорбции должно быть намного больше, чем время температурной релаксации системы, возмущенной актом элементарной реакции. В настоящей модели это требование предполагается выполненным.

Решение уравнения (17) имеет следующий общий вид:

$$n(t) = n_0 \exp\left[-\int_0^t \frac{\omega}{2\pi} \exp\left(-\frac{\Delta F}{k_B T}\right) dt\right]. \quad (18)$$

Используя гармоническое приближение, можно аналитически вычислить конфигурационный интеграл и получить выражение для свободной энергии активации:

$$\Delta F = -W_0 + \frac{1}{2}k_B T \ln\left(\frac{2\pi k_B T}{\alpha \sigma^2}\right). \quad (19)$$

Здесь жесткость α определяется значением второй производной потенциальной энергии (12) и связана с частотой колебаний и массой осциллятора:

$$\omega = \sqrt{\frac{\alpha}{m}} = \left(\frac{1}{m} \frac{d^2 W}{dH^2} \right)^{1/2}. \quad (20)$$

Подставляя $W(H)$ из (12) в (20), получим

$$\alpha = 4\pi^2 n_1 n_2 R \sigma^2 \varepsilon \left[\frac{2}{5} (\zeta_{10}^- - \zeta_{10}^+) - (\zeta_4^- - \zeta_4^+) \right]. \quad (21)$$

В принятой постановке в подынтегральном выражении правой части (18) от времени зависит только температура. В статьях [9, 11] отжиг проводился при постоянной температуре. В этом случае интеграл под знаком экспоненты дает линейную функцию времени, и эволюция плотности покрытия определяется выражением

$$n(t) = n_0 e^{-t/\tau}, \quad (22)$$

где время релаксации τ — константа,

$$\tau = 2\pi\omega^{-1} \left(\frac{\alpha\sigma^2}{2\pi k_B T} \right)^{-1/2} \exp\left(-\frac{W_0}{k_B T}\right). \quad (23)$$

Рассмотрим случай линейного нагрева системы, реализованный в работе [13]. Тогда после интегрирования получим следующие выражения для плотности покрытия:

$$n \approx n_0 \times \exp\left\{-\frac{\omega}{2\pi c} \sqrt{-\frac{W_0 \alpha \sigma^2}{2\pi k_B^2 T_0^2}} [\psi(T) - \psi(T_0)]\right\}, \quad (24)$$

$$k = \frac{n\omega}{2\pi} \sqrt{\frac{\alpha\sigma^2}{2\pi k_B T}} \exp\left(\frac{W_0}{k_B T}\right). \quad (25)$$

В выражении (24) мы ограничились первыми двумя членами асимптотического разложения дополнительной функции ошибок $\operatorname{erfc}(x)$ для больших аргументов $x = |W_0|/(k_B T) \gg 1$ и использовали следующее обозначение:

$$\psi(T) = \left(-\frac{W_0}{k_B T}\right)^{-3/2} \exp\left(\frac{W_0}{k_B T}\right). \quad (26)$$

Используя разложение в ряд Тейлора, можно показать, что в пределе $c \rightarrow 0$ уравнение (24) сводится к выражению

$$n \approx n_0 \exp\left[\frac{\omega t}{2\pi} \sqrt{\frac{\alpha\sigma^2}{2\pi k_B T_0}} \left(-\frac{W_0}{k_B T_0}\right)^{3/2} \times \psi(T_0) \left(1 - \frac{3k_B T_0}{2W_0}\right)\right], \quad (27)$$

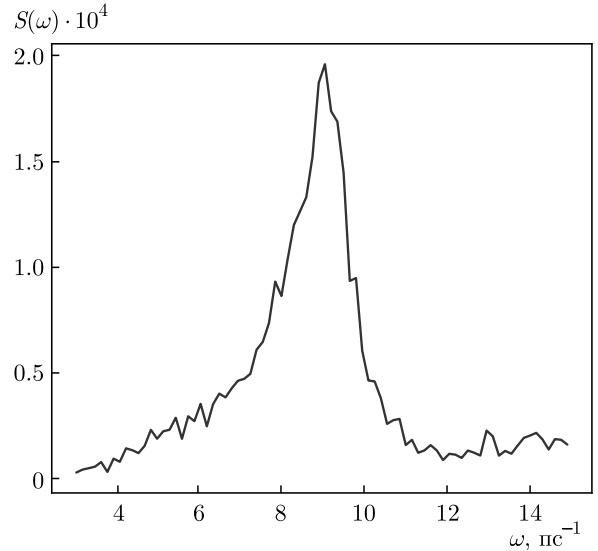


Рис. 3. Спектральная плотность колебаний центров масс фуллеренов в направлении нормали к алюминиевой подложке

которое, в свою очередь, совпадает с формулами (22) и (23) с точностью до малой поправки ко времени релаксации $\delta\tau \propto 3k_B T_0/(2W_0)$.

С учетом данных из таблицы и рассчитанных по ним значений параметров ε и σ были вычислены жесткость α и частота ω согласно (20) и (21): $\alpha = 9.11$ эВ·Å⁻², $\omega = 10.8$ пс⁻¹. Для проверки аналитических расчетов и анализа применимости модели был проведен спектральный анализ траекторий центров масс фуллеренов. Расчетная спектральная плотность колебаний представлена на рис. 3.

Максимум функции $S(\omega)$ соответствует частоте $\omega = 9.1$ пс⁻¹, что в пределах 20% совпадает с аналитическим значением. Принимая во внимание значимость принятых предположений, мы считаем такое совпадение результатов допустимым. Использование слегка завышенной частоты колебаний в аналитических расчетах может привести к переоценке скорости десорбции.

Расчет времени релаксации десорбции по формуле (23) при температуре 730 К дает $\tau \approx 5.3$ с. Используя значение из работы [14] $W_0 = 2.34$ эВ, получим $\tau \approx 544$ с. Учитывая условия эксперимента в [9, 11], заметим, что полученные времена релаксации вполне реалистичны. Можно предположить, что результаты работы [14] несколько завышают абсолютную величину энергии связи, а данные настоящей работы — занижают. Использование значения энергии связи $W_0 = -0.98$ эВ, полученного для идеальной подложки Al(111), ведет к существенному зани-

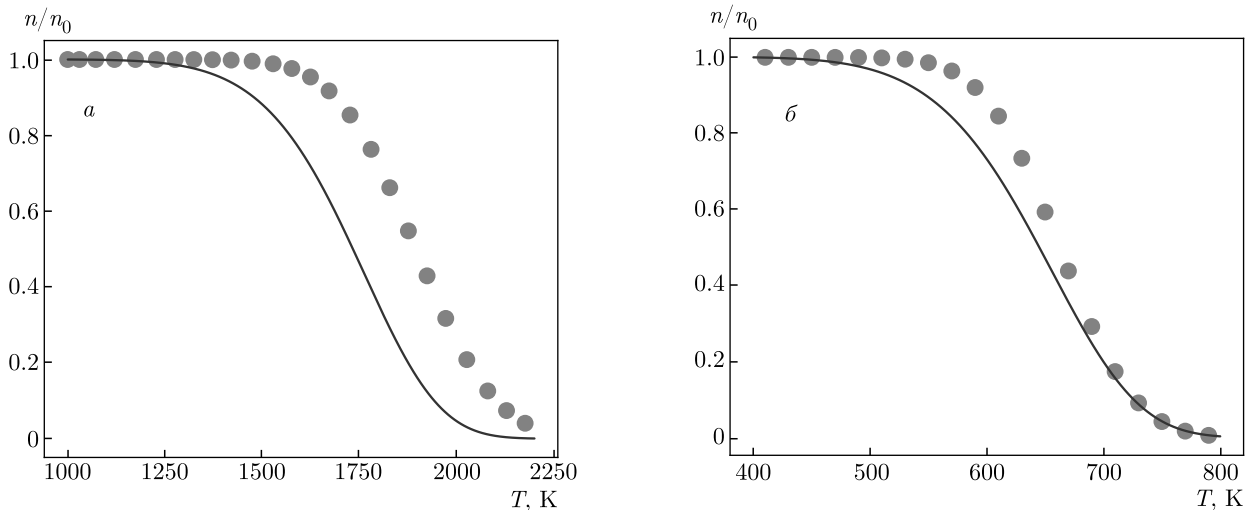


Рис. 4. Температурные зависимости плотности покрытия фуллеренами алюминиевых подложек. Сплошные линии — аналитический расчет согласно формуле (24), кружками обозначены результаты МД-моделирования. *a* — расчет выполнен для жидкой пленки алюминия и $W_0 = -1.41$ эВ; *б* — десорбция с кристаллической подложки Al(111) при $W_0 = -0.51$ эВ

жению времени релаксации $\tau \approx 5.3 \cdot 10^{-7}$ с. Анализ показывает, что при такой энергии связи десорбция фуллеренов с поверхности алюминия будет наблюдаться в результате отжига при температуре 350 К со временем релаксации 8 с, что противоречит экспериментальным данным [9, 11].

Расчет методом МД ограничен временами порядка 1 нс, а время десорбции с параметрами, определенными выше, намного больше. Формально, уменьшив значение энергии связи W_0 и увеличив температуру, мы можем значительно ускорить десорбцию. Несмотря на то, что условия модели при этом не соответствуют экспериментальным, сравнение аналитических результатов с данными прямого МД-моделирования необходимо для проверки как аналитической модели, так и применимости потенциала (1).

Моделирование десорбции методом МД проводилось для различных температур и параметров потенциала взаимодействия. В первом случае температура системы повышалась от 1000 К до 2200 К, а значение энергии связи задавалось равным 70 % от рассчитанного в рамках DFT, $W_0 = -1.43$ эВ. Этот диапазон температур соответствует равновесию алюминия в жидкой фазе. Во втором случае рассматривалась кристаллическая подложка Al(111), а нагрев проводился в температурном диапазоне от 400 К до 800 К. При этом энергия связи была уменьшена в четыре раза по сравнению с расчетной, $W_0 = -0.51$ эВ. В обоих случаях время нагрева задавалось равным 1 нс. Согласно (13), зна-

чение параметра σ не зависит от W_0 , поэтому считалось, что $\sigma = 2.70$ Å.

Температурные зависимости плотности покрытий, рассчитанные аналитически и методом МД в указанных условиях, представлены на рис. 4. Хорошее согласие численных и аналитических результатов свидетельствует об адекватности модели. Аналитический расчет несколько занижает температуру десорбции по сравнению с численным. Частично этот эффект связан с рассмотренной ранее неточностью при вычислении частот колебаний. Кроме того, отметим, что расхождение более выражено для расплава, чем для кристаллической подложки. Усиление взаимодействия фуллеренов с поверхностью жидкости может быть связано с капиллярными явлениями.

Моделирование методом молекулярной динамики не предсказывает образования карбида Al_4C_3 при высоких температурах, которое наблюдалось в экспериментах с фуллеренами и углеродными нанотрубками [50, 51]. Это объясняется малыми временами МД-моделирования и активационным характером химической реакции.

В условиях исследований методом ТПД скорости нагрева могут варьироваться в широком диапазоне значений [16]. Для анализа кинетики десорбции в настоящей работе рассмотрены скорости нагрева $cT_0 = 0.1, 3, 10$ К/с (обозначения переменных соответствуют (16)). Теоретические зависимости $n(T)$ сравнивались с экспериментальными данными [13],

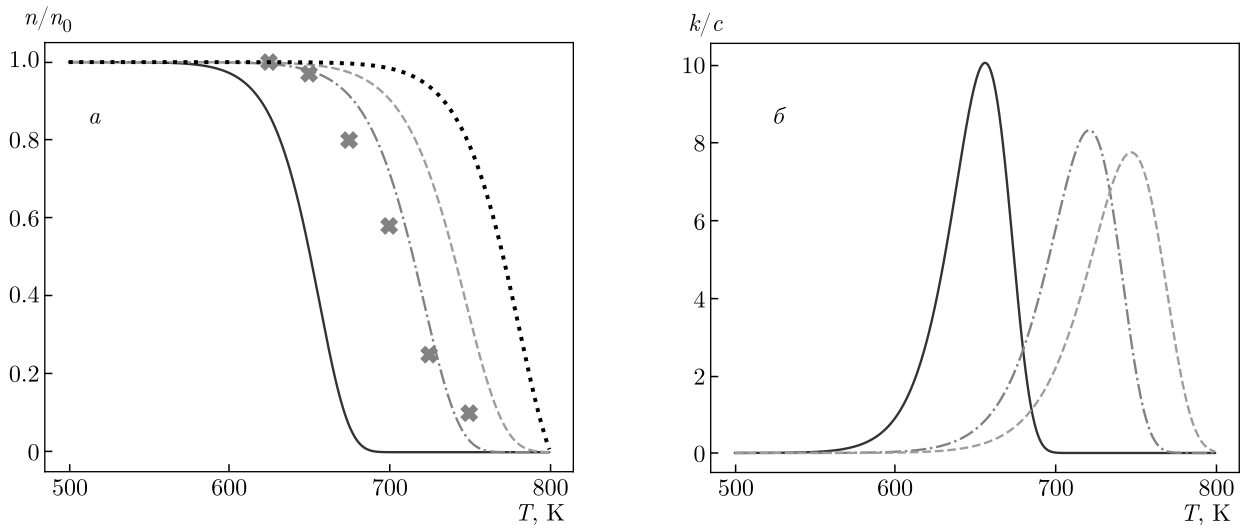


Рис. 5. Температурные зависимости плотностей покрытия поверхности (а) и скоростей десорбции (б), рассчитанные по уравнениям (24) и (25). Сплошные линии соответствуют скорости нагрева 0.1 К/с, штрихпунктирные линии — 3 К/с, штриховые линии — 10 К/с. Экспериментальные данные из [13], полученные при скорости нагрева 3 К/с, обозначены крестиками. Пунктирной линией показаны результаты аналитических расчетов, выполненных в настоящей работе по уравнению (24) со значением $W_0 = -2.34$ эВ из [14]

где скорость нагрева составляла 3 К/с. Результаты представлены на рис. 5а. Кроме того, предложенная модель была использована для расчета кинетики десорбции при скорости нагрева 3 К/с, соответствующей эксперименту [13], для значения $W_0 = -2.34$ эВ, взятого из [14]. Полученный результат сравнивался с данными настоящей работы и экспериментом [13] (см. рис. 5а). Расчетные температурные зависимости скорости десорбции при различных скоростях нагрева показаны на рис. 5б.

Из рис. 5 видно, что при использовании результатов расчетов *ab initio* из настоящей статьи предложенная аналитическая модель воспроизводит экспериментальные данные [13] с высокой точностью. Использование значения энергии связи из работы [14] приводит к замедлению десорбции и ухудшению согласия между теорией и экспериментом. С ускорением нагрева максимум скорости десорбции смещается в область более высоких температур. Максимумы скорости десорбции при скоростях нагрева 0.1, 3 и 10 К/с соответствуют температурам 685, 757 и 785 К. Полученный диапазон от 685 К до 785 К полностью согласуется с данными [9, 11], согласно которым температура десорбции составляет 730 К. Результаты моделирования указывают на единственный пик функции $k(T)$, что является следствием использованного предположения о постоянстве энергии связи W_0 , независимо от расположения фуллеренов на подложке.

3.3. Капиллярные явления на границах между расплавом алюминия и погруженными в него фуллеренами C_{60}

Анализ состояния расплава алюминия с погруженными в него фуллеренами указывает на неравновесность системы. В этом случае можно выделить несколько процессов с разными характерными временами. Релаксация функции распределения атомов по скоростям в данном случае является наиболее быстрым процессом, характерное время которого составляет $\tau_{at} \sim 1-10$ пс, т. е. в 10–100 раз больше периода колебаний атомов. Установление равновесного поступательного движения фуллеренов занимает немного больше времени, $\tau_{C_{60}} \sim 5\tau_{at}$. Приблизительно время этого процесса можно оценить, учитывая, что при лобовом упругом столкновении частиц с массами m_1 и m_2 ($m_1 < m_2$) величина перераспределенной энергии $\Delta E \propto \sqrt{m_1/m_2}$. Релаксация пространственного распределения фуллеренов определяется коэффициентом диффузии D наночастиц в расплаве. Значение $D \sim 10^{-5}$ см²/с может быть принято в качестве разумной оценки. Время релаксации процесса диффузии $\tau_D = 1/(4Dn_{s_0}^{2/3}) \sim 10^{-10}$ с, где $n_{s_0} \approx 1.15 \cdot 10^{-4}$ Å⁻³ — концентрация фуллеренов в единице объема. Кроме того, из теории коллоидных растворов известно, что при слабой смачиваемости окружающей жидкостью частицы склонны к коагуляции под действием капиллярных сил [52–54].

Процесс кластеризации фуллеренов в расплаве алюминия наблюдался и в наших расчетах. Для предварительной оценки характерного времени процесса воспользуемся допущениями, принятыми в теории Смолуховского [53, 54]. Предположим, что ансамбль фуллеренов можно представить как идеальный газ броуновских частиц. Мы также предполагаем, что элементарный акт коагуляции происходит всегда при сближении двух фуллеренов на расстояние, меньшее или равное $2R_f \approx 10.4 \text{ \AA}$. Для описания процесса используем кинетическое уравнение:

$$\frac{dn_s}{dt} = -k_C n_s^2, \quad (28)$$

где n_s — концентрация свободных фуллеренов, которая рассчитывалась непосредственно в ходе МД-моделирования. В начальный момент времени $n_s = n_{s_0}$. Константа скорости коагуляции k_C в теории Смолуховского определяется выражением

$$k_C = 8\pi R_f D. \quad (29)$$

Из уравнения (28) следует линейная зависимость обратной концентрации свободных фуллеренов от времени:

$$\frac{n_{s_0}}{n_s} = 1 + n_{s_0} k_C t. \quad (30)$$

В качестве характерного времени коагуляции обычно используется величина $\tau_{1/2}$ — время, за которое концентрация свободных частиц уменьшается в два раза. Используя выражения (29) и (30), можно оценить время коагуляции как

$$\tau_{1/2} = (8\pi n_{s_0} R_f D)^{-1} \approx 7 \cdot 10^{-10} \text{ с.}$$

Выполненные оценки масштабов времен релаксационных процессов предполагают разумный выбор времени МД-моделирования 10 нс. Согласно оценкам, использующим предположение об отсутствии взаимодействия между фуллеренами в расплаве, времена диффузии и коагуляции являются величинами одного порядка малости, т. е. невозможно разделить эти процессы на «быстрые» и «медленные». Однако результаты моделирования методом МД свидетельствуют о различных скоростях диффузии и коагуляции и позволяют сделать вывод о сильном взаимодействии между фуллеренами.

В настоящей работе для более точного расчета скорости коагуляции был выполнен анализ траекторий центров масс фуллеренов, вычисленных методом МД. Константа скорости коагуляции была определена путем аппроксимации временной зависимости концентрации свободных фуллеренов формулой

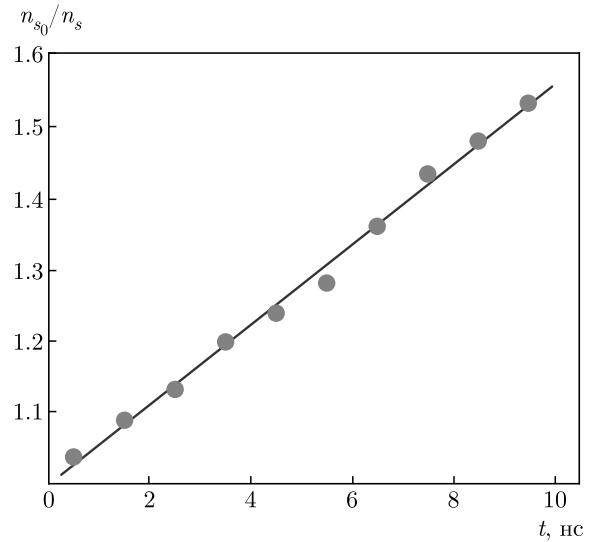


Рис. 6. Зависимость обратной концентрации свободных фуллеренов от времени: кружками обозначены результаты расчетов МД, сплошная линия — аппроксимация выражением (30), где $k_C \approx 4.84 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ — константа скорости коагуляции

(30). Связанными при этом считались фуллерены, расстояние между центрами масс которых не превышает $2(R+R_c) \approx 9.5 \text{ \AA}$ ($R_c = 2.1 \text{ \AA}$ — радиус обрезки потенциала Терсоффа [35]).

На рис. 6 представлена зависимость обратной концентрации свободных молекул от времени. Характерное время процесса коагуляции $\tau_{1/2} = (k_C n_{s_0})^{-1} \approx 18.0 \text{ нс}$, что примерно в 25 раз больше значения, полученного с использованием теории Смолуховского. На временных интервалах $t_0 \ll \tau_{1/2}$ процессом коагуляции можно пренебречь. В частности, за время $t_0 = 1 \text{ нс}$ после начала вычислений около 5% фуллеренов образовали связанные кластеры. Следовательно, для временного интервала $t \leq 1 \text{ нс}$ можно рассчитать коэффициент диффузии свободных фуллеренов в расплаве. На рис. 7 показана зависимость среднеквадратичного смещения (MSD) фуллеренов от времени при $t \leq 1 \text{ нс}$.

В простых жидкостях MSD имеет два характерных режима, для разделения которых удобно использовать график в логарифмическом масштабе. В баллистическом режиме зависимость имеет вид $\langle \Delta r^2 \rangle = v^2 t^2$, а в диффузионном режиме — $\langle \Delta r^2 \rangle = 6Dt$. Из рис. 7 видно, что диффузионный режим соответствует времени $t > 0.2 \text{ нс}$. Линейная аппроксимация численных результатов выполнялась для этого временного интервала. Полученный в резуль-

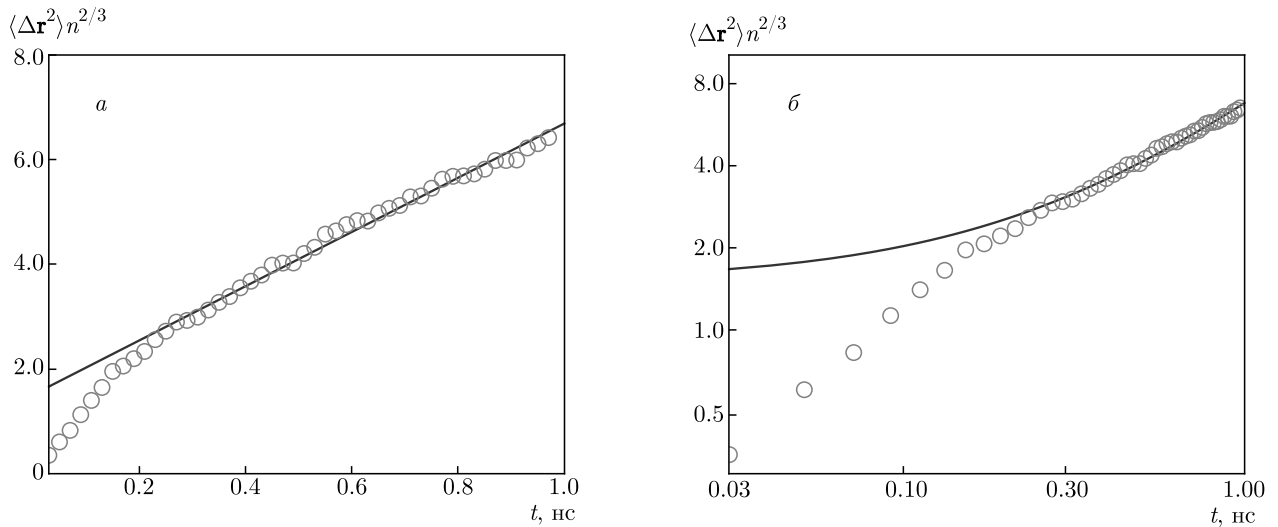


Рис. 7. Зависимости MSD от времени в линейном (а) и логарифмическом (б) масштабах. Кружками обозначены результаты вычислений МД, сплошные линии — линейная аппроксимация

тате вычислений методом МД коэффициент диффузии $D = 3.64 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ по порядку величины соответствует использованному ранее в оценках значению $D \sim 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Результаты расчетов позволяют уточнить время диффузионной релаксации, $t_D = 0.29 \text{ нс}$. Пересчет константы скорости коагуляции по формуле Смолуховского (29) дает $k_C \approx 4.77 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, что соответствует характерному времени $\tau_{1/2} \approx 0.18 \text{ нс}$.

Сравнение времен релаксации подтверждает возможность разделения неравновесных процессов коагуляции и диффузии на «медленные» и «быстрые». Подчеркнем, что оценка константы скорости коагуляции согласно теории Смолуховского, предполагающей отсутствие взаимодействия между фуллеренами, дает значение примерно в 100 раз превышающее результат, полученный из МД-моделирования. Поэтому можно сделать вывод, что взаимодействие между фуллеренами отлично от нуля на расстояниях, превышающих $2(R + R_c)$, а процесс коагуляции носит активационный характер.

На рис. 8 показаны функции радиального распределения (RDF) центров масс молекул C_{60} . Функции усреднялись по разным временным интервалам: $t \in [0, 1] \text{ нс}$, $t \in [5, 6] \text{ нс}$ и $t \in [9, 10] \text{ нс}$.

Эволюция RDF связана с ростом узкого пика в окрестности точки $rn^{1/3} = 0.45$ (9.24 \AA), который характеризует количество связанных молекул. Функция $g(r)$ имеет ярко выраженные максимумы в точках 0.71, 0.82 и 0.94 (14.6 , 16.8 и 19.3 \AA), что указывает на неидеальность ансамбля фуллеренов. В ходе

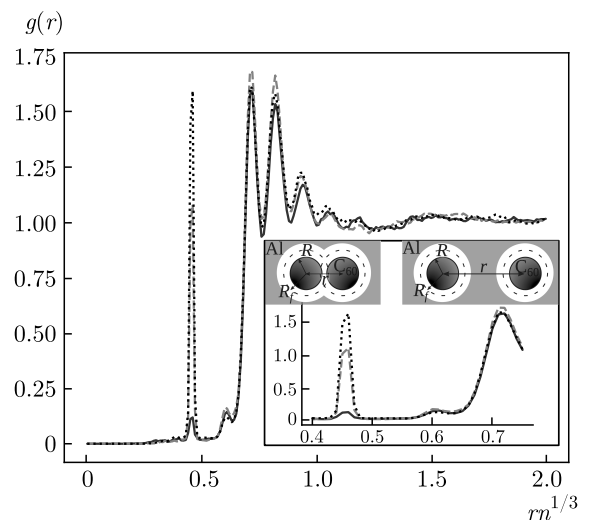


Рис. 8. RDF центров масс фуллеренов, погруженных в расплав алюминия. Сплошная линия соответствует RDF, усредненной на временном интервале $t \in [0, 1] \text{ нс}$, штриховая линия — $t \in [5, 6] \text{ нс}$, пунктирная линия — $t \in [9, 10] \text{ нс}$. Вставка иллюстрирует расположение фуллеренов в расплаве, соответствующее первым двум пикам

моделирования для взаимодействия между атомами углерода был использован только короткодействующий потенциал: радиус обрезки потенциала Терсоффа [35] равен 2.1 \AA . В случае, если расстояние между центрами масс больше 9.5 \AA , потенциал Терсоффа не вносит вклада в межмолекулярное взаимодействие. Можно предположить, что взаимодействие фуллеренов на больших расстояниях связано с

упругой деформацией расплава алюминия под действием капиллярных сил.

Подчеркнем, что в настоящей работе не учитывалось имеющее место перераспределение заряда при образовании полярных ковалентных связей Al–C, и фуллерены считались электрически нейтральными. Мы предполагаем, что учет кулоновского отталкивания между фуллеренами приведет к замедлению процесса коагуляции, поэтому рассчитанное в настоящей работе значение константы скорости можно считать оценкой сверху. Исследование влияния кулоновских поправок к потенциалу межмолекулярного взаимодействия на скорость коагуляции фуллеренов в расплаве выходит за рамки настоящей работы.

Изменение параметров состояния в результате релаксации системы при образовании кластеров связанных фуллеренов несущественно. Разница между значениями температуры и давления, рассчитанными и усредненными за первую и десятую наносекунды, составляет 3 К и 300 бар, а среднеквадратические отклонения составляют 0.85 К и 80 бар. Таким образом, изменение параметров состояния во время релаксации по порядку величины совпадает со статистической ошибкой.

Расчет давления Лапласа, действующего на фуллерены со стороны расплава алюминия, дает значение $p = 1.49$ ГПа. Эта величина медленно изменяется при коагуляции фуллеренов: изменение за 10 нс в ходе моделирования не превысило 0.5%. Положительное значение p указывает на слабую смачиваемость фуллеренов расплавом. Поверхностное натяжение, рассчитанное по формуле (6), составляет $\gamma = 0.39$ Дж/м². Согласно [55], коэффициент поверхностного натяжения алюминия, рассчитанный с тем же потенциалом при 1000 К, составляет примерно 0.71 Дж/м², т.е. больше на 0.32 Дж/м², а для межфазной границы между расплавом алюминия и графитовой подложкой — 0.18 Дж/м², т.е. меньше на 0.21 Дж/м². Поскольку притяжение между атомами углерода и алюминия в случае фуллеренов намного сильнее, чем для графита, несколько неожиданно, что свободная энергия единицы поверхности Al/C₆₀ оказывается выше. По-видимому, данный эффект связан со сферической геометрией фуллерена и меньшим количеством участвующих во взаимодействии атомов.

Для определения КТР фуллеренов анализировался ансамбль из 1000 невзаимодействующих молекул. Расчетная зависимость объема фуллерена от температуры близка к линейной (см. рис. 9).

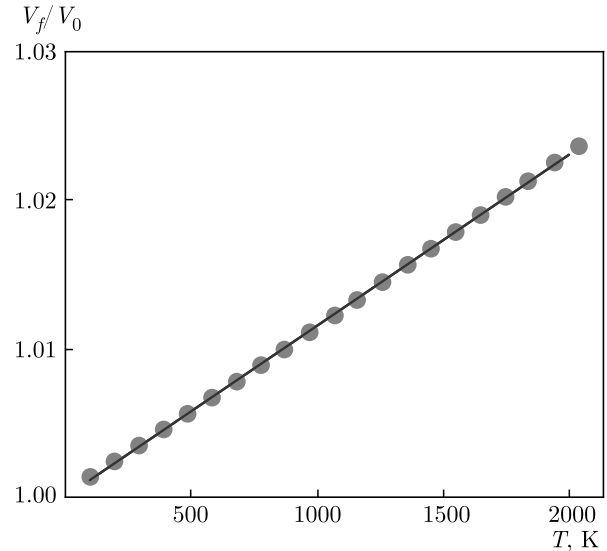


Рис. 9. Температурная зависимость объема фуллерена. Кружками обозначены результаты МД-моделирования, сплошной линией — аппроксимация $V_f/V_0 = \beta T + 1$. $V_0 = 589.79 \text{ \AA}^3$ — объем фуллерена при 0 К, рассчитанный путем экстраполяции результатов вычислений, β — КТР

Рассчитанный по формуле (7) с использованием линейной аппроксимации результатов МД КТР составил $\beta = 1.15 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$. Представленные результаты отличаются от данных [56], где авторы получили нелинейную зависимость $V(T)$ в диапазоне температур от 0 до 400 К, а КТР принимал значения от $-1 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ до $2.0 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$. Отметим, что авторами [56] получена сильная зависимость $\beta(T)$ при низких температурах. При повышении температуры выше 300 К КТР медленно возрастает, асимптотически приближаясь к некоторому постоянному значению $\beta \approx 2.0 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$. Значение КТР, рассчитанное в настоящей статье, заметно меньше, чем рассчитанное в [56], что иллюстрирует уже обсуждавшийся ранее факт сильной зависимости параметров β , γ и K от метода расчета радиуса фуллерена. Напомним, что в настоящей работе использован радиус контактной поверхности $R_f = R + 2^{-5/6}\sigma$, а в [56] авторы использовали среднее расстояние от атомов до центра масс фуллерена R . Пересчет КТР с использованием R дает значение $\beta = 1.63 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, что неплохо согласуется с данными [56] при температурах выше 250 К.

Среди возможных причин расхождения результатов при более низких температурах можно выделить использование потенциала Терсоффа для описания взаимодействия атомов углерода. Согласно результатам [56], где расчет сил и энергии выпол-

нялся в рамках DFT, потенциал Терсоффа неудовлетворительно описывает температурную зависимость объема углеродных наночастиц при низких температурах.

Под действием давления Лапласа $p = 1.49$ ГПа фуллерены, погруженные в алюминий, уменьшают свой объем. Изначально при 1000 К радиус фуллера R_f составлял 5.223 \AA ($R = 3.705 \text{ \AA}$), а после погружения в расплав $R_f = 5.207 \text{ \AA}$ ($R = 3.689 \text{ \AA}$). Расчет по формуле (8) дает значение объемного модуля $K = 162$ ГПа, которое отличается от результатов DFT-вычислений [43, 57] (868 ГПа и 874 ГПа соответственно). Кроме того, наблюдается существенное расхождение результатов с данными работы [58], где с использованием различных эмпирических потенциалов для углерода были получены значения в диапазоне от 370 ГПа до 694 ГПа. Указанные расхождения лишь отчасти можно объяснить выбранным в настоящей работе способом вычисления объема фуллера. Использование в расчетах по формулам (5) и (8) в качестве радиуса фуллера среднего расстояния от центра масс до ядер атомов дает значение объемного модуля $K_T = 324$ ГПа. Это значение намного меньше величины 674 ГПа, полученной с использованием потенциала Терсоффа в работе [58]. Расхождение объясняется тем фактом, что в представленном исследовании использовалась оригинальная параметризация потенциала Терсоффа, предложенная в работах [35, 36], в то время как авторы [58] модифицировали параметры потенциала с целью лучшего описания доступных экспериментальных данных. Несколько лучше рассчитанная в настоящей работе величина $K_T = 324$ ГПа согласуется со значением 370 ГПа из работы [58], полученным с использованием потенциала [59]. Заметим, что в нашей работе объемный модуль был вычислен при 1000 К, в то время как в [58] расчеты выполнялись при нулевой температуре. Предполагая монотонное убывание величин упругих модулей с ростом температуры, мы считаем указанное соответствие разумным. Причины же расхождений полученных результатов с данными DFT-моделирования могут быть связаны как с приближенным описанием межатомных взаимодействий при использовании потенциала [35], так и с приближенным учетом корреляции электронов в DFT.

4. ВЫВОДЫ

Исследовано взаимодействие поверхностей алюминия в жидком и твердом состояниях с фуллерена-

ми C_{60} . С использованием DFT рассчитана энергия связи фуллеренов с подложкой Al(111). Определены параметры потенциала Леннарда-Джонса для пар атомов Al–C. Предложена аналитическая модель десорбции фуллеренов с подложки. Все использованные в модели эмпирические параметры были взяты из расчетов *ab initio*. Модель обеспечивает хорошее согласие с полученными в настоящей работе результатами расчетов методом МД и известными из литературы экспериментальными данными.

Потенциал (1) был применен для исследования капиллярных явлений на границах между расплавом алюминия и фуллеренами. Рассчитанное при температуре 1000 К значение давления Лапласа, действующего на фуллерены, составило 1.49 ГПа, а коэффициент поверхностного натяжения $\gamma = 0.39$ Дж/м². Это значение больше полученного нами ранее значения коэффициента поверхностного натяжения межфазной границы между алюминием и графитом [55].

Поскольку расплав алюминия слабо смачивает поверхность фуллера, молекулы, распределенные в расплаве, склонны к образованию связанных кластеров. В настоящей работе коагуляция наблюдалась в ходе прямого МД-моделирования, проводимого на временном интервале 10 нс. Характерное время процесса коагуляции на указанном временном интервале составляет $\tau_{1/2} \approx 18.0$ нс. Это намного больше времени релаксации диффузионного распределения фуллеренов по объему, $t_D \approx 0.29$ нс. Следовательно, можно разделить «быстрый» процесс диффузионного распределения и «медленный» процесс коагуляции для приближенного анализа метастабильной системы с использованием методов равновесной статистической физики.

RDF центров масс фуллеренов имеет ярко выраженные максимумы и минимумы, что указывает на сильное взаимодействие между молекулами. Взаимодействие носит капиллярный характер и осуществляется в результате перекрывания полей упругих напряжений в расплаве алюминия.

Анализ кинетики коагуляции подтверждает наличие сильного капиллярного взаимодействия между фуллеренами. Применение модели Смолуховского ведет к завышению константы скорости коагуляции примерно на два порядка величины по сравнению с рассчитанной при моделировании методом МД. Следовательно, процесс коагуляции имеет активационный барьер, возникновение которого можно объяснить наличием дальнего действующего потенциала межмолекулярного взаимодействия.

Рассчитаны значения КТР и объемного модуля фуллеренов. В интервале температур от 100 до 2000 К полученное значение КТР постоянно и равно $1.15 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Этот результат расходится с данными [56], где отмечена сильная зависимость $\beta(T)$ при $T \leq 300 \text{ K}$, а при $T \geq 300 \text{ K}$ — медленное изменение значения β от $1.8 \cdot 10^{-5}$ до $2.0 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Расхождения, полученные при $100 \leq T \leq 300 \text{ K}$, связаны с использованием в настоящей работе потенциала Терсоффа, который не воспроизводит зависимость $\beta(T)$ при низких температурах. Причиной расхождения при $T \geq 300 \text{ K}$ является выбор метода расчета объема фуллерена. В настоящей работе объем вычислялся с использованием радиуса контактной поверхности R_f , учитывая конечные значения атомных размеров, в то время как в [56] было использовано среднее расстояние R от центра масс фуллерена до атомов углерода. Пересчет КТР с использованием R в качестве радиуса фуллерена дает значение $\beta = 1.63 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, которое согласуется с данными из [56].

Вычисленное значение объемного модуля фуллерена $K_T = 162 \text{ ГПа}$. Это значение заметно отличается от имеющихся в литературе данных [43, 57, 58, 60], что лишь отчасти объясняется зависимостью объемного модуля от выбора способа расчета объема наночастицы. Пересчет с использованием в качестве радиуса фуллерена среднего расстояния от атомов углерода до центра масс молекулы дает величину 324 ГПа. Анализ литературных данных [58] свидетельствует также о чувствительности результатов вычислений упругих модулей к выбору модели взаимодействия для атомов углерода.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение с ОИВТ РАН № 075-15-2020-785).

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Chak, H. Chattopadhyay, and T. L. Dora, *J. Manuf. Proces.* **56**, 1059 (2020).
2. Y. Hu, O. A. Shenderova, Z. Hu et al., *Soft Matter* **3**, 1099 (2007).
3. S. R. Bakshi, D. Lahiri, and A. Agarwal, *Int. Mater. Rev.* **55**, 41 (2010).
4. H. G. P. Kumar and M. A. Xavier, *Proc. Eng.* **97**, 1033 (2014).
5. F. A. Khalid, O. Beffort, U. E. Klotz et al., *Acta Mater.* **51**, 4575 (2003).
6. A. I. Korobov, A. I. Kokshaiskii, V. M. Prokhorov et al., *Phys. Solid State* **58**, 2472 (2016).
7. J. Shin, K. Choi, S. Shiko et al., *Composites Part B: Eng.* **77**, 194 (2015).
8. A. J. Maxwell, P. A. Brühwiler, S. Andersson et al., *Phys. Rev. B* **52**, R5546 (1995).
9. A. J. Maxwell, P. A. Brühwiler, D. Arvanitis et al., *Phys. Rev. B* **57**, 7312 (1998).
10. M. K.-J. Johansson, A. J. Maxwell, S. M. Gray et al., *Phys. Rev. B* **54**, 13472 (1996).
11. M. K.-J. Johansson, A. J. Maxwell, S. M. Gray et al., *Surface Sci.* **397**, 314 (1998).
12. R. Fasel, P. Aebi, R. G. Agostino et al., *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4733 (1996).
13. A. V. Hamza, J. Dykes, W. D. Mosley et al., *Surface Sci.* **318**, 368 (1994).
14. M. Stengel, A. De Vita, and A. Baldereschi, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 166101 (2003).
15. X. Q. Shi, M. A. Van Hove, and R. Q. Zhang, *Phys. Rev. B* **85**, 075421 (2012).
16. D. A. King, *Surface Sci.* **47**, 384 (1975).
17. E. I. Altman and R. J. Colton, *Surface Sci.* **295**, 13 (1993).
18. H.-I. Li, K. Pussi, K. J. Hanna et al., *Phys. Rev. Lett.* **103**, 056101 (2009).
19. S. Modesti, J. K. Gimzewski, and R. R. Schlittler, *Surface Sci.* **331**, 1129 (1995).
20. C. J. Villagomez, I. L. Garzon, and L. O. Paz-Borbón, *Comput. Mater. Sci.* **171**, 109208 (2020).
21. J. Hutter, M. Iannuzzi, F. Schiffmann et al., *Wiley Interdisciplinary Reviews: Comput. Molecular Sci.* **4**, 15 (2014).
22. J. VandeVondele, M. Krack, F. Mohamed et al., *Comput. Phys. Commun.* **167**, 103 (2005).
23. G. Lippert, J. Hutter, and M. Parrinello, *Theor. Chem. Accounts* **103**, 124 (1999).
24. M. F. Peintinger, D. V. Oliveira, and T. Bredow, *J. Comput. Chem.* **34**, 451 (2013).
25. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
26. R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol. 1, Interscience Publ. (1963).

27. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
28. J. Schöchlin, K. P. Bohnen, and K. M. Ho, *Surface Sci.* **324**, 113 (1995).
29. P. W. M. Jacobs, Yu. F. Zhukovskii, Yu. Mastrikov et al., *Comput. Model. New Technol.* **6**, 7 (2002).
30. C. Fiolhais, L. M. Almeida, and C. Henriques, *Progr. Surf. Sci.* **74**, 209 (2003).
31. W. R. Tyson and W. A. Miller, *Surface Sci.* **62**, 267 (1977).
32. A. Kiejna, *Phys. Rev. B* **68**, 235405 (2003).
33. <http://lammmps.sandia.gov>.
34. S. Plimpton, *J. Comput. Phys.* **117**, 1 (1995).
35. J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **39**, 5566 (1989).
36. J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2879 (1988).
37. H. W. Sheng, M. J. Kramer, A. Cadien et al., *Phys. Rev. B* **83**, 134118 (2011).
38. H. Heinz, R. A. Vaia, B. L. Farmer et al., *J. Phys. Chem. C* **112**, 17281 (2008).
39. L. S. Smith and L. L. Lee, *J. Chem. Phys.* **71**, 4085 (1979).
40. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Vol. 5, Elsevier Sci. (2013).
41. W. Shinoda, M. Shiga, and M. Mikami, *Phys. Rev. B* **69**, 134103 (2004).
42. A. P. Thompson, S. J. Plimpton, and W. Mattson, *J. Chem. Phys.* **131**, 154107 (2009).
43. A. Khabibrakhmanov and P. Sorokin, *Carbon* **160**, 228 (2020).
44. N. P. Kobelev, R. K. Nikolaev, Ya. M. Soifer et al., *Chem. Phys. Lett.* **276**, 263 (1997).
45. Yu. A. Kvashnina, A. G. Kvashnin, L. A. Chernozatonskii et al., *Carbon* **115**, 546 (2017).
46. C. A. Perottoni and J. A. H. da Jornada, *Phys. Rev. B* **65**, 224208 (2002).
47. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes: their Properties and Applications*, Elsevier (1996).
48. T. Liang, T.-R. Shan, Y.-T. Cheng et al., *Mater. Sci. Eng. R: Reports* **74**, 255 (2013).
49. T. Liang, Y. K. Shin, Y.-T. Cheng et al., *Ann. Rev. Mater. Res.* **43**, 109 (2013).
50. I. A. Evdokimov, R. R. Khayrullin, R. Kh. Bagramov et al., *Russ. J. Non-Ferrous Metals* **62**, 132 (2021).
51. A. V. Aborkin, A. I. Elkin, V. V. Reshetniak et al., *J. Alloys Compounds* **872**, 159593 (2021).
52. L. Botto, E. P. Lewandowski, M. Cavallaro et al., *Soft Matter* **8**, 9957 (2012).
53. M. V. Smoluchowski, *Z. Phys. Chem.* **92**, 129 (1918).
54. B. V. Derjaguin, N. V. Churaev, and V. M. Muller, *Surface Forces*, Springer, Boston, MA (1987).
55. V. V. Reshetniak and A. V. Aborkin, *JETP* **130**, 214 (2020).
56. Y.-K. Kwon, S. Berber, and D. Tománek, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 015901 (2004).
57. R. Peón-Escalante, C. Villanueva, R. Quintal et al., *Comput. Mater. Sci.* **83**, 120 (2014).
58. N. Kaur, S. Gupta, V. K. Jindal, and K. Dharamvir, *Carbon* **48**, 744 (2010).
59. D. W. Brenner, *Phys. Rev. B* **42**, 9458 (1990).
60. R. S. Ruoff and A. L. Ruoff, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1553 (1991).

СЛУЧАЙНЫЕ БЛУЖДЕНИЯ С НЕПРЕРЫВНЫМ ВРЕМЕНЕМ ПРИ КОНЕЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ

*В. П. Шкилев**

*Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко Национальной академии наук Украины
03164, Киев, Украина*

Поступила в редакцию 2 сентября 2021 г.,
после переработки 16 сентября 2021 г.
Принята к публикации 16 сентября 2021 г.

Выведены нелинейные уравнения, обобщающие модель случайных блужданий с непрерывным временем на случай конечных концентраций. Уравнения учитывают два фактора, ответственных за возникновение аномальной диффузии: нелинейность и нарушение локального равновесия. В локально-равновесных условиях они сводятся к нелинейному уравнению Фоккера–Планка, которое может интерпретироваться как транспортное уравнение для фермионов с множественными энергетическими уровнями. Как следствие нелинейных уравнений, получены два линейных немарковских уравнения с функциями памяти, зависящими от концентрации. Одно уравнение описывает диффузию малого отклонения от равновесного состояния, а второе — диффузию меченых частиц в равновесной системе. Показано, что возникновению аномальной диффузии благоприятствуют низкие концентрации.

DOI: 10.31857/S0044451022010096

1. ВВЕДЕНИЕ

Модель случайных блужданий с непрерывным временем (СБНВ), разработанная Монтроллом и Вейссом [1], является обобщением обычных случайных блужданий и предназначена для описания аномальной диффузии. На практике она впервые была использована для описания дисперсионного переноса заряда в неупорядоченных полупроводниках [2–4]. В дальнейшем эта модель успешно применялась к описанию различных процессов в самых разнообразных областях от физики до финансов [5–7]. В настоящее время модель СБНВ является одним из наиболее популярных и часто используемых средств описания аномальных транспортных процессов [8–10].

В оригинальной модели СБНВ предполагается, что блуждающие частицы не взаимодействуют друг с другом. Но на практике часто встречаются процессы, которые протекают при конечных концентрациях, когда межчастичными взаимодействиями пренебрегать нельзя. Проблема включения нелинейных эффектов, обусловленных взаимодействиями

частиц, в уравнения, описывающие аномальные транспортные процессы, рассматривалась в работах [11–14]. Однако для модели СБНВ правильные уравнения до настоящего времени найдены не были.

Физическая интерпретация модели СБНВ может быть разной. Чаще всего ее рассматривают как приближение среднего поля к модели случайных ловушек. В такой интерпретации эта модель адекватно представляет многие процессы как в физике, так и в других областях. Например, недавно авторы работы [15] установили, что аномальная диффузия воды на поверхности протеина обусловлена наличием на этой поверхности ловушек с разными временами задержки.

Приближение среднего поля к модели случайных ловушек может быть сформулировано как в виде немарковской модели СБНВ, так и в виде марковской системы дифференциальных уравнений с частными производными [16–19]. В данной работе именно марковские уравнения берутся в качестве исходных при обобщении модели СБНВ на нелинейные процессы. Включение нелинейных эффектов в эти уравнения выполняется проще, чем непосредственно в модель СБНВ.

Рассматриваемые в данной работе уравнения являются частным случаем более общих уравнений, ранее полученных в работах [16–19]. Из множе-

* E-mail: shkilev@ukr.net

ства факторов, учитываемых общими уравнениями, здесь принимаются во внимание только короткодействующие силы отталкивания, не позволяющие двум частицам одновременно находиться в одной ловушке. Этот тип межчастичных взаимодействий (именуемый эффектом исключения) во многих случаях является наиболее существенным. Он обычно учитывается при моделировании переноса заряда в неупорядоченных полупроводниках [20]. Эффектом исключения авторы работы [15] объяснили резкий переход от аномальной диффузии воды на поверхности протеина к нормальной.

Используемый в данной работе вывод нелинейных уравнений отличается от предложенного в [16–19] тем, что выводимые уравнения рассматриваются как обобщение модели СБНВ, а не как результат непосредственного применения приближения среднего поля к модели случайных ловушек. Конкретно это отличие выражается в том, что элементарный физический объем представляется не множеством узлов, а одним узлом. Предполагается, что все ловушки, относящиеся к элементарному физическому объему, сосредоточены в одном узле, и что при разных посещениях этого узла частица может попадать в разные ловушки (так называемый *annealed disorder*). Формально различие двух подходов сводится к тому, что в одном координаты разных ловушек, находящихся в одном элементарном физическом объеме, считаются разными, а в другом — одними и теми же. При переходе к континуальному пределу это различие нивелируется, поэтому окончательные уравнения в обоих подходах получаются одинаковыми.

Статья построена следующим образом. В разд. 2 выводятся нелинейные уравнения для процессов, проходящих в локально-неравновесных условиях. В разд. 3 рассматриваются условия локального равновесия. В этом случае общие уравнения сводятся к нелинейному уравнению Фоккера–Планка. Для этого уравнения доказывается Н-теорема. В качестве Н-функции используется свободная энергия частиц, подчиняющихся статистике Ферми–Дирака. Показывается, что это уравнение способно описывать аномальную диффузию. В разд. 4 из общих нелинейных уравнений выводятся линейные немарковские уравнения для диффузии малого отклонения от равновесного состояния и для диффузии меченых частиц. Рассматриваются частные случаи этих уравнений, соответствующие функции распределения времени ожидания с тяжелым степенным хвостом. Показывается, что проявление аномальной диффузии более выражено при низких concentra-

циях. В разд. 5 обсуждаются полученные результаты.

2. НЕЛИНЕЙНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ЛОКАЛЬНО-НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЙ

Если модель СБНВ интерпретируется как приближение среднего поля к модели случайных ловушек, то функция распределения времени ожидания, являющаяся ее основным параметром, представляется в виде

$$\psi(t) = \sum_{i=1}^N \alpha_i \nu_i \exp(-\nu_i t), \quad (1)$$

где N — число типов ловушек, α_i — доля ловушек i -го типа, $\nu_i = 1/\tau_i$, τ_i — среднее время пребывания частицы в ловушке i -го типа. Такое представление означает, что общая функция распределения есть сумма функций распределения, соответствующих разным случайным событиям. Случайное событие состоит в том, что, прибывая в некоторый узел, частица попадает в ловушку i -го типа. Вероятность этого события равна α_i , а соответствующая этому событию функция распределения есть $\nu_i \exp(-\nu_i t)$. Имея такое представление, можно, кроме обычного немарковского уравнения модели СБНВ, записать также детальные марковские уравнения, позволяющие корректным образом включить в модель межчастичные взаимодействия.

Запишем систему линейных марковских уравнений, эквивалентную немарковской модели СБНВ. Для простоты будем рассматривать случайные блуждания на регулярной одномерной решетке. Уравнение для вероятности нахождения частицы в ловушках i -го типа в узле k , ρ_i^k запишется как

$$\frac{\partial \rho_i^k}{\partial t} = -\nu_i \rho_i^k + \alpha_i F^k. \quad (2)$$

Это уравнение выражает баланс вероятности. Первый член в правой части представляет собой скорость оттока вероятности из ловушек i -го типа, находящихся в узле k , а второй — скорость притока вероятности в эти ловушки из соседних узлов. Суммарная скорость притока в этот узел F^k разделяется между ловушками разных типов в соответствии с их долями α_i . Уравнение для суммарной вероятности

$$\rho^k = \sum_{j=1}^N \rho_j^k \quad (3)$$

запишется как

$$\frac{\partial \rho^k}{\partial t} = - \sum_{j=1}^N \nu_j \rho_j^k + \sum_{j=1}^N \frac{\nu_j}{2} [\rho_j^{k-1} + \rho_j^{k+1}]. \quad (4)$$

Общий отток вероятности из узла k , представленный первым членом в правой части, равен сумме оттоков из всех ловушек, находящихся в этом узле. Общий приток вероятности, представленный вторым членом, равен сумме притоков из узлов $k - 1$ и $k + 1$. Предполагается, что вероятности скачков налево и направо одинаковы и равны $1/2$. N уравнений (2) вместе с соотношением (3) и уравнением (4) составляют замкнутую систему уравнений относительно ρ_i^k , ρ^k и F^k . Нетрудно убедиться, что эта система марковских уравнений эквивалентна немарковскому уравнению модели СБНВ с функцией распределения времени ожидания (1) [21].

Обобщим полученную систему уравнений на случай взаимодействующих частиц, принимая во внимание только эффект исключения. Теперь будем рассматривать величину ρ_i^k не как вероятность, а как концентрацию частиц в элементарном физическом объеме, соответствующем узлу k . Будем учитывать не только диффузию, но и дрейф, обусловленный внешней силой.

В приближении среднего поля учет эффекта исключения заключается в добавлении к каждой скорости перетока множителя равного вероятности того, что целевая ловушка не занята. Этот множитель записывается в виде $(1 - \theta_i^k)$. Здесь θ_i^k — вероятность того, что ловушка i -го типа в узле k занята. Она выражается через концентрацию следующим образом:

$$\theta_i^k = \rho_i^k / \alpha_i \rho_m. \quad (5)$$

В знаменателе здесь стоит концентрация ловушек i -го типа, равная произведению общей концентрации ловушек ρ_m на долю ловушек i -го типа. С учетом сказанного второй член в правой части уравнения (2) преобразуется в

$$\alpha_i (1 - \theta_i^k) F^k. \quad (6)$$

Первый член будет состоять из двух слагаемых, равных потокам из узла k в узлы $k - 1$ и $k + 1$:

$$q(1 - \theta^{k-1}) \nu_i \rho_i^k + (1 - q)(1 - \theta^{k+1}) \nu_i \rho_i^k. \quad (7)$$

Здесь θ^{k-1} — вероятность того, что узел k занят; $\theta^{k-1} = \rho^k / \rho_m$; θ^{k+1} имеет аналогичный смысл. Параметр q ($0 < q < 1$) равен вероятности того, что скачок будет совершен налево. Таким образом, обобщенное уравнение (2) запишется в виде

$$\frac{\partial \rho_i^k}{\partial t} = - [1 - q\theta^{k-1} - (1 - q)\theta^{k+1}] \nu_i \rho_i^k + \alpha_i (1 - \theta_i^k) F^k. \quad (8)$$

В континуальном пределе отсюда получается

$$\partial \rho_i / \partial t = -(1 - \theta) \nu_i \rho_i + \alpha_i (1 - \theta_i) F. \quad (9)$$

Ради большей наглядности здесь у функций $\rho_i(t, x)$, $\theta(t, x)$, $\theta_i(t, x)$, $F(t, x)$ опущены аргументы.

Чтобы записать уравнение для суммарной концентрации частиц, обобщающее уравнение (4), воспользуемся результатом, полученным Каниадакисом в работе [22] (см. также [23]). В этой работе Каниадакис вывел нелинейное уравнение Фоккера – Планка в рамках решеточной модели при довольно общих предположениях относительно скоростей переходов. Он предположил, что скорость перехода из узла k в узел $k \mp 1$ (знак « $-$ » здесь соответствует переходам налево, а знак « $+$ » — переходам направо) имеет вид

$$W_{k, k \mp 1} = \omega^\mp a(\rho^k) b(\rho^{k \mp 1}), \quad (10)$$

где ω^\mp — частотные множители (в данной работе они будут считаться постоянными); $a(\rho^k)$ и $b(\rho^{k \mp 1})$ — положительные функции, зависящие от концентрации соответственно в исходном и целевом узлах. Это предположение после стандартных преобразований приводит к уравнению Фоккера – Планка следующего вида:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D_0 \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{a(\rho) b(\rho)}{k_B T} \frac{\partial U(x)}{\partial x} + b^2(\rho) \frac{\partial}{\partial x} \frac{a(\rho)}{b(\rho)} \right]. \quad (11)$$

Здесь

$$D_0 = \frac{\omega^+ + \omega^-}{2} h^2,$$

h — расстояние между узлами решетки, $U(x)$ — внешний потенциал, k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

В рассматриваемом нами случае общая (просуммированная по всем ловушкам) скорость перехода из узла k в узел $k - 1$ имеет вид

$$W_{k, k-1} = q(1 - \theta^{k-1}) \sum_{j=1}^N \nu_j \rho_j^k. \quad (12)$$

Частоты ν_j обычно представляются в виде

$$\nu_j = \nu_0 \exp \frac{\epsilon_j}{k_B T},$$

где ν_0 — не зависящий от j множитель, ϵ_j — потенциальная энергия частицы в ловушке j -го типа.

Сумму $\sum_{j=1}^N \nu_j \rho_j^k$ можно рассматривать как функцию от суммарной концентрации, поскольку парциальные концентрации ρ_j^k выражаются через нее с помощью уравнений (8) и соотношения (3). Таким образом, если ввести обозначения

$$\omega^- = q\nu_0, \quad a(\rho^k) = \sum_{j=1}^N \kappa_j \rho_j^k,$$

$$b(\rho^{k-1}) = 1 - \theta^{k-1},$$

где $\kappa_j = \exp(\epsilon_j/k_B T)$, то становится очевидным, что скорость перехода (12) имеет требуемый вид (10). То же относится и к скорости перехода из узла k в узел $k + 1$. Следовательно, уравнение, обобщающее (4), будет иметь вид (11) со следующими функциями $a(\rho)$ и $b(\rho)$:

$$a(\rho) = \sum_{j=1}^N \kappa_j \rho_j(x), \tag{13}$$

$$b(\rho) = 1 - \theta(x). \tag{14}$$

Но в данном случае уравнение (11) само по себе не определяет общую концентрацию $\rho(x)$, потому что функция $a(\rho)$ выражена через ρ не явно, а посредством парциальных концентраций $\rho_j(x)$. Это уравнение должно решаться совместно с уравнениями (9) и соотношением

$$\rho = \sum_{j=1}^N \rho_j, \tag{15}$$

которое является континуальным аналогом соотношения (3).

3. НЕЛИНЕЙНОЕ УРАВНЕНИЕ ФОККЕРА – ПЛАНКА

Уравнения (9) и (11), составляющие рассматриваемую здесь нелинейную, локально-неравновесную модель, отличаются друг от друга в двух отношениях. Во-первых, они описывают разные физические процессы. Уравнения (9) описывают процесс установления локального равновесия, а уравнение (11) является уравнением диффузии-дрейфа, оно описывает распространение концентрации по пространству. Во-вторых, правые части этих уравнений состоят из членов разного порядка величины. Уравнения (9) содержат только безградиентные члены, а уравнение (11) — только градиентные, которые малы по сравнению с безградиентными. Это позволяет различать два этапа в развитии диффузионного

процесса. На первом этапе оба процесса идут параллельно, а на втором этапе диффузия идет в условиях установившегося локального равновесия. На этом втором этапе левая часть уравнения (9) пренебрежимо мала по сравнению с двумя членами правой части, поэтому парциальные концентрации выражаются через общую концентрацию и переменную F с помощью соотношений

$$\rho_i = \rho_m \frac{\alpha_i \lambda}{\kappa_i + \lambda}, \tag{16}$$

где λ — активность:

$$\lambda = \frac{F}{\nu_0 \rho_m (1 - \theta)}. \tag{17}$$

Суммирование этих соотношений дает связь между θ и λ :

$$\theta = 1 - \phi(\lambda), \tag{18}$$

где

$$\phi(\lambda) = \sum_{j=1}^N \frac{\alpha_j \kappa_j}{\kappa_j + \lambda}. \tag{19}$$

С использованием соотношений (16)–(19) уравнение (11) преобразуется в нелинейное уравнение Фоккера – Планка

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \rho_m D_0 \frac{\partial}{\partial x} \left[(1 - \theta)^2 \left(\frac{\lambda}{k_B T} \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial \lambda}{\partial x} \right) \right], \tag{20}$$

которое должно решаться совместно с соотношением (18). Отметим, что функция $\phi(\lambda)$, фигурирующая в (18), практически совпадает с преобразованием Лапласа функции распределения времени ожидания (1):

$$\phi(\lambda) = \hat{\psi}(\nu_0 \lambda). \tag{21}$$

Преобразование Лапласа функции времени $\psi(t)$ определяется как

$$\hat{\psi}(s) = \int_0^\infty \exp(-st) \psi(t) dt.$$

Вводя коэффициент диффузии

$$D = D_0 (1 - \theta)^2 \frac{\partial \lambda}{\partial \theta} \tag{22}$$

и подвижность

$$\alpha = D_0 (1 - \theta)^2 \frac{\lambda}{k_B T \theta}, \tag{23}$$

уравнение (20) можно записать в привычной форме:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\alpha \rho \frac{\partial U}{\partial x} + D \frac{\partial \rho}{\partial x} \right]. \quad (24)$$

Выражения для коэффициента диффузии (22) и подвижности (23) являются частными случаями более общих выражений, ранее полученных в [19, 24, 25].

Если имеется только один тип ловушек, т. е. если $N = 1$, то активность явно выражается через θ по формуле

$$\lambda = \frac{\kappa_1 \theta}{1 - \theta}$$

и уравнение (20) сводится к уравнению для фермионов с одним энергетическим уровнем [26]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{(1 - \theta) \rho}{k_B T} \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial \rho}{\partial x} \right]. \quad (25)$$

Если $N > 1$, то уравнение (20) может интерпретироваться как уравнение для фермионов с множественными энергетическими уровнями. Действительно, из этого уравнения следует, что в состоянии равновесия при наличии внешнего потенциала активность изменяется вдоль x по закону

$$\lambda(x) = \exp \left(- \frac{U(x) + \text{const}}{k_B T} \right). \quad (26)$$

Подстановка этого выражения в (16) показывает, что вероятность заполнения i -го энергетического уровня имеет вид распределения Ферми – Дирака:

$$\theta_i(x) = \left\{ 1 + \exp \left(\frac{\epsilon_i + U(x) + \text{const}}{k_B T} \right) \right\}^{-1}. \quad (27)$$

Это распределение является распределением не только по энергетическим уровням, но и по пространственной координате. Покажем, что оно доставляет минимум функционалу свободной энергии частиц, подчиняющихся статистике Ферми – Дирака.

Как известно, энтропия фермионов записывается как [27]

$$S = -k_B \rho_m \int_{-\infty}^{+\infty} dx \times \sum_{i=1}^N \alpha_i [\theta_i \ln(\theta_i) + (1 - \theta_i) \ln(1 - \theta_i)], \quad (28)$$

а внутренняя энергия как

$$E = \rho_m \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left[U \theta + \sum_{i=1}^N \alpha_i \epsilon_i \theta_i \right]. \quad (29)$$

Следовательно, производная по времени от свободной энергии ($F = E - TS$) запишется как

$$\frac{dF}{dt} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left[U \frac{\partial \rho}{\partial t} + k_B T \sum_{i=1}^N \frac{\partial \rho_i}{\partial t} \ln \left(\frac{\kappa_i \theta_i}{1 - \theta_i} \right) \right]. \quad (30)$$

(Здесь учтено, что $\epsilon_i = k_B T \ln(\kappa_i)$.) Поскольку выражение $\kappa_i \theta_i / (1 - \theta_i)$ равно λ , формулу (30) можно переписать как

$$\frac{dF}{dt} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\partial \rho}{\partial t} [U + k_B T \ln \lambda]. \quad (31)$$

Подставляя сюда $\partial \rho / \partial t$ из уравнения (20) и интегрируя по частям, находим, что при соответствующих условиях на бесконечности (или на границах) производная dF/dt будет отрицательной, если производная $\partial \rho / \partial t$ не равна нулю. Это означает, что стационарное состояние (состояние, в котором производная $\partial \rho / \partial t$ равна нулю) доставляет минимум функционалу свободной энергии.

Параметром уравнения (20) является (помимо констант ρ_m и D_0) функция $\phi(\lambda)$, которая практически совпадает с преобразованием Лапласа функции распределения времени ожидания (1). От вида этой функции будет зависеть конкретный вид нелинейного уравнения Фоккера – Планка. Приведем один пример, показывающий, что при некоторых функциях это уравнение может описывать аномальную диффузию. Возьмем такую функцию распределения времени ожидания, которая используется в модели СБНВ при выводе уравнения с дробной производной:

$$\hat{\psi}(s) = \frac{1}{1 + (s/\nu_0)^n}, \quad 0 < n < 1. \quad (32)$$

Этой функции соответствует уравнение Фоккера – Планка (24) с коэффициентом диффузии

$$D = \frac{D_0}{n} \theta^{1/n-1} (1 - \theta)^{1-1/n} \quad (33)$$

и подвижностью

$$\alpha = \frac{D_0}{k_B T} \theta^{1/n-1} (1 - \theta)^{2-1/n}. \quad (34)$$

При малых заполнениях ловушек ($\theta \ll 1$) коэффициент диффузии и подвижность будут зависеть от концентрации по степенному закону: $D, \alpha \propto \rho^{1/n-1}$. Как известно, в отсутствие внешней силы диффузионное уравнение с коэффициентом диффузии такого вида описывает аномальную диффузию [28].

4. ЛИНЕЙНЫЕ УРАВНЕНИЯ

В данном разделе из общей системы уравнений, полученной во втором разделе, выводятся два линейных немарковских уравнения. Одно из них описывает диффузию малого отклонения от равновесного состояния. Оно может использоваться при моделировании эксперимента, в котором измеряется диффузионный импеданс. Второе уравнение описывает диффузию меченых частиц в равновесной системе. Его можно использовать для моделирования эксперимента по восстановлению флуоресценции после обесцвечивания. Анализ этих уравнений показывает, что если среда проявляет аномальные диффузионные свойства, то это будет более ярко выражаться при малых концентрациях, чем при больших.

4.1. Диффузия малого возмущения

Рассмотрим состояние равновесия в отсутствие внешней силы. Оно описывается уравнениями (9), (15), а также уравнением (11) с функциями $a(\rho)$ и $b(\rho)$, задаваемыми соотношениями (13) и (14). В отсутствие внешней силы последнее уравнение может быть приведено к виду

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{h^2}{2}(1-\theta) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \sum_{j=1}^N \nu_j \rho_j + \frac{h^2}{2} \sum_{j=1}^N \nu_j \rho_j \frac{\partial^2}{\partial x^2} \theta. \quad (35)$$

(В предыдущих разделах было удобнее вместо частот ν_j оперировать безразмерными параметрами κ_j , поэтому множитель ν_0 был объединен с $h^2/2$ в их произведение D_0 . В данном разделе удобнее оперировать частотами.) Из этих уравнений следует, что

1) равновесное состояние однозначно определяется заданием суммарной концентрации $\bar{\rho}$ (равновесную величину будем обозначать соответствующим символом с чертой над ним);

2) активность $\bar{\lambda}$ выражается через $\bar{\rho}$ с помощью соотношения, аналогичного соотношению (18):

$$\bar{\rho} = \rho_m \left[1 - \hat{\psi}(\sigma) \right], \quad (36)$$

где $\sigma = \nu_0 \bar{\lambda}$;

3) парциальные концентрации $\bar{\rho}_i$ выражаются через $\bar{\lambda}$ с помощью соотношений, аналогичных соотношению (16):

$$\bar{\rho}_i = \rho_m \frac{\alpha_i \sigma}{\nu_i + \sigma}. \quad (37)$$

Остальные равновесные характеристики ($\bar{\theta}$, $\bar{\theta}_i$, \bar{F}) обычным образом выражаются через равновесные концентрации и активность.

Если в системе имеются малые отклонения от равновесного состояния, то эволюция этих отклонений должна описываться линейными уравнениями. Чтобы получить эти уравнения, представим каждую величину в виде суммы ее равновесного значения и малого возмущения:

$$\rho(t, x) = \bar{\rho} + \delta\rho(t, x), \quad \rho_i(t, x) = \bar{\rho}_i + \delta\rho_i(t, x)$$

и т.д. Подставляя эти представления в уравнения (35), (9), (15) и пренебрегая произведениями малых возмущений, получим следующую систему уравнений относительно $\delta\rho$, $\delta\rho_i$, δF :

$$\frac{\partial \delta\rho}{\partial t} = \frac{h^2}{2}(1-\bar{\theta}) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \sum_{j=1}^N \nu_j \delta\rho_j + \frac{h^2}{2} \sum_{j=1}^N \nu_j \bar{\rho}_j \frac{\partial^2}{\partial x^2} \delta\theta, \quad (38)$$

$$\frac{\partial \delta\rho_i}{\partial t} = -(1-\bar{\theta})(\nu_i + \sigma) \delta\rho_i + \frac{\alpha_i \nu_i}{\nu_i + \sigma} (\delta F + \sigma \delta\rho), \quad (39)$$

$$\delta\rho = \sum_{j=1}^N \delta\rho_j. \quad (40)$$

Эта система уравнений эквивалентна континуальному пределу модели СБНВ с функцией распределения времени ожидания

$$\psi_1(t) = \sum_{j=1}^N \alpha_j \nu_j \exp[-(1-\bar{\theta})(\nu_j + \sigma)t]. \quad (41)$$

Проще всего в этом можно убедиться, если переписать уравнения (38) и (39) в виде

$$\frac{\partial \delta\rho}{\partial t} = \frac{h^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \sum_{j=1}^N \gamma_j \delta\rho_j, \quad (42)$$

$$\frac{\partial \delta\rho_i}{\partial t} = -\gamma_i \delta\rho_i + \beta_i \delta G. \quad (43)$$

Здесь частоты γ_i , коэффициенты β_i и функция $\delta G(t, x)$ выражаются формулами

$$\gamma_i = (1-\bar{\theta})(\nu_i + \sigma), \quad (44)$$

$$\beta_i = \frac{\alpha_i \nu_i}{(1 - \bar{\theta})(\nu_i + \sigma)}, \quad (45)$$

$$\delta G(t, x) = (1 - \bar{\theta}) [\delta F(t, x) + \sigma \delta \rho(t, x)]. \quad (46)$$

Как известно, система уравнений (42), (43), (40) эквивалентна континуальному пределу модели СБНВ с функцией распределения времени ожидания равной [21]

$$\sum_{j=1}^N \beta_j \gamma_j \exp[-\gamma_j t].$$

Нетрудно видеть, что это выражение совпадает с (41).

Изображение Лапласа функции памяти, фигурирующей в модели СБНВ (обозначим ее через $\hat{\Phi}_1(s)$), выражается через изображение Лапласа функции распределения времени ожидания $\hat{\psi}_1(s)$ следующим образом:

$$\hat{\Phi}_1(s) = \frac{s \hat{\psi}_1(s)}{1 - \hat{\psi}_1(s)}. \quad (47)$$

Записывая $\hat{\psi}_1(s)$, соответствующую функции (41), как

$$\hat{\psi}_1(s) = \frac{1}{\hat{\psi}(\sigma)} \hat{\psi}(\sigma + g), \quad (48)$$

приведем $\hat{\Phi}_1(s)$ к более удобному для анализа виду:

$$\hat{\Phi}_1(s) = \frac{g \hat{\psi}(\sigma) \hat{\psi}(\sigma + g)}{\hat{\psi}(\sigma) - \hat{\psi}(\sigma + g)}. \quad (49)$$

Здесь $g = s/\hat{\psi}(\sigma)$, $\hat{\psi}(s)$ — изображение Лапласа функции распределения времени ожидания (1).

Покажем, что функция памяти (49) дает значение локально-равновесного коэффициента диффузии, совпадающее с (22). В рассматриваемой модели локальное равновесие устанавливается в пределе больших времен. Соответствующий этому пределу коэффициент диффузии равен произведению квадрата длины скачка ($h^2/2$) на предельное значение средней частоты скачков ($\lim_{s \rightarrow 0} \hat{\Phi}_1(s)$):

$$D = \frac{h^2}{2} \frac{\hat{\psi}^2(\sigma)}{-d\hat{\psi}(\sigma)/d\sigma}. \quad (50)$$

Используя соотношения $\hat{\psi}(\sigma) = 1 - \bar{\theta}$ и $\sigma = \nu_0 \bar{\lambda}$, находим, что (50) совпадает с (22).

Если в качестве функции распределения времени ожидания $\hat{\psi}(s)$ взять функцию (32), которая традиционно используется при моделировании аномальной диффузии, то функция памяти (49) принимает вид

$$\hat{\Phi}_1(s) = K_1 \frac{s}{(r + s)^n - r^n}, \quad (51)$$

где

$$K_1 = \frac{\nu_0^n}{(1 - \bar{\theta})^{1-n}}, \quad r = \frac{\nu_0^n \bar{\theta}^{1/n}}{(1 - \bar{\theta})^{1/n-1}}.$$

Такая функция памяти ранее использовалась для описания переходной субдиффузии в работах [29–31] в рамках феноменологического подхода. Отличие рассматриваемой здесь модели состоит в том, что параметры K_1 и r выражены как функции концентрации.

Из формулы (51) следует, что параметр $1/r$ является характерным масштабом времени, разделяющим два этапа в развитии диффузионного процесса. Первый этап соответствует малым временам ($0 < t \ll 1/r$) и большим частотам ($s \gg r$), а второй — большим временам ($t \gg 1/r$) и малым частотам ($0 < s \ll r$). На первом этапе диффузия имеет аномальный характер, а на втором — нормальный. Продолжительность первого этапа увеличивается с увеличением параметра $1/r$. Учитывая, что параметр $1/r$ увеличивается с уменьшением концентрации, можем сделать вывод, что аномальная диффузия будет выражена тем сильнее, чем меньше будет концентрация.

4.2. Диффузия меченых частиц

Пусть в равновесной системе присутствуют два сорта частиц, имеющих одинаковые диффузионные свойства, но различающихся каким-либо признаком, например, способностью флуоресцировать. Если частицы одного сорта (назовем их мечеными) распределены в пространстве неравномерно, то с течением времени их концентрация будет выравниваться. Уравнения, описывающие процесс выравнивания, в рассматриваемой модели конструируются аналогично тому, как это делается в модели многократного захвата [32]. Они будут состоять из уравнений (35), (9), (15), в которых под $\rho(t, x)$ и $\rho_i(t, x)$ нужно понимать концентрации меченых частиц, а под $\theta(t, x)$ и $\theta_i(t, x)$ — степени заполнения, найденные с учетом как меченых, так и немеченых частиц. Поскольку рассматривается равновесное состояние, степени заполнения будут равны их равновесным значениям $\bar{\theta}$, $\bar{\theta}_i$ и, следовательно, уравнения (35), (9), (15) могут быть записаны как

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{h^2}{2} (1 - \bar{\theta}) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \sum_{j=1}^N \nu_j \rho_j, \quad (52)$$

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -(1 - \bar{\theta}) \nu_i \rho_i + \frac{\alpha_i \nu_i}{\nu_i + \sigma} F, \quad (53)$$

$$\rho = \sum_{j=1}^N \rho_j. \quad (54)$$

Уравнения (52) и (53) имеют вид уравнений (42) и (43), в которых частоты γ_i , коэффициенты β_i и функция $\delta G(t, x)$ задаются формулами

$$\gamma_i = (1 - \bar{\theta})\nu_i, \quad (55)$$

$$\beta_i = \frac{\alpha_i \nu_i}{(1 - \bar{\theta})(\nu_i + \sigma)}, \quad (56)$$

$$\delta G(t, x) = (1 - \bar{\theta})F(t, x). \quad (57)$$

Следовательно, система уравнений (52)–(54) эквивалентна континуальному пределу модели СБНВ с функцией распределения времени ожидания

$$\psi_2(t) = \sum_{j=1}^N \frac{\alpha_j \nu_j^2}{\nu_j + \sigma} \exp[-(1 - \bar{\theta})\nu_j t]. \quad (58)$$

Следует отметить, что аналогичное выражение было получено в работе [15]. Отличие выражения, полученного в [15], от (58) состоит в том, что авторы работы [15] записали свое выражение не в терминах частот ν_j , а в терминах времен пребывания $\tau_j = 1/\nu_j$, причем они взяли не дискретное распределение этих величин, а непрерывное. Но по существу их подход дает тот же самый результат, что и подход, используемый в данной работе.

Для удобства дальнейшего анализа выразим изображение Лапласа функции $\psi_2(t)$ через изображение Лапласа функции $\psi(t)$:

$$\hat{\psi}_2(s) = \frac{g\hat{\psi}(g) - \sigma\hat{\psi}(\sigma)}{\hat{\psi}(\sigma)(g - \sigma)}. \quad (59)$$

Соответствующая функция памяти $\hat{\Phi}_2(s) = s\hat{\psi}_2(s)/(1 - \hat{\psi}_2(s))$ запишется как

$$\hat{\Phi}_2(s) = \hat{\psi}(\sigma) \frac{g\hat{\psi}(g) - \sigma\hat{\psi}(\sigma)}{\hat{\psi}(\sigma) - \hat{\psi}(g)}. \quad (60)$$

Эта функция памяти дает следующее выражение для локально-равновесного коэффициента диффузии $D_J = (h^2/2) \lim_{s \rightarrow 0} \hat{\Phi}_2(s)$:

$$D_J = \frac{h^2}{2} \frac{\sigma\hat{\psi}^2(\sigma)}{1 - \hat{\psi}(\sigma)} = D_0(1 - \theta)^2 \frac{\lambda}{\theta}. \quad (61)$$

Из формулы (23) следует, что этот коэффициент диффузии связан с подвижностью соотношением Эйнштейна

$$\alpha = D_J/k_B T. \quad (62)$$

В литературе его обычно называют прыжковым коэффициентом диффузии (jump diffusion coefficient) [20], либо коэффициентом диффузии центра масс (centre of mass diffusion coefficient) [33]. От химического коэффициента диффузии D он отличается множителем $(\theta/\lambda) \partial\lambda/\partial\theta$, который именуется термодинамическим фактором (обычно этот множитель выражают не через активность, а через химический потенциал) [20, 33].

Если в качестве функции распределения времени ожидания $\hat{\psi}(s)$ взять функцию (32), то функция памяти (60) оказывается сложной. Чтобы получить простое выражение, используем стандартный прием: рассмотрим эту функцию при малых s . Представим $\hat{\psi}(g)$ в виде

$$\hat{\psi}(g) = 1 - \left(\frac{g}{\nu_0}\right)^n,$$

подставим это в (60) и выделим два главных члена по s . В результате получим

$$\hat{\Phi}_2(s) = K_2 [1 + (s/r)^n], \quad (63)$$

где

$$K_2 = \nu_0(1 - \bar{\theta})^{2-1/n} \bar{\theta}^{1/n-1}, \quad r = \frac{\nu_0^n \bar{\theta}^{1/n}}{(1 - \bar{\theta})^{1/n-1}}.$$

Такая двучленная функция памяти подробно анализировалась в работе [34].

Из формулы (63) следует, что так же, как и в предыдущем подразделе, диффузия будет аномальной при $t \ll 1/r$ и нормальной при $t \gg 1/r$. Поскольку параметр $1/r$ увеличивается с уменьшением концентрации, можем, как и в предыдущем подразделе, сделать вывод, что аномальная диффузия будет выражена тем сильнее, чем меньше будет концентрация.

5. ОБСУЖДЕНИЕ

5.1. Нелинейные немарковские уравнения

Покажем, как нелинейные уравнения для локально-неравновесных условий должны интерпретироваться в рамках модели СБНВ. Для этого формально проинтегрируем уравнения (9) и подставим полученный результат в формулу (15), а также в выражение для исходящего потока

$$I = \sum_{j=1}^N \nu_j \rho_j$$

(этот поток с точностью до множителя ν_0 равен функции $a(\rho)$, определяемой формулой (13)). В результате получим

$$\rho(t, x) = \rho_0(x)\Omega(t, x)P(t, x) + \int_0^t dt' \Omega(t - t', x)P(t - t', x)F(t', x), \quad (64)$$

$$I(t, x) = \rho_0(x)\omega(t, x)P(t, x) + \int_0^t dt' \omega(t - t', x)P(t - t', x)F(t', x). \quad (65)$$

Здесь

$$\Omega(t, x) = \sum_{j=1}^N \alpha_j \exp \left[-\nu_j \left(t - \int_0^t dt' \theta(t', x) \right) \right], \quad (66)$$

$$\omega(t, x) = \sum_{j=1}^N \alpha_j \nu_j \times \exp \left[-\nu_j \left(t - \int_0^t dt' \theta(t', x) \right) \right], \quad (67)$$

$$P(t, x) = \exp \left[- \int_0^t dt' \frac{F(t', x)}{\rho_m} \right]. \quad (68)$$

Соотношения (64), (65) являются обычными соотношениями модели СБНВ, дающими выражения концентрации и исходящего потока через падающий поток $F(t, x)$. При их записи мы для простоты предположили, что в начальный момент времени частицы распределены по ловушкам разного типа случайным образом: $\rho_i(0, x) = \alpha_i \rho^0(x)$. Функция $\Omega(t, x)$, фигурирующая в этих соотношениях, есть функция выживания процесса случайных блужданий, а $\omega(t, x)$ — соответствующая функция распределения времени ожидания. Функция $P(t, x)$ должна интерпретироваться как функция выживания, соответствующая мономолекулярной реакции с константой скорости $F(t, x)/\rho_m$ [35–38]. Соотношение (64) показывает, что концентрация в точке x в момент времени t равна сумме двух членов. Первый член равен концентрации в этой точке в начальный момент времени, умноженной на вероятность того, что к моменту t частица не совершит скачка $\Omega(t, x)$ и на вероятность того, что она не будет утрачена в результате реакции $P(t, x)$. Этот член дает вероятность

того, что частица, находящаяся в данной точке в начальный момент, останется в ней до текущего момента. Второй член аналогичен, он дает вероятность того, что частица, прибывшая в данную точку в момент t' , останется в этой точке до момента t . Соотношение (65) отличается от соотношения (64) тем, что вместо функции выживания в нем фигурирует функция распределения времени ожидания. Оно дает величину потока, создаваемого в момент t частицами, которые либо с самого начала находились в данной точке, либо прибыли в эту точку в момент t' и не были утрачены к моменту t в результате реакции. Появление множителя, связанного с реакцией $P(t, x)$ объясняется следующим образом. Вследствие эффекта исключения фактическое число частиц, прибывающее в точку x в момент времени t , равно не $F(t, x)$, а $(1 - \theta)F(t, x)$. Последнее выражение может интерпретироваться так, будто прибывает количество равное $F(t, x)$, но часть частиц тут же теряется в результате мономолекулярной реакции со скоростью $-F(t, x)\rho(t, x)/\rho_m$. Поскольку в действительности частицы не теряются, реакционный член в основном уравнении (11) отсутствует. Вместо этого потеря частиц компенсируется за счет модифицирования функций Ω и ω . Модифицирование заключается в замене аргумента t на

$$t - \int_0^t dt' \theta(t').$$

Как следствие, функции Ω и ω оказываются связанными соотношением

$$\frac{d\Omega}{dt} = -(1 - \theta)\omega,$$

а не соотношением

$$\frac{d\Omega}{dt} = -\omega,$$

которым они были бы связаны в отсутствие эффекта исключения. Такая связь означает, что за время dt функция выживания уменьшается не на ωdt а на $(1 - \theta)\omega dt$. Последнее выражение можно интерпретировать так, будто за время dt частица совершает скачок с вероятностью ωdt , но тут же возвращается в исходную точку с вероятностью $\theta \omega dt$. Именно за счет этого происходит компенсация потери частиц вследствие реакции. Таким образом, с точки зрения модели СБНВ эффект исключения состоит в том, что скачок в занятую ловушку совершается, но одновременно с ним совершается и обратный скачок, возвращающий частицу в исходное положение.

5.2. Концепция обобщенной энтропии

Сравним нелинейное уравнение Фоккера – Планка, полученное в данной работе, с уравнениями, основанными на предположении, что небольшие распределения, наблюдающиеся в сложных системах, должны объясняться посредством введения обобщенных энтропий. Существует обширная литература, посвященная таким уравнениям [22, 23, 26, 39–43].

Будем отталкиваться от установленного в неравновесной термодинамике положения, гласящего, что термодинамической силой, сопряженной с потоком массы, является градиент обобщенного химического потенциала $\bar{\mu} = \mu + U$. Здесь μ – обычный химический потенциал, а U – потенциал внешней силы. Из этого положения следует, что в условиях применимости линейной неравновесной термодинамики уравнение переноса массы должно иметь следующий вид:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\chi \frac{\partial}{\partial x} (\mu + U) \right], \quad (69)$$

где χ – феноменологический коэффициент. Такой вид должны иметь все конкретные нелинейные уравнения Фоккера – Планка. Отличаться друг от друга они могут только выражениями для химического потенциала и коэффициента χ .

Полученное в данной работе уравнение (20) имеет требуемый вид. Это следует из того, что активность и химический потенциал связаны соотношением

$$\lambda = \exp \left[\frac{\mu}{k_B T} \right].$$

Коэффициент χ в этом случае равен

$$\rho_m D_0 (1 - \theta)^2 \frac{\lambda}{k_B T},$$

а химический потенциал выражается через концентрацию неявным образом с помощью соотношения (18).

Уравнения, основанные на концепции обобщенной энтропии, разными авторами записываются в разной форме. Будем придерживаться формы, принятой в работе [26]. В этой работе уравнение записывается как

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D h \frac{\partial \rho}{\partial x} + \kappa g \frac{\partial U}{\partial x} \right]. \quad (70)$$

Здесь D и κ – постоянные коэффициенты, связанные соотношением $D = \kappa T$, T – абсолютная температура, h и g – некоторые функции концентрации.

Легко видеть, что это уравнение будет иметь требуемый вид (69), если функции h и g будут связаны соотношением

$$Th/g = d\mu/d\rho. \quad (71)$$

Однако в подходе, основанном на концепции обобщенной энтропии, эти функции связываются другим соотношением:

$$\frac{h}{g} = -\frac{d^2 s}{d\rho^2}, \quad (72)$$

где s – энтропия (ее пространственная плотность). Сравнивая формулы (71) и (72), мы видим, что в рассматриваемом подходе отождествляются $d\mu/d\rho$ и $-Td^2 s/d\rho^2$. В общем случае эти величины отличаются на вторую производную от внутренней энергии по концентрации, что следует из термодинамических тождеств

$$\mu = \frac{dF}{d\rho} = \frac{dE}{d\rho} - T \frac{dS}{d\rho}.$$

Следовательно, их равенство означает, что вторая производная от внутренней энергии по концентрации равна нулю, т. е. что внутренняя энергия пропорциональна концентрации. Последнее выполняется в том случае, когда все положения частицы внутри элементарного физического объема энергетически эквивалентны. Это означает, что рассматриваемый подход справедлив только по отношению к диффузии в энергетически однородных средах.

Таким образом, подход, основанный на концепции обобщенной энтропии, не учитывает возможную энергетическую неоднородность сложной среды. Он принимает во внимание только ее сложную пространственную структуру. Подход, использованный в данной работе, наоборот, учитывает энергетическую неоднородность среды, но не принимает во внимание ее возможную сложную пространственную структуру. Первый подход учитывает только наличие пространственных ограничений, т. е. барьеров, а второй – только наличие энергетических ловушек. Поскольку реальные неупорядоченные среды часто содержат одновременно как барьеры, так и ловушки, соответствующая модель должна была бы учитывать наличие и тех и других. В случае невзаимодействующих частиц, когда уравнения являются линейными, такая модель существует [44–47]. В нелинейном случае построение подобной модели затрудняется отсутствием конструктивных моделей, описывающих диффузию в средах с барьерами. Подход, основанный на концепции обобщенной энтропии, в этом смысле ничего не дает, поскольку он является чисто феноменологическим.

5.3. Термодинамический фактор

Рассмотрим вопрос об отношении между химическим и прыжковым коэффициентами диффузии. Как видно из их определений (22) и (61), они отличаются множителем $(\theta/\lambda) d\lambda/d\theta$, который принято называть термодинамическим фактором:

$$D = D_J \frac{\theta}{\lambda} \frac{d\lambda}{d\theta}. \quad (73)$$

В рассматриваемой здесь модели термодинамический фактор всегда больше единицы. Это становится очевидным, если раскрыть выражения для θ/λ и $d\lambda/d\theta$:

$$\frac{\theta}{\lambda} = \sum_{i=1}^N \frac{\alpha_i}{\nu_i + \lambda}, \quad (74)$$

$$\frac{d\lambda}{d\theta} = \left[\sum_{i=1}^N \frac{\alpha_i \nu_i}{(\nu_i + \lambda)^2} \right]^{-1}. \quad (75)$$

Из этих выражений следует, что термодинамический фактор равен отношению двух сумм, причем каждый член суммы, стоящей в числителе, больше соответствующего члена суммы, стоящей в знаменателе. Физически неравенство $D > D_J$ объясняется тем, что химический коэффициент диффузии относится к процессам, в которых кроме градиента исходящего потока

$$I = \sum_i \nu_i \rho_i$$

имеется градиент блокирующего фактора $(1 - \theta)$ и оба этих градиента действуют в одном и том же направлении. Это видно из уравнения (35). В то же время прыжковый коэффициент диффузии относится к процессам, в которых имеется только градиент исходящего потока. Это следует из уравнения (52). При одном и том же градиенте исходящего потока (т.е. градиенте диффундирующего вещества) диффузионный поток в первом случае оказывается больше, чем во втором.

Имеется подтверждение правильности полученных здесь формул. В работе [48] рассматривалась диффузия в среде с экспоненциальным распределением энергий ловушек. Известно, что для таких сред изображение Лапласа функции распределения времени ожидания при малых значениях переменной Лапласа s ведет себя как

$$1 - \left(\frac{s}{\nu_0} \right)^n,$$

т.е. так же, как в формуле (32). Путем численного моделирования авторы показали, что при малых концентрациях термодинамический фактор постоянен и равен $1/n$ (в работе [48] показатель степени n обозначен как α). Такое же поведение термодинамического фактора они обнаружили в реальном эксперименте. Полученные в данной работе формулы (33), (34) при малых концентрациях ($\theta \ll 1$) дают такой же результат.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. W. Montroll and G. H. Weiss, *J. Math. Phys.* **6**, 167 (1965).
2. H. Scher and M. Lax, *Phys. Rev. B* **7**, 4491 (1973).
3. H. Scher and M. Lax, *Phys. Rev. B* **7**, 4502 (1973).
4. H. Scher and E. W. Montroll, *Phys. Rev. B* **12**, 2455 (1975).
5. J. P. Bouchaud and A. Georges, *Phys. Rep.* **195**, 127 (1990).
6. R. Metzler and J. Klafter, *J. Phys. A* **37**, R61 (2004).
7. R. Kutner and J. Masoliver, *Eur. Phys. J. B* **90**, 50 (2017).
8. I. M. Sokolov, *Soft Matter* **8**, 9043 (2012).
9. F. Höfling and T. Franosch, *Rep. Prog. Phys.* **76**(4), 046602 (2013).
10. V. Uchaikin and R. Sibatov, *Fractional Kinetics in Solids. Anomalous Transport in Semiconductors, Dielectric and Nanosystems*, World Scientific (2013).
11. M. Bologna, C. Tsallis, and P. Grigolini, *Phys. Rev. E* **62**, 2213 (2000).
12. D. Schertzer, M. Larcheveque, J. Duan, V. V. Yanovsky, and S. Lovejoy, *J. Math. Phys.* **42**, 200 (2001).
13. C. Tsallis and E. K. Lenzi, *Chem. Phys.* **284**, 341 (2002).
14. P. Straka and S. Fedotov, *J. Theor. Biol.* **366**, 71 (2015).
15. P. Tan, Y. Liang, Q. Xu, E. Mamontov, J. Li, X. Xing, and L. Hong, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 248101 (2018).
16. В. П. Шкилев, *Химическая физика* **24**, 85 (2005).
17. В. П. Шкилев, *ЖЭТФ* **132**, 1214 (2007).
18. В. П. Шкилев, *Электрохимия* **44**, 1305 (2008).
19. В. П. Шкилев, *Химическая физика* **27**, 65 (2008).

20. J. Bisquert, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 1 (2008).
21. В. П. Шкилев, ЖЭТФ **128**, 655 (2005).
22. G. Kaniadakis, Phys. A Stat. Mech. Appl. **296**, 405 (2001).
23. G. Kaniadakis and D. T. Hristopoulos, Entropy **20**, 426 (2018).
24. В. П. Жданов, *Элементарные физико-химические процессы на поверхности*, Наука, Сибирское отделение (1988).
25. V. Pereyga, G. Zgrablich, and V. P. Zhdanov, Langmuir **6**, 691 (1990).
26. P. H. Chavanis, Eur. Phys. J. B **62**, 179 (2008).
27. Д. В. Сивухин, *Общий курс физики*. Том 2, Наука, Москва (1990).
28. C. Tsallis and D. J. Bukman, Phys. Rev. E **54**, R2197 (1996).
29. А. И. Саичев, С. Г. Уткин, ЖЭТФ **126**, 502 (2004).
30. J. Gajda and M. Magdziarz, Phys. Rev. E **82**, 011117 (2010).
31. T. Miyaguchi and T. Akimoto, Phys. Rev. E **87**, 032130 (2013).
32. B. L. Sprague, R. L. Pego, D. A. Stavreva, and J. G. McNally, Biophys. J. **86**, 3473 (2004).
33. T. Ala-Nissila, R. Ferrando, and S. C. Ying, Adv. Phys. **51**, 949 (2002).
34. I. Goychuk, Phys. Rev. E **86**, 021113 (2012).
35. M. O. Vlad and J. Ross, Phys. Rev. E **66**, 061908 (2002).
36. A. Yadav and W. Horsthemke, Phys. Rev. E **74**, 066118 (2006).
37. В. П. Шкилев, ЖЭТФ **136**, 984 (2009).
38. S. B. Yuste, E. Abad, and K. Lindenberg, Phys. Rev. E **82**, 061123 (2010).
39. A. Plastino and A. Plastino, Physica A **222**, 347 (1995).
40. T. D. Frank and A. Daffertshofer, Physica A **272**, 497 (1999).
41. V. Schwämmle, F. D. Nobre, and E. M. F. Curado, Phys. Rev. E **76**, 041123 (2007).
42. J. S. Andrade, G. F. T. da Silva, A. A. Moreira, F. D. Nobre, and E. M. F. Curado, Phys. Rev. Lett. **105**, 260601 (2010).
43. M. S. Ribeiro, F. D. Nobre, and C. Tsallis, Phys. Rev. E **89**, 052135 (2014).
44. W. Schirmacher, Sol. State Comm. **39**, 893 (1981).
45. B. Movaghar, M. Grünewald, B. Pohlmann, D. Würtz, and W. Schirmacher, J. Stat. Phys. **30**, 315 (1983).
46. K. Godzik and W. Schirmacher, J. de Phys. (Paris) **42**, 127 (1981).
47. В. П. Шкилев, ЖЭТФ **160**, 107 (2021).
48. J. van de Lagemaat, N. Kopidakis, N. R. Neale, and A. J. Frank, Phys. Rev. B **71**, 035304 (2005).

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ КОГЕРЕНТНОГО МАГНИТОТРАНСПОРТА В НАНОПРОВОЛОКАХ InN В ПРИСУТСТВИИ СКАНИРУЮЩЕГО ЗАТВОРА

А. А. Жуков^{a*}, К. Фольк^{b,c**}, Т. Шеперс^{b,c**}

^a *Институт физики твердого тела Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

^b *Peter Grünberg Institut (PGI-9), Forschungszentrum Jülich
52425, Jülich, Germany*

^c *JARA-Fundamentals of Future Information Technology, Forschungszentrum Jülich
52425, Jülich, Germany*

Поступила в редакцию 29 июня 2021 г.,
после переработки 14 сентября 2021 г.
Принята к публикации 20 сентября 2021 г.

Проведены измерения магнитотранспорта в нанопроволоках InN в присутствии проводящего острия атомно-силового микроскопа при температуре $T = 4.2$ К. В нанопроволоках высокого качества визуализированы потенциальные барьеры на интерфейсах металл–нанопроволока. В нанопроволоке более низкого качества применение техники измерения сопротивления в присутствии сканирующего затвора позволило визуализировать неоднородности образца с пространственным разрешением порядка 200 нм. Подробно исследовано влияние приложенного магнитного поля на результат визуализации потенциальных барьеров. В нанопроволоках InN высокого качества были обнаружены осцилляции магнитосопротивления, исследована устойчивость данных осцилляций по отношению к локальному и нелокальному изменениям концентрации носителей. Исследуется и обсуждается влияние внешнего магнитного поля и концентрации носителей на результат визуализации резонансных рассеивателей.

DOI: 10.31857/S0044451022010102

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие на исследование магнитотранспорта в нанопроволоках InN было обращено достаточно пристальное внимание [1–12]. Данные нанопроволоки вызывают повышенный интерес из-за наличия в них сильного спин-орбитального взаимодействия [2, 3, 5–8], а также по причине необычной формы электронной системы в данных нанопроволоках [13]. Электронная система имеет форму практически пустого цилиндра, при этом максимум концентрации носителей расположен на расстоянии менее 10 нм под поверхностью нанопроволоки [13–19]. Такая геометрия электронной системы приводит к возникновению осцилляций проводимости при прикладывании магнитного по-

ля вдоль нанопроволоки [4, 9]. Эти осцилляции аналогичны обнаруженным ранее в металлических цилиндрических пленках [20] и многостенных углеродных нанотрубках [21]. Кроме того, в данных нанопроволоках подробно исследовались как температурная зависимость длины сбоя фазы [2, 3, 5, 6], так и отклик в магнитотранспорте на приложенное наклонное магнитное поле [3].

Измерение проводимости/сопротивления образца в присутствии проводящего острия атомно-силового микроскопа (АСМ), выступающего в роли сканирующего затвора (scanning gate microscopy, SGM) — весьма эффективная методика для подробного исследования транспорта в системах с низкой размерностью [22–27]. В настоящее время существует только одна работа по экспериментальному исследованию транспорта в нанопроволоках InN при комнатной температуре с применением данной методики [28], а измерения при криогенных температурах отсутствуют.

* E-mail: azhukov@issp.ac.ru

** Ch. Volk, Th. Schäpers

В настоящей работе представлены результаты исследования магнитотранспорта в нанопроволоках InN в присутствии проводящего острия АСМ, выполненные при температуре $T = 4.2$ К. Продемонстрирована корреляция результатов измерения сопротивления нанопроводов с результатами сканирования, выполненного с применением методики АСМ. Визуализированы потенциальные барьеры типа Шоттки на интерфейсах металл–нанопроволока. Подробно исследовано влияние когерентного транспорта на результаты визуализации данных барьеров, проведено сравнение результатов измерений на нанопроволоке InN с аналогичными исследованиями в короткой нанопроволоке InAs. Продемонстрировано наличие осцилляций магнитосопротивления в нанопроволоках InN высокого качества с периодом осцилляций $\Delta B = 0.25$ Тл. Исследована устойчивость данных осцилляций относительно как изменения концентрации носителей всей системы, так и локального изменения концентрации носителей, вызванного наличием проводящего острия АСМ. Представлены критерии идентификации и определения местоположения резонансных рассеивателей в нанопроволоках.

2. ТЕХНИЧЕСКИЕ ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Были исследованы нанопроволоки InN различного диаметра, выращенные с применением плазменной молекулярно-лучевой эпитаксии [29, 30]. Проволоки выращивались на кремниевой подложке (111) при температуре 475°C в атмосфере, насыщенной азотом. Стандартная концентрация носителей составляет $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, данные были получены из экспериментов по фотолюминесценции. Более подробную информацию о технологии роста нанопроволок InN и их характеристиках можно найти в работах [29–31].

Для проведения транспортных измерений нанопроволок в присутствии заряженного острия АСМ на подложке из допированного кремния (100), покрытого оксидом кремния толщиной 100 нм, при помощи электронной литографии и последующего термического напыления золота были изготовлены контактные площадки и маркеры. Далее на подготовленную подложку была помещена капля ацетона со взвесью нанопроволок InN. После этого были изготовлены металлические (Ti/Au) контакты при помощи электронной литографии и термического напыления металлов в вакууме. Диаметр нанопрово-

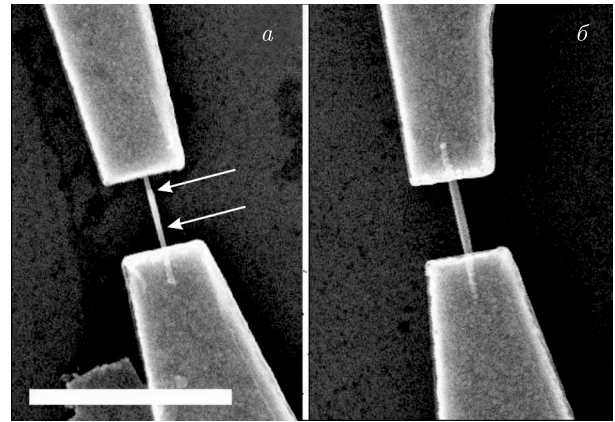


Рис. 1. Изображения образцов I (a) и II (б), полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа. Длина горизонтального прямоугольника на рис. a соответствует 1.5 мкм, а границы области, в которой присутствуют неоднородности, отмечены двумя стрелками. Масштабы рис. a и б совпадают

локи образца I составляет примерно 50 нм, он не постоянен и несколько меняется вдоль нанопроволоки (рис. 1a). Неоднородный участок нанопроволоки, на котором наблюдается вариация ее диаметра, отмечен на рис. 1a двумя стрелками. Некоторое изменение диаметра нанопроволоки в процессе ее роста на кремниевой подложке может происходить из-за включений в нанопроволоку слоя аморфного SiN [32]. Образец II представляет собой две параллельно соединенные нанопроволоки InN. Диаметр каждой нанопроволоки составляет 40 нм. Какое-либо изменение диаметра вдоль нанопроволок не обнаружено. Расстояние между контактами $L = 520$ нм для образца I и $L = 540$ нм для образца II.

Все измерения были проведены при температуре $T = 4.2$ К. Проводящее вольфрамовое острие АСМ использовалось в качестве подвижного затвора [33]. Все измерения магнитотранспорта в присутствии проводящего острия были проведены при заземленном острие ($V_t = 0$ В) и постоянном поданном напряжении на нижний затвор (V_{BG}). Острие АСМ было заземлено с целью исключения какой-либо возможности повреждения исследуемой наноструктуры. Сопротивление нанопроволок во время сканирования измерялось по двухточечной схеме. Была использована стандартная схема с синхронным усилителем, частота измерения 231 Гц, измерительный ток $I_{AC} = 50$ нА. Падение напряжения на образце измерялось дифференциальным предусилителем. Расстояние от острия до поверхности оксида кремния составило $h_{tip} = 200$ нм. Магнитное поле бы-

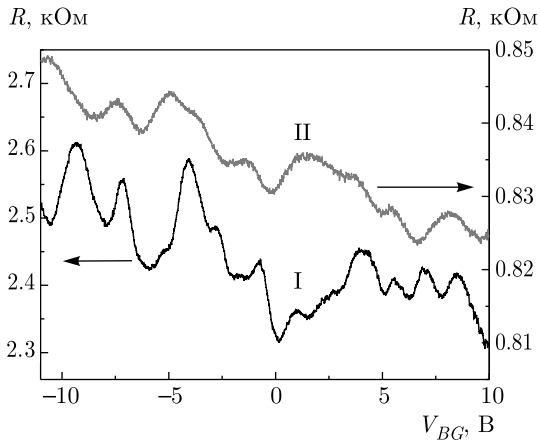


Рис. 2. (В цвете онлайн) Зависимости сопротивления образцов I и II от напряжения на нижнем затворе

ло приложено перпендикулярно поверхности оксида кремния и оси нанопроволок.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

При нулевом напряжении на нижнем затворе и температуре 4.2 К сопротивление образца I составляет $R_I = 2.3$ кОм. Если из него исключить сопротивление контактов 250 Ом [2], то удельное сопротивление образца на единицу длины будет составлять 4.4 кОм/мкм. Если предположить, что электронная система нанопроволоки представляет собой двумерный электронный газ, то удельное сопротивление системы на квадрат для образца I равно 0.70 кОм/□. Сопротивление образца II при нулевом напряжении на нижнем затворе равно $R_{II} = 0.84$ кОм. Если мы предположим, что обе проволоки одинаковы, то удельное сопротивление на единицу длины каждой из них равно 3.1 кОм/мкм, а удельное сопротивление на квадрат 0.39 кОм/□. Следует отметить, что сопротивление образца I примерно в два раза больше сопротивления образца II.

На рис. 2 показаны зависимости сопротивления образцов I (черная кривая) и II (красная кривая) в зависимости от напряжения на нижнем затворе (V_{BG}). Достаточно слабая зависимость сопротивления образцов от V_{BG} обусловлена высокой концентрацией носителей в нанопроволоках InN [13, 18]. Немонотонное поведение сопротивления от напряжения на нижнем затворе вызвано интерференционными эффектами в нанопроволоке (универсальные флуктуации проводимости/сопротивления) [34–36], поскольку длина сбоя фазы l_φ в нанопроволоках InN

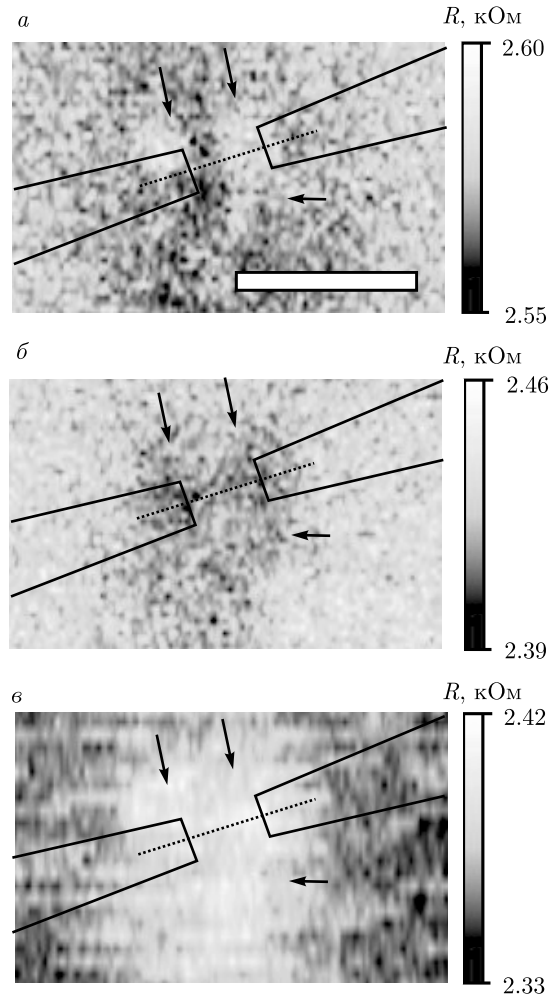


Рис. 3. Результаты измерения сопротивления образца I в присутствии проводящего острия АСМ при $V_{BG} = -9.5$ В (а), 3.5 В (б), 9.5 В (в). Более светлый оттенок соответствует большему сопротивлению. Масштаб для измеренного сопротивления расположен справа от каждого рисунка. Черные прямые обозначают контуры металлических контактов, пунктирная линия соответствует оси нанопроволоки образца. Длина горизонтального белого прямоугольника на рис. а соответствует 1 мкм. Особенности большого масштаба отмечены стрелками, более подробно природа данных особенностей разобрана в тексте статьи

при температуре $T = 4.2$ К составляет 200–300 нм [2, 3, 5–9], что сравнимо с расстоянием между контактами для обоих образцов (около половины микрометра).

На рис. 3 изображены результаты измерения сопротивления образца I в присутствии проводящего острия АСМ при напряжениях на нижнем затворе $V_{BG} = -9.5, 3.5, 9.5$ В. На результатах сканирования представлены как крупномасштабные (порядка по-

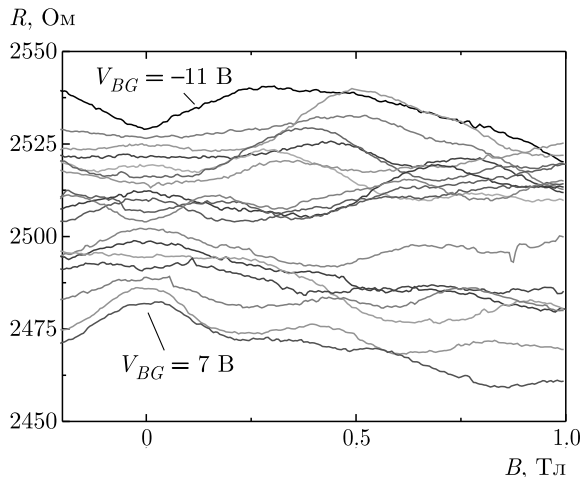


Рис. 4. (В цвете онлайн) Результаты измерения магнитосопротивления образца I при различных напряжениях на нижнем затворе V_{BG} от -11 до $+7$ В с шагом 1 В. Кривые сопротивления для удобства смещены

ловины микрометра) изменения сопротивления образца (вызванные частичным экранированием потенциала нижнего затвора проводящим острием и отмеченные стрелками), так и мелкая рябь, которая является невоспроизводимым шумом. Следует отметить, что местоположение особенностей, отмеченных стрелками, не меняется при изменении напряжения на нижнем затворе, хотя экранирование потенциала нижнего затвора острием может приводить как к некоторому увеличению, так и к уменьшению сопротивления образца.

Зависимости сопротивления образца I от приложенного магнитного поля в диапазоне от -0.25 до 1.0 Тл при различных приложенных напряжениях V_{BG} на нижнем затворе (от -11 до $+7$ В с шагом 1 В) показаны на рис. 4. Наблюдаемые случайные изменения сопротивления являются универсальными флуктуациями проводимости/сопротивления, аналогичный результат был получен в работе [7].

На рис. 5 представлены результаты измерения сопротивления образца II в присутствии проводящего острия при двух различных напряжениях, приложенных к нижнему затвору, а именно, $V_{BG} = -11$, $+7$ В. Измерения были выполнены в нулевом внешнем магнитном поле. Области сканирования и масштабы рис. 5а и 5б совпадают. Рисунок 5в соответствует сегменту рис. 5б, отмеченному оранжевым прямоугольником. Рисунки 5г–5е — результаты сканирования, выполненные во внешнем магнитном по-

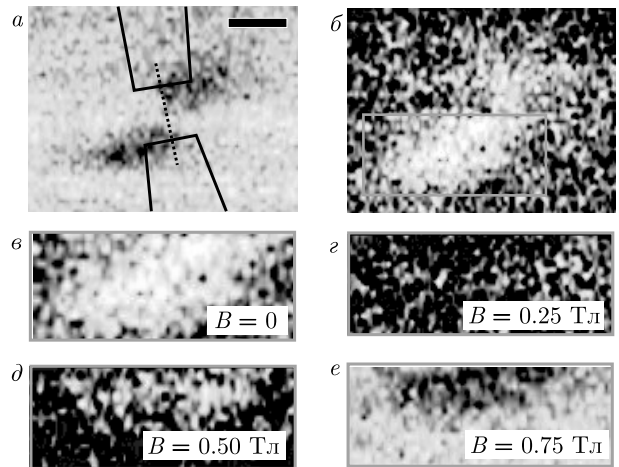


Рис. 5. (В цвете онлайн) а, б) Результаты измерения сопротивления образца II в присутствии проводящего острия АСМ соответственно при $V_{BG} = -11$ В и $V_{BG} = 7.0$ В и нулевом внешнем магнитном поле. Более светлый оттенок соответствует большему сопротивлению. Черные прямые на рис. а обозначают контуры металлических контактов, пунктирная линия соответствует оси нанопроволоки образца. Длина горизонтального черного прямоугольника на рис. а соответствует 0.5 мкм. в) Часть рис. б, отмеченная прямоугольником. г–е) Результаты сканирования области рис. в при различных значениях магнитного поля

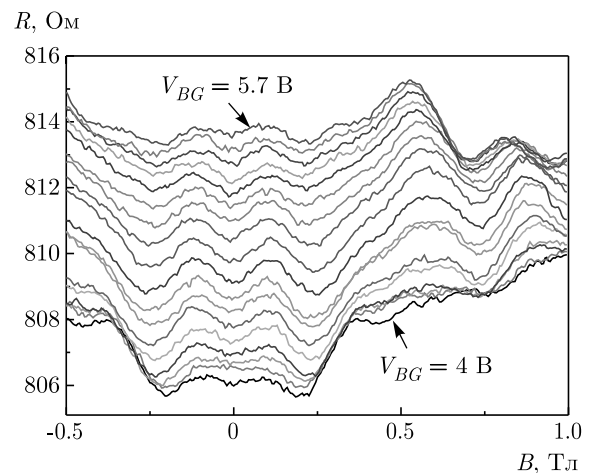


Рис. 6. (В цвете онлайн) Результаты измерения магнитосопротивления образца II при различных напряжениях на нижнем затворе (от 4 В до 5.7 В с шагом 0.1 В). Измеренные кривые для удобства смещены

ле $B = 0.25, 0.50, 0.75$ Тл. Области сканирования для рис. 5в–5е совпадают, приложенное на нижний затвор напряжение поддерживалось постоянным и составляло 7 В.

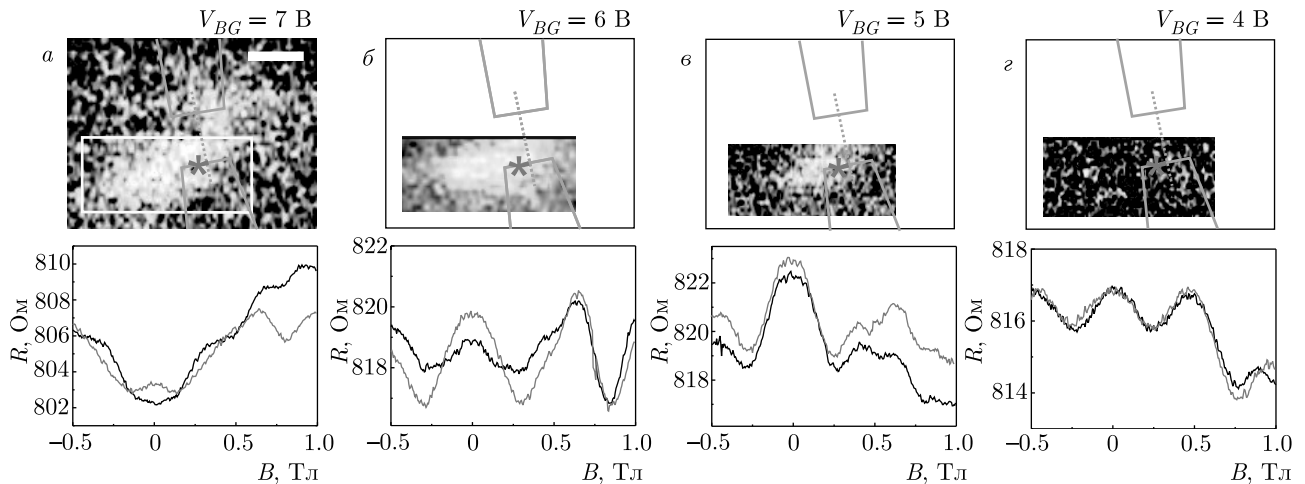


Рис. 7. (В цвете онлайн) Верхний ряд — результаты измерения сопротивления образца II в присутствии проводящего острья АСМ, измерения выполнены при различных напряжениях V_{BG} в нулевом магнитном поле. Более светлый оттенок соответствует большему сопротивлению. Оранжевые прямые на рис. *a* обозначают контуры металлических контактов, пунктирная линия соответствует оси нанопроволоки образца. Длина горизонтального белого прямоугольника на рис. *a* составляет 0.5 мкм. Положения острья непосредственно над интерфейсом металл–нанопроволока отмечены на рисунках звездочкой. Нижний ряд — результаты измерения магнитосопротивления образца II, выполненные при $V_{BG} = 7, 6, 5, 4$ В, соответствуют результатам сканирования из верхнего ряда. Зависимости магнитотранспорта образца II измерены для положений острья вдали от интерфейса (черные кривые) и для положений, отмеченных звездочкой, т. е. над интерфейсом (красные кривые)

На рис. 6 представлена серия измерений сопротивления образца II во внешнем магнитном поле, плавно меняющемся от -0.5 до 1.0 Тл. Напряжение на нижнем затворе было постоянным для каждой кривой, измерения были проведены для затворных напряжений от $V_{BG} = 4.0$ В до $V_{BG} = 5.7$ В с шагом 0.1 В. Кроме флуктуаций сопротивления на всех кривых отчетливо заметны осцилляции по магнитному полю с периодом $\Delta B = 0.25$ Тл.

Для того чтобы более подробно изучить влияние проводящего острья АСМ на наблюдаемые осцилляции магнитосопротивления в образце II, дополнительные измерения магнитотранспорта были проведены при напряжениях на нижнем затворе $V_{BG} = 7, 6, 5, 4$ В. Полученные экспериментальные данные показаны на рис. 7 (нижний ряд). Каждое измерение было выполнено при двух различных положениях острья, а именно, непосредственно над интерфейсом (это положение отмечено звездочкой на рис. 7 (верхний ряд) и вдали от интерфейса, в правом нижнем углу области сканирования. Измерение сопротивления образца в присутствии проводящего острья АСМ было выполнено непосредственно перед измерением магнитотранспорта в нулевом внешнем магнитном поле. Красные кривые на рис. 7 соответствуют измерениям, выполненным с случае, когда

острие АСМ находилось над интерфейсом, а черные кривые — когда оно было в углу области сканирования. Некоторое расхождение в результатах измерения магнитотранспорта, представленных на рис. 6 и 7, возникло вследствие того, что кривые на рис. 7 были получены при повторном охлаждении образца. При этом местоположения флуктуаций сопротивления изменились, в то время как осцилляции в полевых зависимостях магнитосопротивления сохранились.

Для того чтобы лучше понять результаты измерений, выполненных на нанопроволоке InN, дополнительные измерения сопротивления были проведены на короткой нанопроволоке InAs. Расстояние между металлическими контактами в данном образце составляет 150 нм. Измерения сопротивления данного образца InAs в присутствии проводящего острья АСМ представлены на рис. 8. Измерения были выполнены при приложенных напряжениях на нижнем затворе $V_{BG} = 3.7$ В (рис. 8*a*) и $V_{BG} = 4.7$ В (рис. 8*b*). На рис. 8*b* показана зависимость сопротивления нанопроволоки InAs от напряжения на нижнем затворе. Важно отметить, что результат экранирования острием положительного потенциала, приложенного на нижний затвор, приводит к увеличению сопротивления образца при $V_{BG} = 3.7$ В, а при $V_{BG} = 4.7$ В — к его уменьшению.

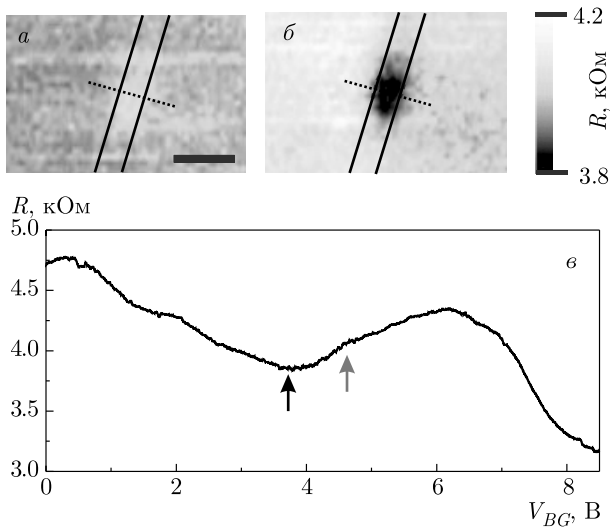


Рис. 8. (В цвете онлайн) Результаты измерения сопротивления образца InAs в присутствии проводящего острия АСМ при $V_{BG} = 3.7$ В (*a*) и $V_{BG} = 4.7$ В (*b*). Более светлый оттенок соответствует большему сопротивлению. Прямые на рис. *a* и *b* обозначают контуры металлических контактов пунктирная линия соответствует оси нанопроволоки образца. Длина горизонтального черного прямоугольника на рис. *a* равна 0.3 мкм. Масштабы рис. *a* и *b* совпадают. Также приведена зависимость сопротивления образца InAs от напряжения, приложенного на нижний затвор (*c*). Значения напряжения на нижнем затворе, при которых были сделаны сканирования, отмечены двумя стрелками, черная — рис. *a* и красная — рис. *b*

Величина универсальных флуктуаций сопротивления, которые были измерены на образце InAs, составляют примерно 10%. Такая малая величина флуктуаций связана с тем, что длина термализации электронов в области под металлическими контактами составляет сотни нанометров [37]. Это приводит к тому, что эффективная длина нанопроволоки оказывается порядка микрометра.

4. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для начала необходимо объяснить форму темных пятен на рис. 5*a*. Их форма не симметрична относительно вертикальной плоскости симметрии данного образца, проходящей точно между двумя нанопроволоками InN. Видно, что темное пятно наверху на рис. 5*a* смещено несколько вправо, а пятно на нижней части — влево. Такая характерная асимметрия была обнаружена ранее в работе [38], в которой исследовался транспорт в присутствии проводящего

острия АСМ в двух параллельно лежащих нанопроволоках InAs. Обнаруженная асимметрия связана с тем, что рядом лежащая проволока частично экранирует влияние проводящего острия. Это означает, что верхнее темное пятно на результате сканирования в основном визуализирует потенциальный барьер на интерфейсе правой нанопроволоки, а нижнее — левой. Таким образом, несмотря на то, что в используемой конфигурации острие АСМ находилось на высоте 200 нм над поверхностью оксида, что определяет пространственное разрешение (т.е. те же 200 нм), удалось определить отклик от отдельной нанопроволоки диаметром всего 40 нм.

В образце более высокого качества (образец II) были обнаружены осцилляции магнитосопротивления с периодом 0.25 Тл, см. рис. 6. Рисунок 7 демонстрирует влияние проводящего острия АСМ на устойчивость данных осцилляций к локальному изменению концентрации носителей в системе. Как было отмечено ранее, измерение магнитосопротивления были проведены при двух различных положениях острия АСМ, а именно, непосредственно над интерфейсом металл–нанопроволока и вдали от интерфейса. Помещение острия над интерфейсом приводит к изменению формы и позиций флуктуаций, при этом осцилляции магнитосопротивления или дополнительно маскируются, или же проявляются более ярко. Если острие не приводит к изменению сопротивления нанопроволоки (см. рис. 7*z*, верхний ряд), то измеренные зависимости магнитосопротивления практически совпадают с точностью до шума (см. рис. 7*z*, нижний ряд). Экспериментальные данные, представленные на рис. 7, являются хорошей иллюстрацией использования острия в качестве дополнительного рассеивателя, приводящего к перераспределению общей интерференционной картины носителей заряда, которая, в свою очередь, приводит к перераспределению флуктуаций сопротивления. Таким образом, перемещение проводящего острия АСМ приводит к практически тем же результатам, что и повторное охлаждение образца.

Перед тем как продолжить обсуждение экспериментальных результатов, полученных на нанопроволоках InN, следует более подробно остановиться на экспериментальных результатах, полученных на короткой (150 нм) нанопроволоке InAs, а именно, на связи производной сопротивления по напряжению на нижнем затворе (dR/dV_{BG}) с влиянием острия на сопротивление нанопроволоки при сканировании (см. рис. 8*a, b*). Согласно рис. 3*d-f* из работы [39], типичный размер мелкой ряби, вызванной универсальными флуктуациями проводимости, составляет при-

мерно 200 нм, что соответствует пространственному разрешению установки и, соответственно, расстоянию от острия АСМ до поверхности оксида кремния. Это означает, что в случае исследуемой короткой нанопроволоки InAs острие будет действовать на всю нанопроволоку целиком, играя роль еще одного, в данном случае верхнего, затвора. Таким образом, образец представляет собой открытую квантовую точку с двумя контактами и двумя затворами, а именно, нижним затвором и острием АСМ в качестве верхнего. Потенциал нанопроволоки в этом случае равен

$$V_{wire} = \frac{V_{BG}c_{wire-BG} + V_{cont}c_{wire-cont} + V_t c(r_t)_{wire-t}}{c_{wire-BG} + c_{wire-cont} + c(r_t)_{wire-t}},$$

$c_{wire-BG}$, $c_{wire-cont}$ и $c(r_t)_{wire-t}$ — соответственно емкости между нанопроволокой и нижним затвором, нанопроволокой и контактами и нанопроволокой и острием АСМ, при этом $c(r_t)_{wire-t} \ll \ll c_{wire-BG} \ll c_{wire-cont}$. Величина $c(r_t)_{wire-t}$ существенным образом зависит от положения острия (r_t); если острие расположено далеко от нанопроволоки, то $c(r_t)_{wire-t} = 0$. Потенциал V_{cont} металлических контактов с точностью до $k_B T$, где k_B — постоянная Больцмана, можно считать равным нулю. Потенциал острия также может быть приравнен нулю, поскольку разность значений работ выхода вольфрама и InAs много меньше потенциала, приложенного к нижнему затвору, который составляет несколько вольт. Таким образом, потенциал нанопроволоки равен

$$V_{wire} = \frac{V_{BG}c_{wire-BG}}{c_{wire-BG} + c_{wire-cont} + c(r_t)_{wire-t}}.$$

Если $V_{BG} > 0$, то потенциал нанопроволоки V_{wire} несколько уменьшится ($\Delta V_{wire} < 0$) при приближении острия АСМ к нанопроволоке. Величина dR/dV_{wire} имеет тот же знак, что и величина dR/dV_{BG} . Таким образом, сопротивление нанопроволоки увеличится при приближении острия, если $dR/dV_{BG} > 0$, и уменьшится, если $dR/dV_{BG} < 0$. Именно такое поведение и наблюдается в эксперименте, см. рис. 8. Заземленное проводящее острие АСМ увеличивает сопротивление нанопроволоки, когда $dR/dV_{BG} < 0$ при $V_{BG} = 3.7$ В, и уменьшается, когда $dR/dV_{BG} > 0$ при $V_{BG} = 4.7$ В.

Следует отметить, что в одномерных и квазиодномерных системах есть два вида упругих рассеивателей. Первый вид рассеивает носители тока в одном канале, тогда как второй вид — во всех каналах одновременно. Первый тип рассеивателей — точечные

короткодействующие дефекты, а второй тип — различные виды потенциальных барьеров, в том числе созданные искусственно [40]. Если образец достаточно однороден и роль резонансных рассеивателей ничтожна, то образец находится в стандартном диффузном режиме, если длина упругого рассеяния l_e много меньше размера образца.

Если образец сильно неоднороден, а прозрачность Γ барьеров сравнима или меньше $k_B T$, то влияние потенциальных барьеров на транспортные свойства системы высоко. Если принять во внимание размер изучаемых мезоскопических систем, то кулоновская энергия помещения дополнительного электрона в систему сравнима или даже превышает упомянутые выше энергии и система демонстрирует эффект кулоновской блокады [41]. Если потенциальные барьеры более прозрачны, то система будет находиться в режиме резонансного рассеивания с сильными проявлениями нелинейного электронного транспорта [42, 43].

Между стандартным однородным диффузным режимом и режимом с сильным резонансным рассеиванием находится еще один режим — линейный резонансный режим. В этом режиме резонансные рассеиватели не приводят к существенному проявлению нелинейного транспорта, однако надбарьерное отражение носителей нельзя не учитывать. Хорошим примером такой системы является образец II.

Осцилляции магнитосопротивления в образце II достаточно легко могут быть идентифицированы как осцилляции Альтшулера–Аронова–Спивака [20, 44, 45]. Данные осцилляции точно не являются осцилляциями Ааронова–Бома [46], поскольку в образце II транспорт диффузный. Периоду осцилляций $\Delta B = 0.25$ Тл соответствует площадь половины кванта потока $S = 8271$ нм². Эта площадь находится в хорошем согласии с размером сечения электронной системы нанопроволоки 440 нм × 19 нм; в данном случае мы учли размеры зон обеднения (50 нм) для двух приконтактных интерфейсов. Ясное и четкое проявление данных осцилляций по магнитному полю обусловлено одновременным проявлением сразу нескольких факторов: во-первых, высоким качеством нанопроволок; во-вторых, цилиндрической формой электронной системы; в-третьих, присутствием потенциальных барьеров на интерфейсах; в-четвертых, наличием двух практически идентичных нанопроволок, соединенных параллельно, что привело к уменьшению флуктуаций в $\sqrt{2}$ раз [8]. Высокое качество и однородность образца II, как и наличие потенциальных барьеров на двух интерфейсах, прекрасно подтверждено

экспериментально, см. рис. 5а. Таким образом, наличие осцилляций можно рассматривать как дополнительное доказательство цилиндрической формы электронной системы в нанопроволоках InN аналогично экспериментальным данным, представленным в работе [9], в которой магнитное поле прикладывалось параллельно оси нанопроволоки.

Очевидно, что в случае наличия осцилляций магнитосопротивления ($\Delta B = 0.25$ Тл) стандартные процедуры по экспериментальному определению длины сбоя фазы l_φ из автокорреляционной функции [35]

$$F(\Delta B) = \langle \delta R^{-1}(B + \Delta B) \delta R^{-1}(B) \rangle$$

или из полевой зависимости квантовой слаболокализационной поправки не применимы для образца II, где $\delta R^{-1}(B) = R^{-1}(B) - \langle R^{-1}(B) \rangle$. Перечисленные выше стандартные процедуры не применимы в случае, когда система находится в линейном резонансном режиме.

Таким образом, до применения стандартных процедур по извлечению длины сбоя фазы в исследуемом образце критически важно определить, не находится ли данный образец в линейном резонансном режиме, присутствуют ли резонансные рассеиватели и насколько существенна их роль в транспорте.

Определить наличие и местоположение резонансных рассеивателей в нанопроволоке [47] или нанотрубке [22] при комнатной температуре с пространственным разрешением 200 нм достаточно просто. Такая процедура оказывается возможной по причине малой величины длины сбоя фазы, т.е. транспорт локализован, и отдельные участки нанопроволоки или нанотрубки можно рассматривать как независимые [47]. На первый взгляд, при низких температурах мелкая рябь из-за флуктуаций сопротивления [39] должна маскировать вклад от резонансных рассеивателей, и задача определения наличия и местоположения резонансных рассеивателей при низких температурах выглядит неразрешимой. Для решения поставленной задачи следует более подробно рассмотреть экспериментальные результаты, полученные на образце II. Следует отметить, что универсальные флуктуации проводимости при сканировании острием АСМ обнаружены не были (см. рис. 5 и 7, мелкая рябь на данных рисунках — невоспроизводимый шум). Такой результат связан с высокой концентрацией носителей в нанопроволоках InN и малым значением $|dR/dV_{BG}|$ для однородного образца. Таким образом, только два резонансных рассеивателя, а именно потенциальные барьеры на интерфейсах с высоким локальным значением $|dR/dV_{BG}|$ и были визуализированы. Внешнее магнитное поле меняет знак производной dR/dV_{BG} , однако местоположение особенностей остается неизменным, см. рис. 5.

Следует отметить, что не только механизм электрон-электронного рассеяния в случае нелинейного транспорта [48, 49], но и помещение рассеивателя (заземленное проводящее острие АСМ), характерный размер которого порядка длины сбоя фазы, вблизи потенциального барьера может приводить к увеличению проводимости, см. рис. 5е.

Аналогично, светлые (рис. 3а и 3б) и темные (см. рис. 3б) пятна, отмеченные стрелками, показывают местоположения резонансных рассеивателей в образце I. Точно так же, как и в образце II, локальное значение величины dR/dV_{BG} меняет знак при изменении напряжения на нижнем затворе, однако местоположение особенностей не меняется. Местоположение особенностей не точно над осью нанопроволоки связано, видимо, с тем, что неоднородность присутствует не только вдоль проволоки, но и в поперечном сечении. Таким образом, потенциальные барьеры (которые являются резонансными рассеивателями), визуализированные в образце I, указывают на причину большего удельного сопротивления образца I (0.70 кОм/□) по сравнению с образцом II (0.39 кОм/□).

Наличие резонансных рассеивателей в образце I требует, строго говоря, доказательства применимости стандартных процедур извлечения длины сбоя фазы, даже если отсутствуют какие-либо явно выраженные осцилляции магнитосопротивления при $T = 4.2$ К, см. рис. 4. С другой стороны, отсутствие резонансных рассеивателей в исследуемом образце может быть легко установлено при помощи сканирующей техники, используемой в данной работе.

5. ВЫВОДЫ

В работе представлены экспериментальные данные по измерению магнитотранспорта в нанопроволоках InN в присутствии проводящего острия АСМ при температуре жидкого гелия. Оценки качества нанопроволок InN, выполненные при помощи сканирующей методики, хорошо коррелируют с результатами стандартного измерения магнитотранспорта. Для образцов более высокого качества удалось визуализировать потенциальные барьеры на интерфейсах металл-нанопроволока. Показано влияние внешнего приложенного магнитного поля и концентрации носителей в системе на

результаты визуализации данных потенциальных барьеров. На образцах более высокого качества на зависимости сопротивления от магнитного поля были обнаружены осцилляции, которые являются дополнительным подтверждением цилиндрической формы электронной системы в нанопроволоках InN. Кроме того, представлены критерии идентификации и определения положения резонансных рассеивателей в одномерных и квазиодномерных системах.

Благодарности. Авторы выражают глубокую благодарность Кристиану Блёмерсу (Chrisian Blömers) и Рафаэлле Каларко (Raffaella Calarco) за изготовление исследуемых образцов.

Финансирование. Работа выполнена в рамках Государственного задания ИФТТ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Calleja, J. Grandal, M. A. Sánchez-García, M. Niebelschütz, V. Cimalla, and O. Ambacher, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 262110 (2007).
2. Ch. Blömers, Th. Schäpers, T. Richter, R. Calarco, H. Lüth, and M. Marso, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 132101 (2008).
3. Ch. Blömers, Th. Schäpers, T. Richter, R. Calarco, H. Lüth, and M. Marso, *Phys. Rev. B* **77**, 201301(R) (2008).
4. Th. Richter, Ch. Blömers, H. Lüth, R. Calarco, M. Indlekofer, M. Marso, and Th. Schäpers, *Nano Lett.* **8**, 2834 (2008).
5. R. Frielinghaus, S. Estévez Hernández, R. Calarco, and Th. Schäpers, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 252107 (2009).
6. T. Richter, H. Lüth, Th. Schäpers, R. Meijers, K. Jeganathan, S. Estévez Hernández, R. Calarco, and M. Marso, *Nanotechnology* **20**, 405206 (2009).
7. G. Petersen, S. Estévez Hernández, R. Calarco, N. Demarina, and Th. Schäpers, *Phys. Rev. B* **80**, 125321 (2009).
8. S. Alagha, S. Estévez Hernández, Ch. Blömers, T. Stoica, R. Calarco, and Th. Schäpers, *J. Appl. Phys.* **108**, 113704 (2010).
9. H. Lüth, Ch. Blömers, Th. Richter, J. Wensorra, S. Estévez Hernández, G. Petersen, M. Lepsa, Th. Schäpers, M. Marso, M. Indlekofer, R. Calarco, N. Demarina, and D. Grützmacher, *Phys. Stat. Sol. (c)* **7**, 386 (2010).
10. S. Zhao, B. H. Le, D. P. Liu, X. D. Liu, M. G. Kibria, T. Szkopek, H. Guo, and Z. Mi, *Nano Lett.* **13**, 5509 (2013).
11. B. K. Barick, C. Rodríguez-Fernández, A. Cantarero, and S. Dhar, *AIP Adv.* **5**, 057162 (2015).
12. S. Zhao and Z. Mi, *Semicond. Semimet.* **96**, 267 (2017).
13. I. Mahboob, T. D. Veal, L. F. J. Piper, C. F. McConville, H. Lu, W. J. Schaff, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **69**, 201307(R) (2004).
14. H. Lu, W. J. Schaff, L. F. Eastman, and C. E. Stutz, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 17368 (2003).
15. L. Colakerol, T. D. Veal, H.-K. Jeong, L. Plucinski, A. DeMasi, T. Learmonth, P.-A. Glans, Sh. Wang, Yu. Zhang, L. F. J. Piper, P. H. Jefferson, A. Fedorov, T.-Ch. Chen, T. D. Moustakas, C. F. McConville, and K. E. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 237601 (2006).
16. C. G. Van de Walle and D. Segev, *J. Appl. Phys.* **101**, 081704 (2007).
17. S. Lazić, E. Gallardo, J. Calleja, F. Agulló-Rueda, J. Grandal, M. Sánchez-García, E. Calleja, E. Luna, and A. Trampert, *Phys. Rev. B* **76**, 205319 (2007).
18. P. D. C. King, T. D. Veal, P. H. Jefferson, S. A. Hatfield, L. F. J. Piper, C. F. McConville, F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, H. Lu, and W. J. Schaff, *Phys. Rev. B* **77**, 045316 (2008).
19. J. Segura-Ruiz, N. Garro, A. Cantarero, C. Denker, J. Malindretos, and A. Rizzi, *Phys. Rev. B* **79**, 115305 (2009).
20. Д. Ю. Шарвин, Ю. В. Шарвин, *Письма В ЖЭТФ* **34**, 285 (1982) [*JETP Lett.* **34**, 272 (1982)].
21. A. Bachtold, Ch. Strunk, J.-P. Salvetat, J.-M. Bonnard, L. Forró, Th. Nussbaumer, and Ch. Schönberger, *Nature* **397**, 673 (1999).
22. S. J. Tans and C. Dekker, *Nature* **404**, 834 (2000).
23. M. Bockrath, W. Liang, D. Bozovic, J. H. Hafner, Ch. M. Lieber, M. Tinkman, and H. Park, *Science* **291**, 283 (2001).
24. S. V. Kalinin, D. A. Bonnell, M. Freitag, and A. T. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 5219 (2002).
25. M. Freitag, A. T. Johnson, S. V. Kalinin, and D. A. Bonnell, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 216801 (2002).
26. M. T. Woodside and P. L. McEuen, *Science* **296**, 1098 (2002).

27. B. A. Braem, F. M. D. Pellegrino, A. Principi, M. Rosoli, S. Hennel, J. V. Koski, M. Berl, W. Dietsche, W. Wegscheider, M. Polini, Th. Ihn, and K. Ensslin, *Phys. Rev. B* **98**, 241304 (2018).
28. J. Liu, Z. Cai, and G. Koley, *J. Appl. Phys.* **106**, 124907 (2009).
29. T. Stoica, R. J. Meijers, R. Calarco, T. Richter, E. Sutter, and H. Lüth, *Nano Lett.* **6**, 1541 (2006).
30. R. Calarco and M. Marso, *Appl. Phys. A* **87**, 499 (2007).
31. R. Calarco, *Materials* **5**, 2137 (2012).
32. E. Calleja, J. Ristić, S. Fernández-Garrido, L. Cerutti, M. A. Sánchez-García, J. Grandal, A. Trampert, U. Jahn, G. Sánchez, A. Griol, and B. Sánchez, *Phys. Stat. Sol. (b)* **244**, 2816 (2007).
33. A. A. Жуков, ПТЭ №1, 142 (2008) [*Instrum. Exp. Tech.* **51**, 130 (2008)].
34. Б. Л. Альтшулер, Письма в ЖЭТФ **41**, 530 (1985) [*JETP Lett.* **41**, 648 (1985)].
35. P. A. Lee, A. D. Stone, and H. Fukuyama, *Phys. Rev. B* **35**, 1039 (1987).
36. Y. Imry, *Introduction to Mesoscopic Physics*, Oxford Univ. Press, Oxford (1997).
37. A. A. Zhukov, Ch. Volk, A. Winden, H. Hardtdegen, and Th. Schäpers, *J. Phys.: Condens. Matter* **31**, 415302 (2019).
38. A. A. Zhukov, Ch. Volk, A. Winden, H. Hardtdegen, and Th. Schäpers, Письма в ЖЭТФ **101**, 703 (2015) [*JETP Lett.* **101**, 628 (2015)].
39. A. A. Zhukov, Ch. Volk, A. Winden, H. Hardtdegen, and Th. Schäpers, *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 165304 (2014).
40. K. Nechay, A. Mereuta, C. Paranthoen, G. Brevalle, C. Levallois, M. Alouini, N. Chevalier, M. Perrin, G. Suruceanu, A. Caliman, M. Guina, and E. Kapon, *Appl. Phys. Lett.* **115**, 171105 (2019).
41. S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge Univ. Press (1995).
42. Б. Л. Альтшулер, А. Г. Аронов, ЖЭТФ **77**, 2028 (1979) [*Sov. Phys. JETP* **50**, 968 (1979)].
43. B. L. Altshuler, A. G. Aronov, and P. A. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 1288 (1980).
44. Б. Л. Альтшулер, А. Г. Аронов, Б. З. Спивак, Письма в ЖЭТФ **33**, 101 (1981) [*JETP Lett.* **33**, 94 (1981)].
45. A. G. Aronov and Y. V. Sharvin, *Rev. Mod. Phys.* **59**, 755 (1987).
46. Y. Aharonov and D. Bohm, *Phys. Rev.* **115**, 485 (1959).
47. A. A. Zhukov, Ch. Volk, A. Winden, H. Hardtdegen, and Th. Schäpers, *Physica E* **44**, 690 (2011).
48. M. P. Jura, M. Grobis, M. A. Topinka, L. N. Pfeiffer, K. W. West, and D. Goldhaber-Gordon, *Phys. Rev. B* **82**, 155328 (2010).
49. M. Yu. Melnikov, J. P. Kotthaus, V. Pellegrini, L. Sorba, G. Biasiol, and V. S. Khrapai, *Phys. Rev. B* **86**, 075425 (2012).

МОДУЛЯЦИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ В ТОЧКЕ ДИРАКА В АНТИФЕРРОМАГНИТНОМ ТОПОЛОГИЧЕСКОМ ИЗОЛЯТОРЕ $MnBi_2Te_4$ КАК РЕЗУЛЬТАТ ИЗМЕНЕНИЙ ПОВЕРХНОСТНОГО ГРАДИЕНТА ПОТЕНЦИАЛА

А. М. Шижин ^{a*}, Д. А. Естюнин ^a, Н. Л. Зайцев ^b, Д. А. Глазкова ^{a**},
И. И. Климовских ^a, С. О. Фильнов ^a, А. Г. Рыбкин ^a, К. А. Кох ^{c,a},
О. Е. Терещенко ^{d,e,a}, К. А. Звездин ^{f,g}, А. К. Звездин ^{f,g}

^a Санкт-Петербургский государственный университет, 198504, Санкт-Петербург, Россия

^b Институт физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук
450075, Уфа, Россия

^c Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия

^d Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия

^e Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, Россия

^f Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, 119991, Москва, Россия

^g Российский квантовый центр, 143025, Сколково, Россия

Поступила в редакцию 29 июля 2021 г.,
после переработки 14 августа 2021 г.
Принята к публикации 19 августа 2021 г.

Методами фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением показана возможность существенно-го различия величин энергетической запрещенной зоны в точке Дирака в диапазоне от 15 до 55 мэВ для различных образцов антиферромагнитного топологического изолятора $MnBi_2Te_4$. Методом теории функционала плотности проведен анализ взаимосвязи величины запрещенной зоны в точке Дирака со значением градиента поверхностного потенциала, изменение которого моделировалось приложением внешнего электрического поля перпендикулярно поверхности (0001) $MnBi_2Te_4$. Показана возможность как уменьшения, так и увеличения размеров запрещенной зоны в диапазоне от 5 до 89 мэВ при приложении поля относительно исходного значения 81 мэВ. При приложении поля наблюдалось изменение локализации топологических поверхностных состояний и магнитных моментов поверхностных атомов. Проведенный анализ показывает возможность искусственной модуляции величины запрещенной зоны в точке Дирака в широком энергетическом диапазоне, что может быть использовано для модуляции магнитоэлектрических свойств систем на основе $MnBi_2Te_4$ в прикладных исследованиях и задачах.

DOI: 10.31857/S0044451022010114

1. ВВЕДЕНИЕ

Поиск и изучение эффектов и систем с уникальным сочетанием топологических и магнитных

свойств, а также основных факторов, ответственных за свойства таких систем является одной из наиболее важных и актуальных научных проблем современной физики конденсированных сред. Одними из наиболее ярких представителей подобных эффектов являются квантовый аномальный эффект Холла (КАЭХ) и топологический квантовый магнитоэлектрический (МЭ) эффект, которые основаны на кван-

* E-mail: ashikin@inbox.ru

** E-mail: daria.a.glazkova@gmail.com

товании холловской проводимости и МЭ-отклика соответственно (см., например, статьи [1–5]). Интенсивное изучение данных эффектов началось с открытия топологических изоляторов (ТИ), легированных атомами магнитных металлов [1–17].

Комбинация симметрии обращения времени и большого спин-орбитального взаимодействия в ТИ приводит к изменению топологии системы и появлению защищенных топологических поверхностных состояний (ТПС) с дисперсионной зависимостью в виде конуса Дирака. Для данных состояний характерна геликоидальная спиновая структура, т.е. состояния оказываются поляризованными по спину, за исключением вершины конуса — точки Дирака. При этом влияние магнитных примесей с ориентацией магнитного момента перпендикулярно поверхности приводит к нарушению симметрии обращения времени, снятию вырождения по спину и открытию энергетической запрещенной зоны в точке Дирака. В результате в данных системах может наблюдаться формирование взаимосвязи между приложенным и наведенным магнитным и электрическим полями путем МЭ-отклика (с универсальным коэффициентом, зависящим от постоянной тонкой структуры), который определяет реализацию отмеченных выше квантовых топологических эффектов [1–10].

В настоящее время магнитные ТИ являются наиболее интенсивно используемой платформой для изучения КАЭХ [5]. При этом, если КАЭХ в магнитных ТИ уже довольно хорошо исследован [1, 2, 5, 6, 11–14], то МЭ-эффект и условия его реализации (МЭ-отклик) до сих пор практически не изучены. Поэтому изучение и анализ МЭ-отклика в магнитных ТИ является важной научной задачей.

Как было сказано выше, наличие эффективно магнитного поля в ТИ с ориентацией перпендикулярно поверхности приводит к открытию запрещенной зоны в структуре ТПС в точке Дирака. Изменение магнитного поля соответственно будет приводить к изменению запрещенной зоны. Так, для магнитно-легированных ТИ увеличение концентрации атомов магнитной примеси приводит к росту эффективного магнитного поля в области локализации ТПС, что сопровождается увеличением размеров запрещенной зоны [4, 15, 16, 18, 19]. Однако большим недостатком данных магнитных ТИ является неоднородность распределения магнитных примесей, что приводит к значительной вариации величины запрещенной зоны по поверхности образца. Этот недостаток отсутствует в недавно представленном магнитном ТИ нового типа: собственный магнитно-упорядоченный антиферромаг-

нитный (АФМ) ТИ со стехиометрией MnBi_2Te_4 [20–28]. Структура данного материала характеризуется однородным и упорядоченным расположением атомов магнитного металла (Mn), что способствует открытию большой запрещенной зоны в точке Дирака: до 85–88 мэВ согласно теоретическим расчетам и 60–70 мэВ согласно экспериментальным исследованиям [20, 22, 24, 29, 30].

Структура АФМ ТИ MnBi_2Te_4 вдоль направления (0001) формируется из семислойных блоков, разделенных ван-дер-ваальсовыми промежутками. Каждый блок состоит из последовательности атомных слоев (Te–Bi–Te–Mn–Te–Bi–Te) (см. рис. 1). Внутри каждого семислойного блока атомы Mn связаны ферромагнитно (ФМ). При этом взаимодействие между соседними семислойными блоками и соответствующими магнитными марганцевыми слоями имеет АФМ-характер [20, 21]. Упорядоченная структура магнитных атомов в данном материале также приводит к высокой температуре Нееля $T_N = 24.5$ К (температуре объемного перехода из АФМ-состояния в парамагнитное). Таким образом, наличие большой запрещенной зоны в точке Дирака предполагает возможность более детального анализа магнитных и электрических взаимодействий, формирующихся в магнитных ТИ, и того, как данные взаимодействия могут проявляться в модуляции величины запрещенной зоны, открываемой в точке Дирака. Комбинация большой запрещенной зоны с высокой T_N (в сравнении с магнитно-легированными ТИ) позволяет наблюдать переход в состоянии КАЭХ при более высокой температуре. Недавно была показана возможность реализации КАЭХ в тонких слоях MnBi_2Te_4 при температуре вплоть до 6.5 К [7].

Однако в последних работах было показано, что величина запрещенной зоны в точке Дирака для MnBi_2Te_4 может существенно отличаться от теоретически предсказанной. В ряде работ была показана возможность «бесщелевой» дисперсии ТПС, измеренной для MnBi_2Te_4 методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР) [26–28]. Отсутствие запрещенной зоны в дисперсионных зависимостях ТПС связывалось с модификацией магнитного порядка в верхнем слое. Также в работе [30] было показано, что величина запрещенной зоны в точке Дирака может быть изменена за счет поверхностной релаксации ван-дер-ваальсовых расстояний между первым и вторым семислойными блоками, сопровождающейся изменением локализации ТПС (при сохранении общего магнитного порядка в верхнем слое [30]). Это, в свою очередь,

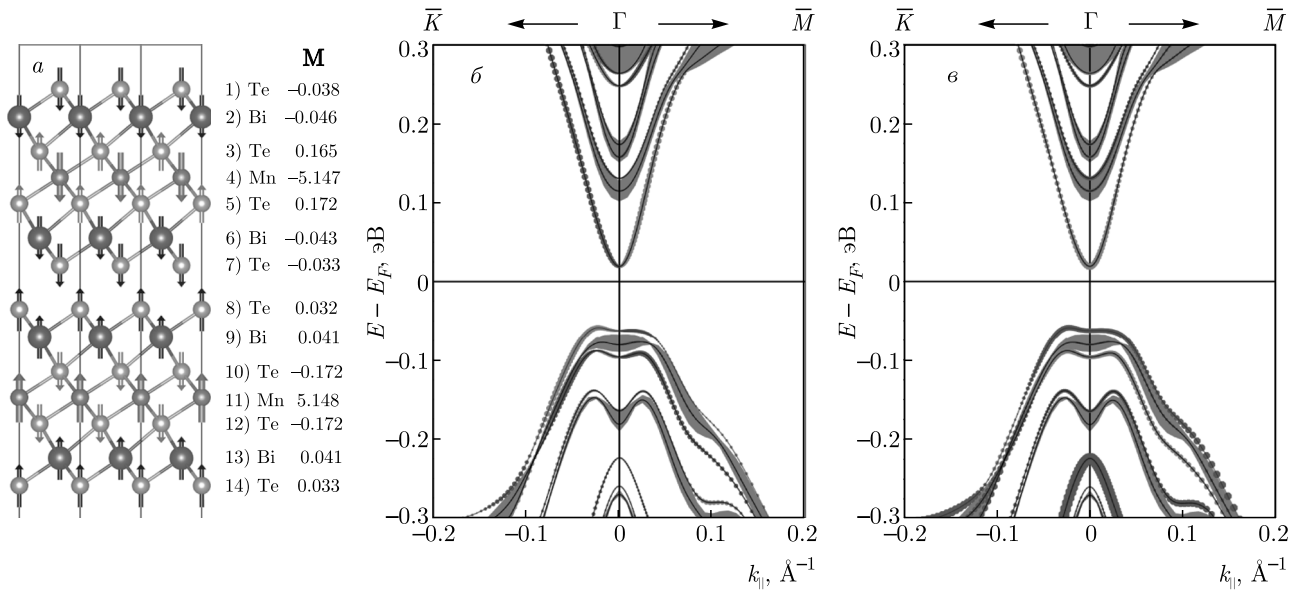


Рис. 1. (В цвете онлайн) *a*) Схематическое изображение расположения атомов Mn (синий), Bi (фиолетовый) и Te (цвета хаки) в расчетной ячейке для поверхности (0001) АФМ ТИ $MnBi_2Te_4$ (границы ячейки показаны сплошной линией). Вдоль оси z , начинающейся с верхней границы ячейки, показаны первые два поверхностных семислойных блока. Здесь же указаны направления и величины магнитных моментов атомов M . *б*) и *в*) Спин-разрешенная зонная структура для состояний со спиновой ориентацией соответственно вдоль (in-plane) и перпендикулярно (out-of-plane) поверхности. Синие и красные линии отвечают противоположным направлениям спина, размер кружков соответствует проекции спина на состояние верхнего блока. Серым цветом обозначены проекции объемных состояний

ведет к изменению эффективного магнитного поля, действующего на ТПС, и соответствующей модуляции величины запрещенной зоны в точке Дирака. Таким образом, изменение запрещенной зоны в достаточно широком диапазоне в магнитных ТИ, в частности в $MnBi_2Te_4$, может быть связано с рядом дополнительных эффектов, которые не обязательно определяются магнитным взаимодействием.

В настоящей работе представлены и проанализированы экспериментальные изменения в величине запрещенной зоны в точке Дирака, полученные методом ФЭСУР для различных образцов АФМ ТИ $MnBi_2Te_4$. Предложены основные факторы, которые могут обуславливать подобные изменения величины запрещенной зоны. Для выявления данных факторов будут использованы расчеты зонных структур $MnBi_2Te_4$ методом теории функционала плотности при приложении электрического поля перпендикулярно поверхности, которое моделирует изменение поверхностного градиента потенциала, или при изменении спин-орбитального (СО) взаимодействия для поверхностных атомов Te и Bi. На основе данных расчетов будут представлены теоретические оценки влияния различного градиента поверхностного потенциала на величину запрещен-

ной зоны в точке Дирака, на перераспределение в локализации ТПС и изменение магнитных моментов на поверхностных атомах. Также будет показана корреляция между изменениями запрещенной зоны в точке Дирака при изменении СО-взаимодействия, а также градиента поверхностного потенциала.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2 показаны дисперсионные зависимости ТПС, измеренные методом ФЭСУР для различных образцов $MnBi_2Te_4$ в области запрещенной зоны, открываемой в точке Дирака. Представлены дисперсионные зависимости ТПС для случаев трех различных величин запрещенной зоны для различных образцов $MnBi_2Te_4$. Спектры были измерены с использованием лазерного излучения с энергией фотонов 6.3 эВ для фотовозбуждения при температурах ниже T_N , т.е. когда измеряемые системы характеризуются магнитным упорядочением. В левой колонке (рис. 2*a*) представлены ФЭСУР-спектры, показывающие изменения интенсивности измеряемого фотосигнала для разных значений волнового вектора $k_{||}$. Данные спектры демонстрируют пове-

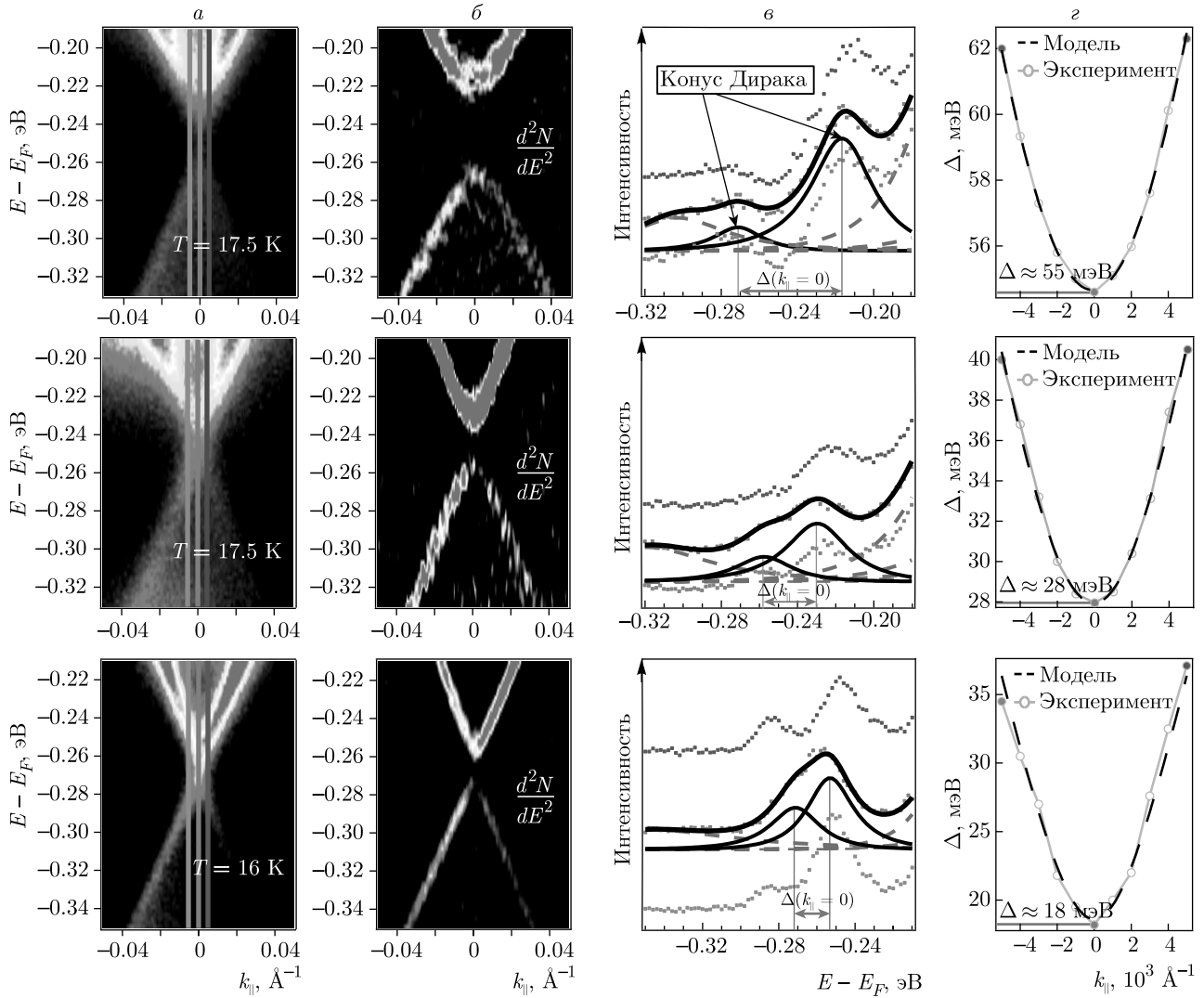


Рис. 2. (В цвете онлайн) *a, б*) Дисперсионные зависимости топологических поверхностных состояний (ТПС) в форме соответственно $N(E)$ и d^2N/dE^2 , измеренные для разных образцов $MnBi_2Te_4$ и характеризующиеся различной величиной запрещенной зоны, открываемой в точке Дирака. *в*) Соответствующие профили электронных состояний (ПЭС), представленные в области точки Дирака (при $k_{||} = 0$), с разложением на спектральные составляющие (черные сплошные пики — состояния конуса Дирака, серые штриховые пики — состояния валентной зоны и зоны проводимости). Сплошная черная кривая — сумма всех компонент разложения, синие и зеленые символы — ПЭС, измеренные при положительных и отрицательных $k_{||}$ (см. вертикальные линии соответствующего цвета на рис. 2*a*). *г*) Изменения величины энергетического расщепления Δ между состояниями верхней и нижней частей дираковского конуса как функция от $k_{||}$

дение дисперсионных зависимостей ТПС вдоль направления, проходящего через Γ -точку. На рис. 2*б* данные дисперсионные зависимости представлены в форме второй производной интенсивности по энергии (d^2N/dE^2) для лучшей визуализации изменений размеров запрещенной зоны. На рис. 2*в* красными символами показаны соответствующие распределения плотности электронных состояний (ПЭС), измеренные непосредственно в Γ -точке. Здесь же для

сравнения представлены ПЭС, измеренные по обе стороны от Γ -точки (при положительном и отрицательном значениях $k_{||}$), которые показаны синими и зелеными символами (на рис. 2*a* данные значения $k_{||}$ отмечены вертикальным линиям соответствующего цвета). На рис. 2*г* представлено разложение измеренных ПЭС на спектральные составляющие (компоненты), черной кривой отмечена сумма всех пиков разложения. Энергетические положения пиков,

отмеченных черными линиями, соответствуют краям запрещенной зоны, открываемой в точке Дирака, и показывают ее величину $\Delta(k_{\parallel} = 0)$ для различных образцов. Рисунок 2г показывает зависимость энергетического расщепления $\Delta(k_{\parallel})$ между состояниями верхнего и нижнего конусов ТПС (полученного из аналогичных разложений на спектральные составляющие) при изменении величины и знака k_{\parallel} относительно Γ -точки. Точки соответствуют экспериментальным значениям, полученным из разложений экспериментальных ПЭС. Экспериментальные точки аппроксимируются модельной кривой вида

$$E(k) \sim \sqrt{\alpha^2 k^2 + \Delta^2},$$

где Δ соответствует размеру запрещенной зоны в точке Дирака, величина α пропорциональна $h\nu_F$. Такой подход позволяет уменьшить ошибку при оценке величины запрещенной зоны в точке Дирака (с погрешностью около 5 мэВ). Минимальное энергетическое расщепление соответствует величине запрещенной зоны в точке Дирака.

В ходе измерений по серии образцов было выявлено, что разные образцы характеризуются различными значениями запрещенной зоны в точке Дирака, величины которых концентрировались в энергетических диапазонах 50–55 мэВ, 28–33 мэВ и 15–20 мэВ. Каждая из дисперсионных зависимостей, представленных на рис. 2, попадает в один из трех энергетических диапазонов, формируемых запрещенной зоной.

3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ниже, используя расчеты в рамках теории функционала плотности, проанализируем влияние варьируемого внешнего электрического поля, приложенного перпендикулярно поверхности АФМ ТИ MnBi_2Te_4 , на модуляцию величины запрещенной зоны, открываемой в точке Дирака. Приложением электрического поля возможно изменять градиент поверхностного потенциала, который будем рассматривать в качестве обобщенного параметра, связанного с влиянием различного типа заряженных поверхностных дефектов. При этом будет сделана попытка проанализировать факторы, определяющие поверхностный МЭ-отклик системы, при вариации знака и напряженности приложенного внешнего электрического поля. Кроме того, будет рассмотрено влияние изменения СО-взаимодействия приповерхностных атомов на структуру ТПС и запрещенной зоны в точке Дирака.

Следует отметить, что в семислойном блоке MnBi_2Te_4 можно выделить две подсистемы, обладающие определенным магнитным порядком и нечетные относительно обращения времени. Первой является система d -ионов Mn, заполняющих центральный слой в семислойном блоке MnBi_2Te_4 . Магнитные моменты ионов Mn описываются достаточно локализованными волновыми функциями d -оболочек и характеризуются сильным обменным ФМ-взаимодействием внутри Mn-слоя и значительно более слабым АФМ-взаимодействием между слоями в соседних семислойных блоках. Вторая подсистема — это система атомов Bi, Te, которая становится магнитной при взаимодействии с соседними d -ионами Mn в структуре MnBi_2Te_4 , а также характеризуется наличием значительной плотности топологических состояний (для поверхностных семислойных блоков). Таким образом, именно намагниченность второй подсистемы, несмотря на меньший магнитный момент (см. рис. 1а) в сравнении с первой, обуславливает формирование и величину запрещенной зоны в точке Дирака для ТПС. Поэтому можно ожидать, что именно изменения магнитных моментов поверхностных атомов второй подсистемы (Bi, Te) будет оказывать заметное влияние на модификацию запрещенной зоны. Структура расположения атомов Mn, Bi и Te в первых двух поверхностных семислойных блоках с представлением величин и направлений магнитных моментов на данных атомах показаны схематично на рис. 1а.

Расчеты в рамках теории функционала плотности, проведенные в данной работе для идеального кристалла MnBi_2Te_4 , показывают величину запрещенной зоны, открываемой в точке Дирака, равную 81 мэВ (при нулевом приложенном внешнем электрическом поле). Данная оценка согласуется с результатами оценки величины запрещенной зоны для АФМ ТИ MnBi_2Te_4 в работе [20]. Рассчитанные спин-зависимые дисперсионные зависимости ТПС в области точки Дирака для состояний со спиновой проекцией вдоль (in-plane) и перпендикулярно (out-of-plane) поверхности представлены соответственно на рис. 1б и 1в. Данные зависимости имеют ярко выраженную геликоидальную спиновую структуру вдоль поверхности и спиновую структуру, подобную «ежу» (hedgehog spin structure), перпендикулярно поверхности, что является характерным для магнитных ТИ [15].

Известно, что на поверхности кристалла вследствие обрыва периодической решетки возникает поверхностный потенциал Φ_S и соответствующее ему электрическое поле $E_S(r_S)$, проникающее в глубь

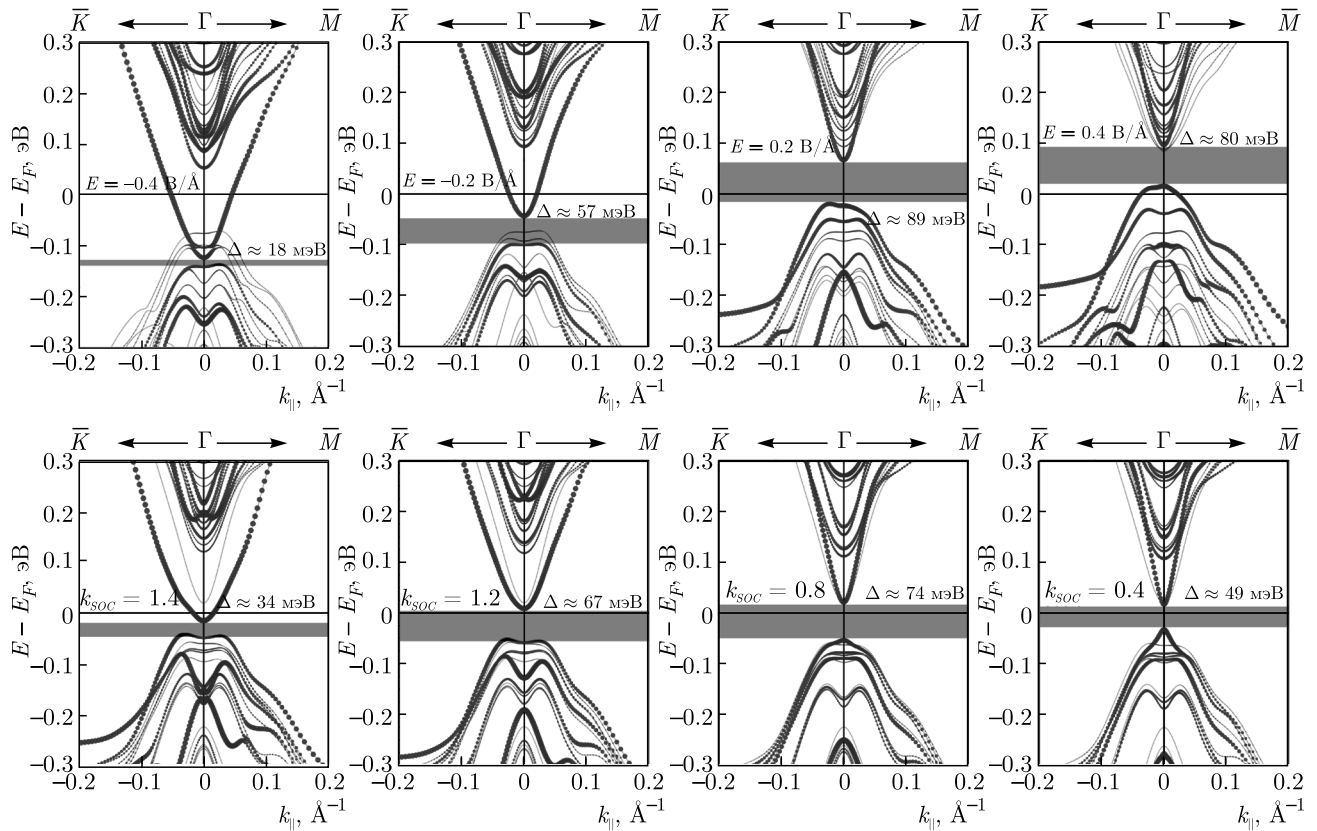


Рис. 3. (В цвете онлайн) Рассчитанная зонная структура поверхности (0001) MnBi_2Te_4 при приложении внешнего электрического поля перпендикулярно поверхности напряженностью -0.4 , -0.2 , 0.2 и 0.4 В/Å (верхний ряд рисунков), а также для различных величин СО-взаимодействия поверхностных атомов Te и Bi (нижний ряд). Исходная величина взаимодействия соответствует 1. Запрещенная зона Δ в точке Дирака ТПС отмечена серыми прямоугольниками. Размер синих кружков показывает величину проекции на состояния первого блока. Приведены значения напряженности приложенного электрического поля, результирующие величины Δ и коэффициенты СО-взаимодействия k_{SOC}

кристалла. При этом величина градиента возникшего поверхностного потенциала может зависеть от локальной работы выхода системы, определяемой, в том числе, дефектностью поверхности и приповерхностной областью, а также локальным поверхностным зарядом. В связи с этим величина градиента поверхностного потенциала может оказаться различной для разных экспериментально измеряемых образцов или областей одного и того же образца. В свою очередь, изменения градиента поверхностного потенциала будут влиять на электронную структуру кристалла вблизи поверхности. При этом можно предположить, что это изменение будет оказывать влияние на запрещенную зону в точке Дирака и приводить к тому, что ее величина будет существенно различаться для различных образцов MnBi_2Te_4 .

Для того чтобы проверить возможность данного предположения в работе были проведены расчеты

влияния приложенного электрического поля (и соответствующего градиента поверхностного потенциала) на электронную структуру ТПС для MnBi_2Te_4 и соответствующее изменение величины запрещенной зоны в точке Дирака. На рис. 3 (верхний ряд) представлены результаты расчетов электронной структуры MnBi_2Te_4 для различных напряженностей электрического поля, приложенного вдоль и противоположно нормали к поверхности в пределах от -0.5 В/Å до $+0.5$ В/Å. Представленные дисперсионные зависимости ТПС демонстрируют изменения величины запрещенной зоны в точке Дирака при вариации напряженности и знака приложенного электрического поля. Соответствующие изменения в виде графика $\Delta(E)$ представлены на рис. 4а. При приложении электрического поля «отрицательной» направленности (соответствующей увеличению отрицательного заряда на поверхности) величина за-

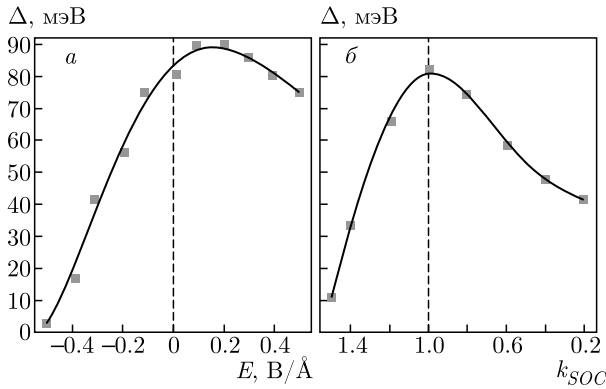


Рис. 4. а) Рассчитанное изменение величины запрещенной зоны, открываемой в точке Дирака, в зависимости от величины и знака приложенного электрического поля (а) и при изменении величины СО-взаимодействия (б) для поверхностных атомов Te1 и Bi2. Аппроксимирующие кривые представлены для лучшей визуализации

прещенной зоны может уменьшаться практически до нуля при напряженности электрического поля $-0.5 \text{ В}/\text{\AA}$. Для «положительного» направления приложенного электрического поля (соответствует увеличению положительного заряда на поверхности) величина запрещенной зоны сначала растет от 81 до 89 мэВ, а затем начинает уменьшаться, хотя гораздо медленнее (рис. 4а). Аналогичные изменения величины запрещенной зоны показывают расчеты ее зависимости от величины поверхностного заряда [31], определяемого концентрацией заряженных дефектов в приповерхностной области, что также может соответствовать вариации результирующего поверхностного градиента потенциала.

При этом важно понять, какими факторами могут быть обусловлены представленные изменения величины запрещенной зоны в точке Дирака. С одной стороны, вследствие АФМ-характера магнитной связи между первым и вторым семислойными блоками можно предположить, что отмеченные выше изменения величины запрещенной зоны в точке Дирака могут быть обусловлены изменением локализации ТПС при приложении электрического поля. Действительно, если плотность ТПС распределена равномерно в первом и втором семислойных блоках, то эффективное магнитное поле, действующее на ТПС, по причине АФМ-характера магнитной связи между блоками будет взаимно компенсироваться [30]. Для проверки данного предположения были проведены расчеты перераспределения локализации верхней и нижней частей дираковского конуса в зависимости от приложенного электрического поля.

Из анализа величин, представленных на рис. 5а,б, видно, что состояния верхней части дираковского конуса локализованы в основном в поверхностном семислойном блоке, тогда как локализация состояний нижней части конуса распространяется значительно глубже, в область второго, нижележащего блока. Это может быть связано с их частичной гибридизацией с состояниями валентной зоны, что может быть подтверждено некоторым искажением дисперсионных зависимостей для состояний нижней части дираковского конуса по сравнению с идеальным конусом (см. рис. 3). Внешнее электрическое поле существенно влияет на перераспределение локализации ТПС между первым и вторым блоками, причем по-разному для состояний верхней и нижней частей дираковского конуса ТПС.

Как видно на рис. 5а,б, при приложении электрического поля «отрицательной» направленности локализация ТПС нижней части дираковского конуса сдвигается в сторону второго семислойного блока с противоположным направлением магнитных моментов относительно поверхностного блока. Как было сказано, это может приводить к уменьшению эффективного поля, действующего на ТПС, и, как следствие, к уменьшению величины запрещенной зоны в точке Дирака. При этом для электрического поля «положительной» направленности топологические состояния обеих частей дираковского конуса локализованы в основном в области верхнего блока. Компенсирующее влияние магнитных моментов от второго блока в этом случае минимизируется, что и обуславливает максимальную величину запрещенной зоны в точке Дирака. Однако изменения локализации ТПС происходят существенно резче, чем изменения величины запрещенной зоны в точке Дирака.

Кроме перераспределения ТПС, приложенное электрическое поле приводит к изменению магнитных моментов поверхностных атомов, что может модулировать МЭ-отклик системы. На рис. 6 представлены соответствующие рассчитанные изменения величины магнитных моментов на атомах первых трех поверхностных семислойных блоков. Представленные результаты расчетов показывают явное изменение магнитных моментов в приповерхностных атомных слоях Bi и Te. При этом изменения магнитных моментов на каждом из атомов пропорциональны величине приложенного электрического поля, что является характерным для МЭ-отклика системы [1, 2]. Однако изменения магнитных моментов на противоположных концах поверхностного блока

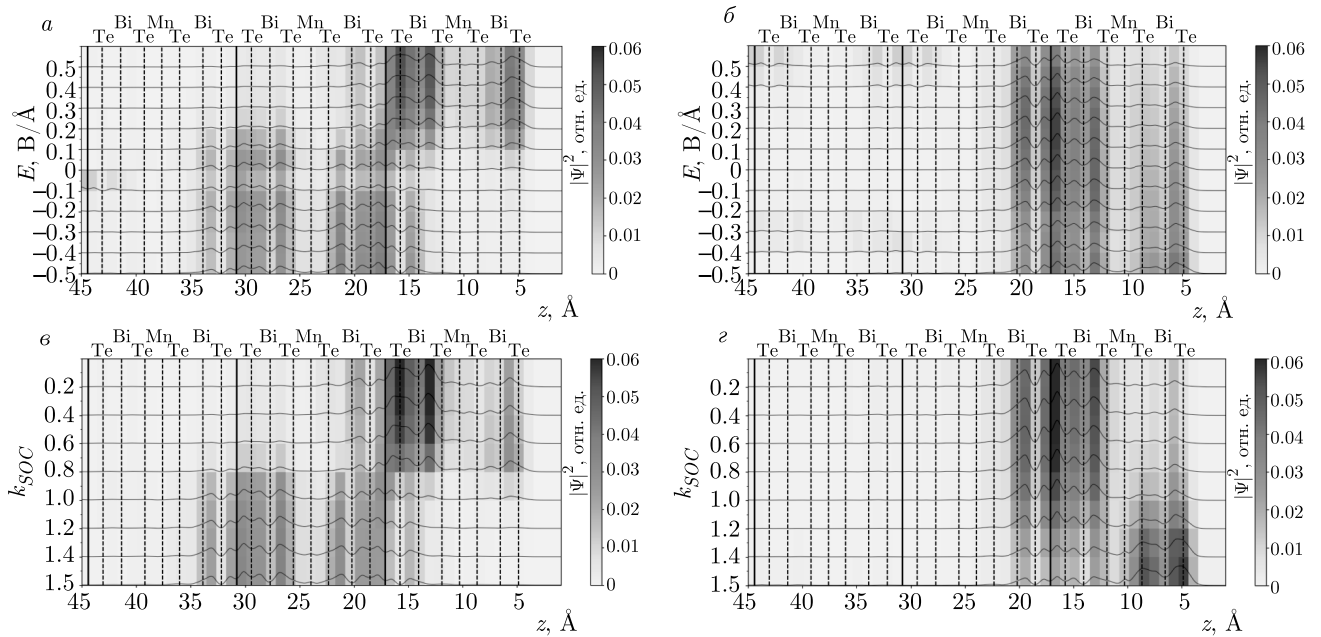


Рис. 5. (В цвете онлайн) Изменение локализации квадрата волновой функции $|\Psi|^2$ для нижней (а, в) и верхней (б, г) частей дираковского конуса в области первых трех семислойных блоков при изменении градиента поверхностного потенциала от -0.5 В/Å до $+0.5 \text{ В/Å}$ (а, б) и при изменении величины СО-взаимодействия (в, г) для поверхностных атомов Те и Би. Расстояния z вдоль нормали к поверхности (0001) начинаются от верхнего края ячейки и возрастают вглубь. Величина квадрата волновой функции показана цветом, диапазон изменения отмечен на цветовых шкалах

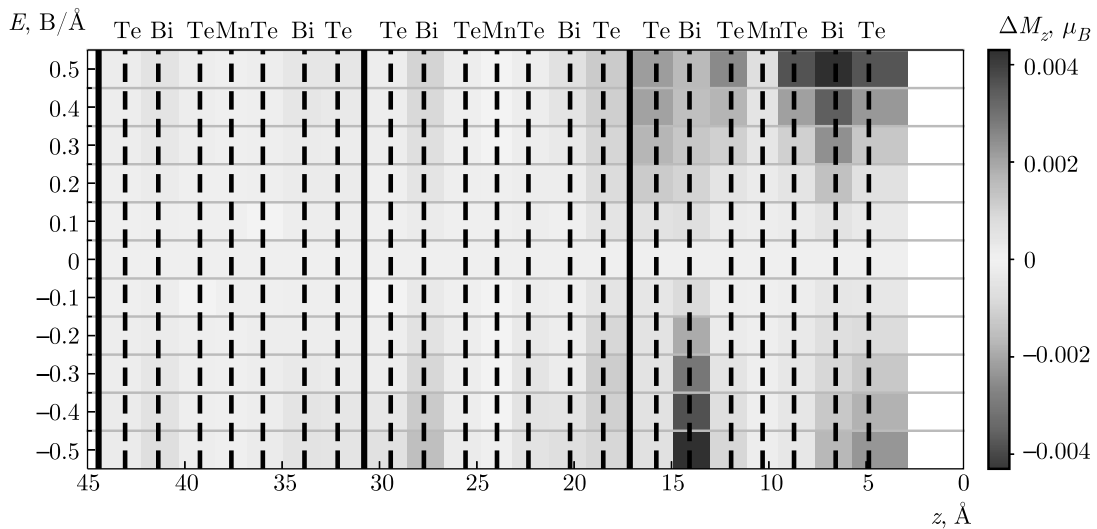


Рис. 6. (В цвете онлайн) Индуцированные изменения магнитных моментов на каждом из атомов в первых трех блоках относительно $E = 0$ в зависимости от приложенного электрического поля. Изменения величин магнитных моментов показаны цветом в диапазоне, представленном на цветовой шкале

имеют противоположные знаки, что в сумме может приводить к частичному нивелированию эффекта от данного изменения магнитных моментов. Более того, абсолютные величины изменений магнитных

моментов также оказываются достаточно малыми по сравнению со значениями магнитных моментов на данных атомах, см. рис. 1а. Таким образом, данный эффект не может быть определяющим при из-

менении величины запрещенной зоны в точке Дирака, хотя и может модулировать МЭ-отклик системы.

С другой стороны, существенную роль в формировании зонной структуры ТИ (магнитных ТИ) играет СО-взаимодействие [32]. Его изменение может приводить к модификации структуры ТПС и, как следствие, к вариации величины запрещенной зоны в точке Дирака в случае магнитных ТИ. Можно также предположить, что существенное влияние будет оказывать изменение величины СО-взаимодействия в приповерхностном слое атомов (Te1 и Bi2 для MnBi_2Te_4 , см рис. 1а). В частности, подобное изменение может быть вызвано вариацией градиента поверхностного потенциала (подобно зависимости атомного СО-взаимодействия от величины атомного градиента потенциала) и/или наличием примесей (дефектов, вакансий) с меньшей величиной СО-взаимодействия в данных слоях [32].

Для проверки данного предположения были проведены расчеты электронных структур MnBi_2Te_4 при искусственном изменении величины СО-взаимодействия для поверхностных атомов Te1 и Bi2 в большую и меньшую стороны относительно исходного значения (СО-взаимодействие остальных атомов оставалось неизменным, внешнее поле не прикладывалось). Полученные расчетные дисперсионные зависимости представлены выше на рис. 3 (нижний ряд). Показана вводимая модуляция СО-взаимодействия относительно исходной величины, принятой за единицу. Эта величина имеет смысл коэффициента СО-взаимодействия k_{SOC} (spin-orbit coupling factor, SOC factor). Расчеты при обычном значении СО-взаимодействия для Te1 и Bi2 представлены, например, на рис. 1б,в. Как видно на рис. 3, запрещенная зона, отмеченная серыми прямоугольниками, может быть существенно изменена за счет вводимой модуляции СО-взаимодействия. Более наглядно изменения величины запрещенной зоны от величины СО-взаимодействия представлены на рис. 4б. Видно, что максимальное значение наблюдается при исходном (-1) значении СО-взаимодействия. При его увеличении или уменьшении наблюдается уменьшение запрещенной зоны, хотя оно имеет немного разную динамику изменения относительно исходного значения. Видна качественная корреляция с зависимостью запрещенной зоны от приложенного внешнего поля (или градиента потенциала) на рис. 4а. Также на основе расчетов были получены зависимости локализации состояний верхней и нижней частей конуса Дирака при изменении величины СО-взаимодействия — соответственно рис. 5б и 5г. Здесь также видна

корреляция с поведением данных состояний от приложенного поля.

Обнаруженные корреляции между зависимостями на рис. 4а и 4б, а также поведением локализации ТПС на рис. 5а,б и 5в,г показывают схожий характер влияния изменения градиента поверхностного потенциала и модуляции СО-взаимодействия поверхностных атомов на величину запрещенной зоны в точке Дирака. В свою очередь, это может свидетельствовать о причинно-следственной связи данных эффектов.

4. ВЫВОДЫ

В рамках работы методом ФЭСУР экспериментально была показана возможность существования различных величин запрещенной зоны в точке Дирака для различных образцов АФМ ТИ MnBi_2Te_4 . Используя расчеты методом теории функционала плотности при различных приложенных электрических полях мы показали, что данные изменения в величинах запрещенной зоны могут быть связаны с изменениями локального градиента поверхностного потенциала для разных образцов. Проведенные расчеты показали возможность уменьшения величины запрещенной зоны в точке Дирака от 81 мэВ до 5 мэВ при приложении внешнего электрического поля напряженностью $E = -0.5 \text{ В/Å}$. Для электрического поля противоположной направленности величина запрещенной зоны первоначально увеличивается до 89 мэВ при $E \approx 0.15 \text{ В/Å}$, а затем начинает уменьшаться до 76 мэВ при $E = 0.5 \text{ В/Å}$. Кроме того, наблюдались изменения локализации ТПС и магнитных моментов поверхностных атомов при приложении поля, которые могут играть роль в изменении величины запрещенной зоны и модуляции магнитоэлектрического отклика. С другой стороны, при помощи расчетов было показано, что вариация СО-взаимодействия приповерхностных атомов Te1 и Bi2 также может приводить к подобным изменениям запрещенной зоны и локализации ТПС. Подобие результатов при вариации градиента поверхностного потенциала и СО-взаимодействия может говорить о взаимосвязи данных эффектов.

Проблема влияния приложенного электрического поля, изменения градиента поверхностного потенциала или СО-взаимодействия на величину запрещенной зоны в точке Дирака является сложной проблемой и требует дальнейшего более детального анализа. Однако при этом представленные результаты теоретически предсказывают возможность ис-

кусственной модуляции величины запрещенной зоны в точке Дирака приложенным электрическим полем, что может быть использовано для модуляции магнитно-электрических свойств систем на основе MnBi_2Te_4 в прикладных исследованиях и задачах.

5. МЕТОДЫ

Измерения дисперсионных зависимостей топологических состояний проводились методом ФЭСУР на установке μ -Laser в ARPES-центре синхротронного излучения HiSOR (Хиросима, Япония) с улучшенным угловым и энергетическим разрешением и высоким пространственным разрешением лазерного пучка (диаметр пятна около 5 мкм) при энергии излучения $h\nu = 6.3$ эВ.

Эксперимент проводился с использованием анализатора Scienta R4000 при угле падения лазерного излучения 50° относительно нормали к поверхности.

Монокристаллы MnBi_2Te_4 были синтезированы вертикальным методом Бриджмена в Новосибирском государственном университете.

Чистые поверхности образцов получали сколом в сверхвысоком вакууме. Базовое давление в процессе эксперимента было на уровне $(1-2) \cdot 10^{-11}$ мбар.

Расчеты электронной структуры были выполнены в рамках релятивистской теории функционала плотности, реализованной в коде OpenMX, где базисные функции представлены локализованными псевдоатомными орбиталями [33–35], а потенциал заменен на сохраняющий норму псевдопотенциал [36]. В расчетах была использована обменно-корреляционная энергия в PBE-версии приближения обобщенного градиента [37]. Точность численного интегрирования в реальном пространстве определялась энергией отсечки 200 Ry с критерием сходимости по полной энергии $3 \cdot 10^{-5}$ эВ. Поверхностная зона Бриллюэна представлялась сеткой 7×7 k -точек.

Базисные функции задавались следующим образом:

$$\text{Bi}8.0 - s3p3d2f2, \text{Te}7.0 - s3p3d2f1, \text{Mn}6.0 - s3p3d2.$$

Данная нотация на примере атома висмута означает, что волновые функции задавались посредством трех примитивных орбиталей для каждого s - и p -каналов, двух орбиталей для d -каналов и одной орбитали для f -каналов радиусом 8.0 ат. ед. Метод DFT+U [38] в схеме Дударева [39] использовался для d -состояний Mn с параметром $U = 5$ эВ [20].

Рассчитываемая система представляла собой повторяющийся слэб (пластина образца), состоящий из шести семислойных блоков MnBi_2Te_4 .

Между слэбами помещался вакуумный слой толщиной 12 Å, для предотвращения взаимодействия между ними. Однородное внешнее электрическое поле пилообразной формы прикладывалось вдоль нормали к поверхности совместно с граничными условиями «вакуум–слэб–вакуум» в рамках метода эффективной экранирующей среды [40], чтобы избежать искусственного взаимодействия между слэбами. Спиновые магнитные моменты атомов рассчитывались исходя из разности населенностей по Малликену.

Финансирование. Работа выполнена в рамках финансовой поддержки Министерства науки и высшего образования РФ (грант № 075-15-2020-797 (13.1902.21.0024)).

ЛИТЕРАТУРА

1. X. L. Qi, T. L. Hughes, and S. C. Zhang, Phys. Rev. B **78**, 195424 (2008).
2. X. L. Qi and S. C. Zhang, Rev. Mod. Phys. **83**, 1057 (2011).
3. C. X. Liu, S. C. Zhang, and X. L. Qi, Ann. Rev. Condens. Matter Phys. **7**, 301 (2016).
4. Y. Tokura, K. Yasuda, and A. Tsukazaki, Nature Rev. Phys. **1**, 126 (2019).
5. C. Z. Chang and M. Li, J. Phys.: Condens. Matter **28**, 123002 (2016).
6. J. Wang, B. Lian, X. L. Qi, and S. C. Zhang, Phys. Rev. B **92**, 081107 (2015).
7. Y. Deng, Y. Yu, M. Z. Shi et al., Science **367**, 895 (2020).
8. A. M. Essin, J. E. Moore, and D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. **102**, 146805 (2009).
9. Z. Liu and J. Wang, Phys. Rev. B **101**, 205130 (2020).
10. S. Coh, D. Vanderbilt, A. Malashevich et al., Phys. Rev. B **83**, 085108 (2011).
11. D. Xiao, J. Jiang, J. H. Shin et al., Phys. Rev. Lett. **120**, 056801 (2018).
12. S. Grauer, K. M. Fijalkowski, S. Schreyeck et al., Phys. Rev. Lett. **118**, 246801 (2017).
13. T. Morimoto, A. Furusaki, and N. Nagaosa, Phys. Rev. B **92**, 085113 (2015).
14. K. Nomura and N. Nagaosa, Phys. Rev. Lett. **106**, 166802 (2011).

15. S. Y. Xu, M. Neupane, C. Liu et al., *Nature Phys.* **8**, 616 (2012).
16. Y. L. Chen, J. H. Chu, J. G. Analytis et al., *Science* **329**, 659 (2010).
17. J. Henk, M. Flieger, I. V. Maznichenko et al., *Phys. Rev. Lett.* **109**, 076801 (2012).
18. A. M. Shikin, A. A. Rybkina, D. A. Estyunin et al., *Phys. Rev. B* **97**, 245407 (2018).
19. A. M. Shikin, D. A. Estyunin, Yu. I. Surnin et al., *Sci. Rep.* **18**, 4813 (2019).
20. M. M. Otrokov, I. I. Klimovskikh, H. Bentmann et al., *Nature* **576**, 416 (2019).
21. D. Zhang, M. Shi, T. Zhu et al., *Phys. Rev. Lett.* **122**, 206401 (2019).
22. J. Li, Y. Li, S. Du et al., *Sci. Adv.* **5**, eaaw5685 (2019).
23. Y. Gong, J. Guo, J. Li et al., *Chinese Phys. Lett.* **36**, 076801 (2019).
24. S. H. Lee, Y. Zhu, Y. Wang et al., *Phys. Rev. Res.* **1**, 012011 (2019).
25. Z. S. Aliev, I. R. Amiraslanov, D. I. Nasonova et al., *J. Alloys Comp.* **789**, 443 (2019).
26. Y. J. Hao, P. Liu, Y. Feng et al., *Phys. Rev. X* **9**, 041038 (2019).
27. Y. J. Chen, L. X. Xu, J. H. Li et al., *Phys. Rev. X* **9**, 041040 (2019).
28. P. Swatek, Y. Wu, L.-L. Wang et al., *Phys. Rev. B* **101**, 161109 (2020).
29. D. A. Estyunin, I. I. Klimovskikh, A. M. Shikin et al., *APL Mater.* **8**, 021105 (2020).
30. A. M. Shikin, D. A. Estyunin, I. I. Klimovskikh et al., *Sci. Rep.* **10**, 13226 (2020).
31. A. M. Shikin, D. A. Estyunin, N. L. Zaitsev et al., *Phys. Rev. B* **104**, 115168 (2021).
32. S. Y. Xu, Y. Xia, L. A. Wray et al., *Science* **332**, 560 (2011).
33. T. Ozaki, *Phys. Rev. B* **67**, 155108 (2003).
34. T. Ozaki and H. Kino, *Phys. Rev. B* **69**, 195113 (2004).
35. T. Ozaki and H. Kino, *Phys. Rev. B* **72**, 045121 (2005).
36. N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
37. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
38. M. J. Han, T. Ozaki, and J. Yu, *Phys. Rev. B* **73**, 045110 (2006).
39. S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov et al., *Phys. Rev. B* **57**, 1505 (1998).
40. M. Otani and O. Sugino, *Phys. Rev. B* **73**, 111407 (2006).

ВОЛНОВЫЕ РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИИ ПРИ ИНЖЕКЦИИ С КАТОДА И НАГРЕВЕ СВЕРХУ

*Б. Л. Смородин**

*Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, Пермь, Россия*

Поступила в редакцию 2 августа 2021 г.,
после переработки 31 августа 2021 г.
Принята к публикации 31 августа 2021 г.

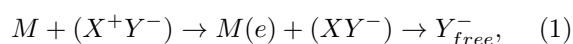
Проведено численное моделирование двумерных волновых электроконвективных течений и переходных процессов в слабопроводящей неизотермической жидкости, заполняющей плоский горизонтальный конденсатор, возникающих за счет действия постоянного электрического поля на инжектированный с катода заряд. Получены зависимости характеристик волновых течений (амплитуды функции тока, частоты колебаний в фиксированной точке конвективной ячейки, фазовой скорости волны) от интенсивности нагрева и величины электрического поля. Построены бифуркационные диаграммы и карта устойчивых волновых решений. Для переходного процесса от режима стоячих волн к режиму бегущих волн проанализированы поведение траекторий на характеристической плоскости и эволюция пространственных гармоник.

DOI: 10.31857/S0044451022010126

1. ВВЕДЕНИЕ

Изотропные слабопроводящие жидкости [1] и жидкие кристаллы [2, 3] демонстрируют разнообразие нелинейных электроконвективных структур, возникающих в электрическом поле, что представляет значительный интерес как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. В изотропной слабопроводящей жидкости под действием электрического поля может существовать электроконвекция вследствие действия различных механизмов зарядообразования в ней: инжекционного, электротермического, диэлектрофоретического и других [1, 4, 5]. Инжекционный механизм характеризуется образованием свободного заряда на границе электрод–жидкость в результате окислительно-восстановительных электрохимических реакций [6, 7], благодаря которым в приграничных зонах генерируются заряды одного знака с зарядом электродов: отрицательные на катоде или положительные на аноде. Нейтральная примесь у металлического электрода, содержащего либо недостаток электронов (анод), либо их избыток (катод), отдает электрон (на аноде) или захватывает его (на катоде), становясь ионом

того же знака, что и электрод. Генерируемые ионы отталкиваются от заряженной тем же зарядом поверхности — заряд инжектируется в жидкость. Проводимость жидкости, приобретаемая благодаря подобному механизму, называется инжекционной. Например, возникновение заряда в области катода в рассматриваемом в данной статье случае характеризуется окислительно-восстановительной реакцией [8]:



где M — металлический электрод, отдающий ионной паре (X^+Y^-) электрон e , Y_{free}^- — инжектируемая ионная компонента. Схема (1), в которой на катоде образуется отрицательный заряд, представляет классический пример униполярной инжекции.

Возникновение конвективного течения слабопроводящей жидкости во внешнем электрическом поле плоского конденсатора при инжекции заряда можно пояснить следующим образом. В прикатодном слое образуется отрицательный заряд, который благодаря подвижности в электрическом поле проникает в жидкость. Сила Кулона, действуя на распределенный в объеме заряд, генерирует электроконвективное течение.

Исследования поведения изотермической жидкости в постоянном электрическом поле показали, что в результате обратной бифуркации возникает

* E-mail: bsmorodin@yandex.ru

стационарная электроконвекция [9–11]. В некотором интервале изменения электрического числа Рэлея, зависящего от напряжения на электродах, имеется гистерезисный переход между двумя устойчивыми режимами: ионной проводимости (conductive state), когда жидкость находится в покое, и электроконвективного течения.

Электроконвекция неизотермической жидкости демонстрирует большее разнообразие и открывает дополнительные возможности благодаря взаимодействию кулоновских сил и сил плавучести. Естественным образом здесь возникает усиление [12, 13] или ослабление теплопередачи [14] при нагреве конвективных ячеек снизу за счет направления кулоновской силы при сильной инжекции заряда. Увеличение теплообмена в замкнутой области связывается с увеличением числа конвективных ячеек с ростом электрического числа Рэлея. В [15] рассмотрен нагрев замкнутой полости сбоку (сила плавучести и кулоновские силы направлены ортогонально друг к другу) и обнаружено, что среди различных течений жидкости возможны хаотические.

Исследование нелинейной стадии электроконвекции при нагреве сверху, когда сила плавучести и сила Кулона противоположны друг другу [8], показывает, что нагрев слоя сверху препятствует возникновению стационарной конвекции (порог конвекции повышается), а течение жидкости может возникать и колебательным образом: в результате прямой бифуркации Хопфа. В результате численного моделирования в зависимости от параметров задачи обнаружены различные периодические колебательные режимы: стоячей волны (SW), бегущей волны (TW), модулированной бегущей волны (MTW), модулированной стоячей волны (MSW), которые могут быть реализованы в горизонтальном слое или кольцевых каналах.

Влияние интенсивности нагрева сверху (изменение числа Рэлея) на эволюцию электроконвективных режимов исследовано в [16] при фиксированном значении электроконвективного параметра $T = 6820$. Однако представленная в [16] бифуркационная диаграмма содержит неполную информацию и требует уточнения и ответов на важные вопросы. Что происходит с режимом бегущих волн при уменьшении модуля числа Рэлея? Согласно результатам линейной теории [8] при малых нагревах сверху колебательная неустойчивость уступает место монотонной, и режим бегущих волн не должен существовать. Когда и как разрушается этот режим и происходит переход к стационарной конвекции?

В данной работе проанализированы двумерные режимы электроконвекции в горизонтальном конденсаторе, заполненном слабопроводящей жидкостью, при инжекции заряда с катода и нагреве сверху. Исследовано влияние внешнего электрического поля и интенсивности нагрева на эволюцию электроконвективных колебательных течений (стоячих и бегущих волн) в межэлектродном промежутке и переходные процессы и даны ответы на поставленные выше вопросы. Получены бифуркационные диаграммы и построена карта существования устойчивых решений. Проанализирована эволюция полей функции тока, температуры и плотности заряда для режима модулированных бегущих волн.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим находящийся в поле тяжести горизонтальный конденсатор толщиной d и введем декартову систему координат, ось x которой направлена вдоль катода, а ось z — перпендикулярно ему вниз (рис. 1). К обкладкам конденсатора приложены разность потенциалов V_0 и разность температур Θ . Конденсатор заполнен слабопроводящей жидкостью с плотностью $\rho = \rho_0(1 - \beta\theta)$, линейно зависящей от температуры (θ — отклонение температуры от некоторого среднего значения), коэффициентом теплового расширения β , вязкостью ν , температуропроводностью χ , диэлектрической проницаемостью ε . Предполагается, что все характеристики жидкости и коэффициент подвижности ионов K не зависят от величины электрического поля и температуры.

Выбирая масштабы длины $[x] = d$, времени $[t] = d^2/\chi$, давления $[p] = \rho_0\nu^2/d^2$, скорости $[v] = \nu/d$, температуры $[\theta] = \Theta$, потенциала $[\Phi] = V_0$, плотности заряда $[q] = \varepsilon_0\varepsilon V_0/d^2$ (ε_0 — электрическая постоянная), запишем систему уравнений электроконвекции в случае неизотермической несжимаемой жидкости — уравнения переноса импульса, заряда, тепла, уравнения неразрывности и Пуассона [8, 10, 17]:

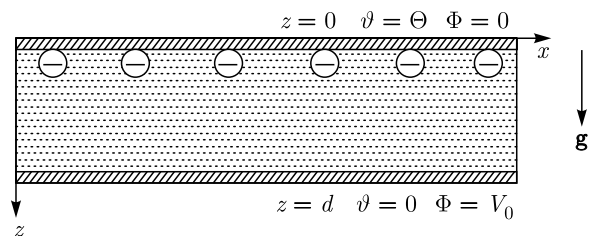


Рис. 1. Геометрия задачи

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\nabla p + \Delta \mathbf{v} + \frac{\text{Ra}}{\text{Pr}} \theta \mathbf{e} - \frac{T^2}{M^2} q \nabla \Phi, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \theta = \frac{1}{\text{Pr}} \Delta \theta, \quad (3)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) q = \frac{T}{M^2} (q^2 - \nabla \Phi \cdot \nabla q), \quad (4)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (5)$$

$$\Delta \Phi = -q, \quad (6)$$

где \mathbf{v} — скорость, p — давление, q — плотность заряда слабопроводящей жидкости, \mathbf{e} — направленный вверх единичный вектор. На единичный объем жидкости действуют сила Кулона и сила плавучести (2). Поток заряда в уравнении для его эволюции содержит дрейф заряда в электрическом поле и конвективный перенос при движении жидкости (4). В случае отсутствия проскальзывания на идеально теплопроводящих электродах граничные условия записываются в виде

$$\begin{aligned} z = 0: \quad \mathbf{v} = 0, \quad \theta = 1, \quad \Phi = 0, \quad q = -A \frac{\partial \Phi}{\partial z}, \\ z = 1: \quad \mathbf{v} = 0, \quad \theta = 0, \quad \Phi = 1. \end{aligned} \quad (7)$$

Рассматривается случай автономной инъекции с катода, когда величина инжектируемого заряда пропорциональна величине электрического поля [10,11], при этом инъекция предполагается слабой ($A \ll 1$).

Система уравнений (2)–(6) и граничных условий (7) содержит число Рэлея $\text{Ra} = g\beta\Theta d^3/\nu\chi$ и число Прандтля $\text{Pr} = \nu/\chi$, безразмерный электроконвективный параметр $T = \varepsilon_0 \varepsilon V_0 \rho_0 / K\nu$, параметр подвижности инжектируемых ионов $M = \sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon / K^2 \rho_0}$, а также параметр $A = ad/\varepsilon_0 \varepsilon$, характеризующий степень инъекции заряда (здесь a — размерный коэффициент, определяющий инъекцию). Подвижность заряда M может изменяться в широких пределах $4 < M < 120$ [9] в зависимости от типа носителей и вида среды.

В дальнейшем все расчеты проведены при типичных для слабопроводящих жидкостей значениях параметров $\text{Pr} = 10$, $M = 14.14$ [7,9,11], $A = 0.25$ [8,10].

3. МЕТОД РЕШЕНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОЛНОВЫХ РЕЖИМОВ

Механическое равновесие жидкости ($\mathbf{v} = 0$) характеризуется линейным распределением температуры, $\theta_0 = 1 - z$, и следующими распределениями электрического поля и заряда [10]:

$$\begin{aligned} E_z &= \frac{3A(1+2Az)^{1/2}}{(1+2A)^{3/2}-1}, \\ \Phi_0 &= \frac{(1+2Az)^{3/2}}{(1+2A)^{3/2}-1}, \\ q &= -\frac{3A^2(1+2Az)^{-1/2}}{(1+2A)^{3/2}-1}. \end{aligned} \quad (8)$$

При определенном наборе параметров задачи (T , Ra , Pr , M , A , k), где k — волновое число, малые возмущения начинают возрастать монотонным или колебательным образом, и в результате эволюции возникают конечно-амплитудные электроконвективные течения. Например, при нагреве сверху электроконвекция может возникать колебательным образом [8,18], если электроконвективный параметр превышает некоторое критическое значение $T > T_{osc}^{lin}$. В нашем случае оно будет зависеть от оставшихся управляющих параметров $T_{osc}^{lin}(\text{Ra}, M, \text{Pr}, A, k)$. При этом в горизонтальном слое или в кольцевых каналах могут установиться режимы стоячих или бегущих волн.

Численное моделирование двумерных волновых режимов электроконвекции проводилось с помощью двухполюсного метода (при решении уравнения Навье–Стокса вместо переменных скорости \mathbf{v} и давления p используются вихрь скорости φ и функция тока ψ):

$$v_x = -\frac{\partial \psi}{\partial z}, \quad v_z = \frac{\partial \psi}{\partial x}, \quad \varphi = (\text{rot } \mathbf{v})_y. \quad (9)$$

Благодаря малой инъекции ($A \ll 1$) задача может быть решена в безындукционном приближении [8,10,11]: считается, что электрическое поле в слое не зависит от конвективного переноса зарядов. Результаты решения задачи в безындукционном приближении и в полной постановке отличаются не более чем на 1%. В безындукционном приближении система уравнений электроконвекции неизотермической слабопроводящей жидкости записывается в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial z} + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \frac{\partial \psi}{\partial x} &= \\ &= \Delta \varphi - \frac{T^2}{M^2} E_z \frac{\partial q}{\partial x} - \frac{\text{Ra}}{\text{Pr}} \frac{\partial \theta}{\partial x}, \\ \frac{\partial \theta}{\partial t} - \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial z} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial \psi}{\partial x} &= \frac{1}{\text{Pr}} \Delta \theta, \\ \frac{\partial q}{\partial t} - \frac{\partial q}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial z} + \frac{\partial q}{\partial z} \frac{\partial \psi}{\partial x} &= \frac{T}{M^2} \left(q^2 + E_z \frac{\partial q}{\partial z} \right), \\ \Delta \psi &= -\varphi. \end{aligned} \quad (10)$$

Граничные условия на горизонтальных границах (7) примут вид

$$\begin{aligned}
 z = 0: \quad \psi = 0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0, \quad \theta = 1, \quad q = -A \frac{\partial \Phi_0}{\partial z}, \\
 z = 1: \quad \psi = 0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0, \quad \theta = 0.
 \end{aligned}
 \tag{11}$$

Для численного моделирования режимов бегущих волн необходимо использовать также условие периодичности всех функций, описывающих состояние системы, вдоль горизонтальной оси x с периодом $l = 2\pi/k$:

$$F(x, z, t) = F(x + l, z, t), \tag{12}$$

где $F = (\psi, \varphi, \theta, q)$.

Сформулированная выше задача об электроконвекции неоднородно нагретой жидкости (10)–(12) решалась с помощью метода конечных разностей [19], реализация которого для изотермической задачи была предложена ранее в [10, 11]. Явная схема использовалась для аппроксимации уравнения эволюции вихря. Переключение расчетов со схемы дифференцирования центральными разностями на схему с разностями «против потока» и обратно происходило в зависимости от выполнения критерия устойчивости [10]. Уравнение Пуассона для функции тока решалось методом последовательной верхней релаксации [19]. Для уравнений переноса тепла и заряда применялась явная схема с разностями «против потока».

Численное моделирование проведено для случая периодических условий в ячейке длиной $l = 2$ (волновое число $k = \pi$), на сетке из 41×21 узлов. Дальнейшее увеличение числа узлов сетки не приводило к заметному изменению результатов.

Отметим, что выбранное волновое число $k = \pi$ соответствует точке, лежащей левее минимума нейтральной кривой устойчивости. Например, при $Ra = -1800$ значения электроконвективного параметра на нейтральной кривой, полученные из решения линейной задачи: $T_{osc}^{lin}(k = \pi) = 7007.3$ и $T_{osc}^{lin}(k = 2\pi) = 6790.9$, поэтому в нашем численном моделировании могут реализовываться решения в пространственным периодом $l/2$ даже вблизи границы устойчивости.

Известно, что в плоском слое жидкости наряду с решениями с периодом l могут также возникать волны, имеющие другие периоды вдоль направления распространения волны (неустойчивость Экхуса). Кроме того, в слое благодаря нелинейной эволюции могут возрастать и различные трехмерные возмущения [20]. Эти явления способны существенно изменить наблюдаемую картину.

Для возможной экспериментальной проверки нашего рассмотрения двумерных структур и с целью

избежать указанных выше осложнений можно предложить реализацию волнового движения в кольцевом канале длиной $L = ml \gg 1$, где m — целое (размерная длина $L = ml \gg d$). Используя небольшие надкритичности, например по параметру T , и подбирая L , легко добиться выполнения условия, когда волновые возмущения с пространственными периодами l_1 , также удовлетворяющими условию $L = m_1 l_1$, находятся в области устойчивости (лежат ниже нейтральной кривой $T(k)$) [8].

Геометрия кольцевых каналов часто используется для экспериментального исследования конвективных бегущих волн, наблюдаемых в бинарных смесях спирт–вода [21, 22], для которых можно провести аналогию с электроконвекцией. Эти разные на первый взгляд системы имеют общие черты: 1) кроме конвективного переноса примеси (заряда) существуют дополнительные механизмы транспорта: термодиффузия нейтральной примеси под действием градиента температуры (дрейф заряда в электрическом поле); 2) при определенных условиях конвекция возникает колебательным образом и в результате эволюции формируется бегущая волна.

Несмотря на то, что геометрия кольцевых каналов является существенно трехмерной, в случае экспериментального исследования конвекции бинарных смесей в кольцевых каналах большого радиуса $R \gg d$ (длины $L = 2\pi R$) и ширины $b \approx (1.3d - 3d)$ [22] реализуются квазидвумерные режимы в виде валов, ось которых перпендикулярна боковым границам. Полученные в ходе численного моделирования бегущих волн в горизонтальном слое распределения концентрации и связанные с ними теневые изображения, а также бифуркационные диаграммы конвективных решений [22, 23] находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными в кольцевых [22] и прямоугольных каналах [24]. В более широких каналах ($b > 3d$) квазидвумерные валы разрушаются в результате трехмерных неустойчивостей [20, 25], в более узких ($b < 1.3d$) влияние боковых границ оказывается велико [26] и сильно отличается от предсказаний численного моделирования.

Таким образом, в случае электроконвекции слабопроводящей жидкости в геометрии кольцевых каналов с большим отношением длины к высоте и шириной ($1.3d - 3d$) следует ожидать, что в эксперименте в области небольших надкритичностей по электроконвективному параметру T будут наблюдаться моделируемые волновые движения.

Эволюция осциллирующих электроконвективных течений анализировалась на основе поведения локальных и интегральных величин, подобно тому

как было использовано в работе [27]: максимального значения функции тока в конвективной ячейке

$$\psi_{max}(t) = \max_{x,z} \psi(x, z, t); \quad (13)$$

минимального значения функции тока в конвективной ячейке

$$\psi_{min}(t) = \min_{x,z} \psi(x, z, t); \quad (14)$$

функции тока в фиксированной точке слоя, например в нашем случае при $x = l/4$, $z = 1/2$,

$$\psi_{loc}(t) = \psi(x_0 = l/4, z_0 = 1/2, t), \quad (15)$$

а также вида спектров Фурье $A(\omega)$ осцилляции функции тока в фиксированной точке.

Для характеристики установившихся и переходных решений, у которых конвективные структуры смещаются вдоль горизонтальной координаты, будем также использовать фазовую скорость волны, определяемую как производная от горизонтальной координаты максимума функции тока в конвективной ячейке:

$$v_{ph}(t) = \frac{dx(\psi = \psi_{max})}{dt}. \quad (16)$$

Расчеты показали, что вертикальная координата этого максимума в режиме стоячих и бегущих волн располагается на середине высоты конвективной ячейки $z(\psi = \psi_{max}) = 1/2$.

Кроме мгновенной фазовой скорости используем также ее среднее значение:

$$\langle v_{ph} \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} v_{ph} dt = \frac{x(\tau) - x(0)}{\tau}, \quad (17)$$

где τ — достаточно большой интервал времени, по которому проводится усреднение (в нашем случае 30 и более периодов осцилляций бегущей волны TW).

Пространственно-временное распределение полей функции тока ψ , заряда q и температуры θ и разложение этих полей в ряды Фурье по пространственным гармоникам $\hat{F}_n(t)$ позволяет детально охарактеризовать особенности различных течений жидкости. Ограничимся разложением искомых функций в ряды в горизонтальном направлении, в сечении, соответствующем середине высоты слоя ($z = 1/2$):

$$F(x, z = 1/2, t) = \hat{F}_0(t) + \sum_{n=1}^{\infty} \hat{F}_n(t) e^{iknx}. \quad (18)$$

Для описания возникающих в жидкости структур в нашем случае достаточно информации о первой $\hat{\psi}_1(t)$ и второй $\hat{\psi}_2(t)$ модах разложения функции тока, вклад третьей гармоники $\hat{\psi}_3(t)$ в общее решение мал (не превышает 1%). Наш анализ показал, что поведение гармоник температуры $\hat{\theta}_n(t)$ и заряда $\hat{q}_n(t)$ качественно воспроизводит эволюцию пространственных гармоник функции тока.

Схема расчетов для численного моделирования протестирована на результатах изотермической электроконвекции ($Ra = 0$) [10], которая возникает в результате обратной бифуркации при $T_1 = 6200$ и сосуществует с режимом механического равновесия при уменьшении электрического параметра до $T_2 = 1800$. Полученные в нашем численном моделировании результаты $T_1 = 6280$ и $T_2 = 1780$ находятся в хорошем соответствии с результатами работы [10].

Еще один элемент тестирования связан со сравнением результатов линейной теории данных расчетов в полной нелинейной постановке. При наличии нагрева сверху ($Ra < 0$) критическое значение для колебательной моды неустойчивости, полученное в ходе наших расчетов T_{osc} , отличается от результатов линейной теории T_{osc}^{lin} не более, чем на 3.5%: например, $Ra = -1800$, $T_{osc} = 6778$, $T_{osc}^{lin} = 7007.3$.

4. НЕЛИНЕЙНЫЕ РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИИ

Обсудим влияние нагрева сверху (изменение числа Рэлея) на эволюцию электроконвективных волновых режимов. В отличие от результатов [8, 16] в ходе численного моделирования обнаружено два типа бегущих волн (TW, traveling wave), изображенных для примера в случае $T = 6820$, $Ra = -1900$ на рис. 2. Изолинии вращающихся по часовой стрелке вихрей (положительная функция тока, штриховые линии), против часовой стрелки (отрицательная функция тока, сплошные линии) совмещены с полями температуры (верхний ряд) и плотности заряда (нижний ряд). Несмотря на то, что оба решения трансляционно-симметричны с пространственным периодом l , между ними имеется и различие, которое связано с тем, что интенсивности вращения соседних вихрей в бегущей волне разные. В одном режиме (TW1, бегущей слева направо волны) вращающийся по часовой стрелке положительный вихрь имеет большую интенсивность, но меньший горизонтальный размер, чем его сосед, $\psi_{max}^1 > |\psi_{min}^1|$ (рис. 2a), а в другом режиме (TW2, бегущей справа налево волны), наоборот, $\psi_{max}^2 < |\psi_{min}^2|$, при-

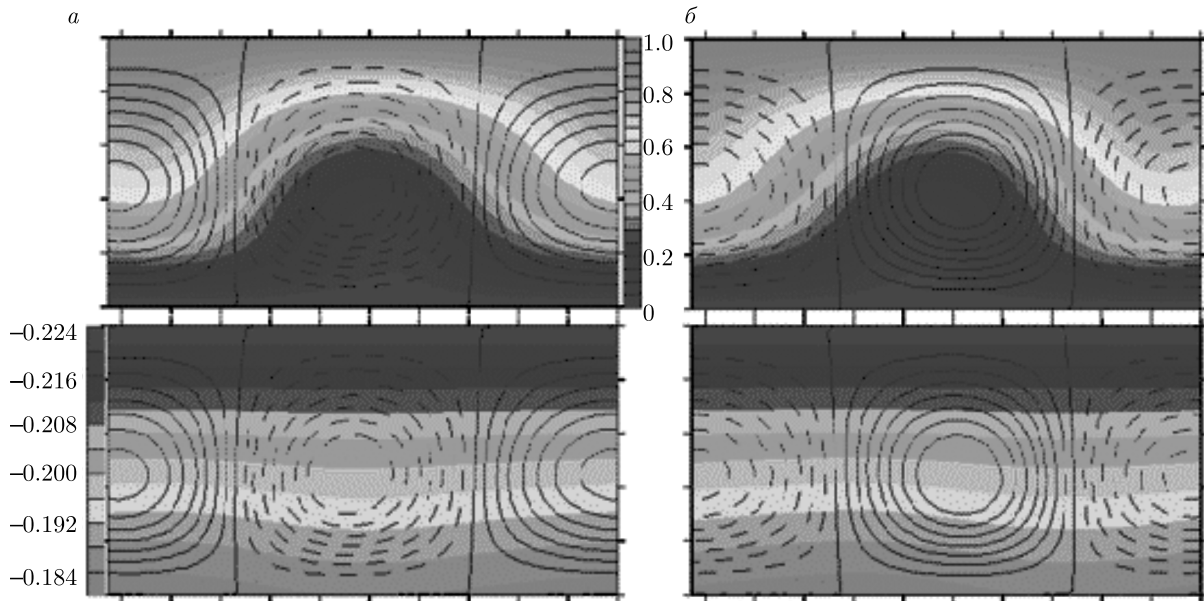


Рис. 2. (В цвете онлайн) Бегущие волны. Изолинии функции тока и температуры (верхний ряд), функции тока и заряда (нижний ряд): *a*) режим TW1, *б*) режим TW2. Штриховые линии — изолинии вращающихся по часовой стрелке вихрей (положительная функция тока), сплошные линии — изолинии вихрей, вращающихся против часовой стрелки (отрицательная функция тока). $T = 6820$, $Ra = -1900$, $A = 0.25$, $M = 14.14$, $Pr = 10$

чем $\psi_{max}^1 \simeq -\psi_{min}^2$ и $\psi_{max}^2 \simeq -\psi_{min}^1$. Различие в пространственной структуре бегущих в противоположных направлениях волн наблюдалось ранее для случая электрокондуктивного [28] или диэлектрофоретического [29] механизмов зарядообразования в жидкости.

Из рис. 2 видно, что конвективное движение сильно искажает изолинии температуры, в то время как отклонение заряда от равновесного значения (8) мало и имеет наибольшее значение у анода (нижнего электрода).

Бифуркационные диаграммы режимов при $T = 6780$ и $T = 6820$ представлены на рис. 3. Они содержат зависимости максимального значения функции тока ψ_{max}^1 (сплошная линия), ψ_{max}^2 (штриховая линия) бегущих волн (рис. 3а) и циклической частоты колебаний функции тока в фиксированной точке ячейки $\psi_{loc}(t)$ (рис. 3б) от модуля числа Рэлея. Точками на рис. 3а отмечены данные максимального значения функции тока для бегущих TW1 и стоячих волн, которые соответствуют значениям параметров ($T = 6820$, $1000 < |Ra| < 2500$ [16]). Отметим, что ранее в [8, 16] был обнаружен только один тип бегущих волн — TW1.

Частоты (рис. 3б) определяются по спектрам Фурье (рис. 4), которые могут содержать либо характерную частоту электроконвективных колеба-

ний ω_{TW} (рис. 4а, бегущая волна, ω_{TW}) и удвоенную гармонику $2\omega_{TW}$, либо дополнительно к ним частоту ω_1 (рис. 4б, MTW — модулированная бегущая волна).

Из бифуркационной диаграммы (рис. 3) видно, что уменьшение интенсивности нагрева ($|Ra|$) приводит к уменьшению максимального значения функции тока и согласно (9) ($v_z = \partial\psi/\partial x \simeq k\psi$) максимального значения вертикальной скорости электроконвекции, а следовательно, интенсивности конвективного перемешивания жидкости в волне. Основная частота колебаний ω_{TW} в фиксированной точке конвективной ячейки и фазовая скорость волны $v_{ph} = \omega_{TW}/k$ также убывают с уменьшением интенсивности нагрева.

При уменьшении степени нагрева $|Ra| < |Ra_{MTW}| = 925$ на бифуркационной диаграмме появляется новое решение (не обнаруженное в [16]): бегущая волна приобретает модуляцию по амплитуде $\psi_1 < \psi_{max}(t) < \psi_2$. При этом новая частота, связанная с модуляцией волны, возникает скачком $\omega_1 = 2.802$ и характеризует квазипериодические колебания решений в фиксированной точке конвективной ячейки (отношение $Q = \omega_1/\omega_{TW}$ не является рациональным числом). Минимальное ψ_1 и максимальное ψ_2 значения амплитуды бегущей волны также представлены на рис. 3а. С умень-

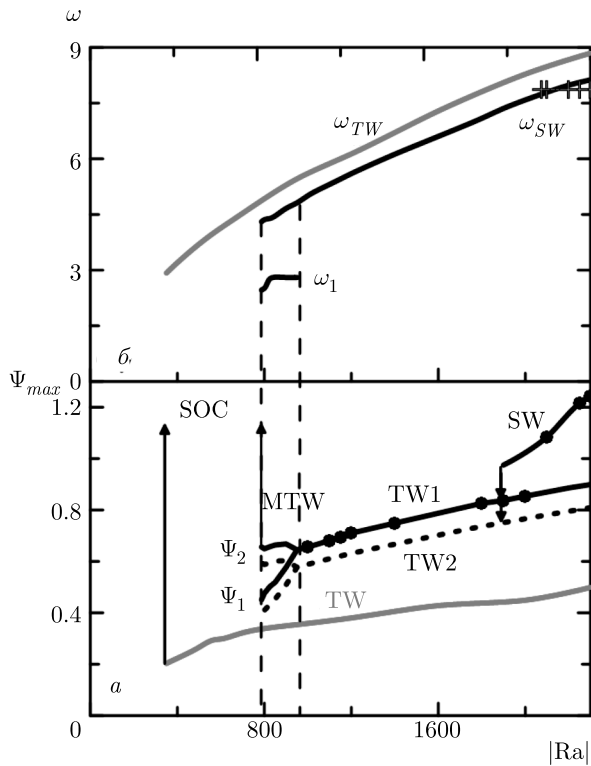


Рис. 3. (В цвете онлайн) Бифуркационные диаграммы режимов электроконвекции: зависимости *a*) максимального значения функции тока, *б*) частоты колебаний функции тока в фиксированной точке; $T = 6820$ (черные линии), 6780 (красные линии); $Ra = -1900$, $A = 0.25$, $M = 14.14$, $Pr = 10$

пением модуля числа Рэля степень модуляции амплитуды постепенно возрастет, $\delta_A = \psi_2/\psi_1$, а частота бегущей волны ω_{TW} и частота ω_1 уменьшаются (рис. 2б). При некотором критическом значении числа Рэля $|Ra_{SOC}| \approx 784$ модулированная бегущая волна теряет устойчивость, и после переходного процесса устанавливается режим интенсивной стационарной конвекции (SOC, $\psi_{SOC} = 26$). Этот режим характеризуется зеркальной симметрией между противоположно вращающимися валами SOC [8, 16].

В модулированной волне (MTW) при $|Ra| < |Ra_{MTW}|$ (например, для $T = 6820$, $|Ra| = 800$, рис. 5) периодически меняется не только амплитуда: значение $\psi_{max}(t)$ изменяется в интервале (ψ_1, ψ_2) (рис. 5а), но и фаза $v_{ph}^1 < v_{ph} < v_{ph}^2$ (рис. 5б). При этом средняя фазовая скорость MTW во всем интервале их существования удовлетворяет условию $\langle v_{ph} \rangle \simeq \omega_{TW}/k$ (например, $T = 6820$, $Ra = -800$, $\omega_{TW} = 4.33$, $k = \pi$, $\omega_1 = 2.52$, $\langle v_{ph} \rangle = 1.37$), а фазовая скорость на периоде модуляции меняется в

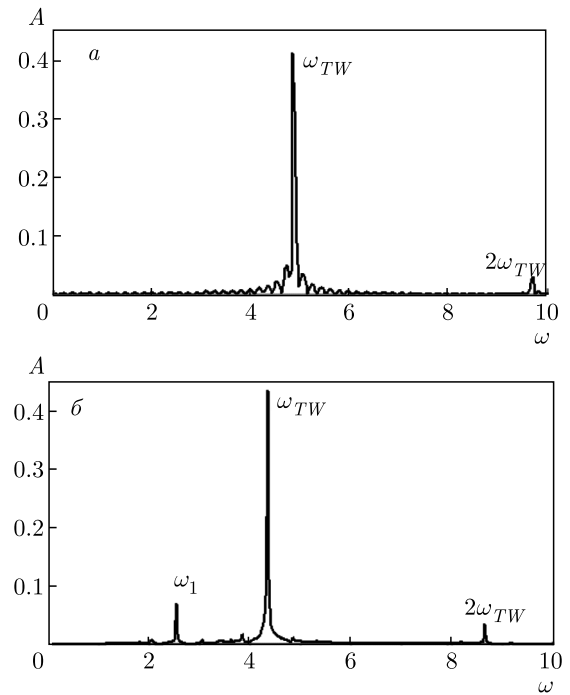


Рис. 4. Фурье-спектры колебаний функции тока в заданной точке конвективной ячейки в режимах *a*) бегущей волны ($Ra = -950$) и *б*) модулированной бегущей волны ($Ra = -800$); $T = 6820$, $A = 0.25$, $M = 14.14$, $Pr = 10$.

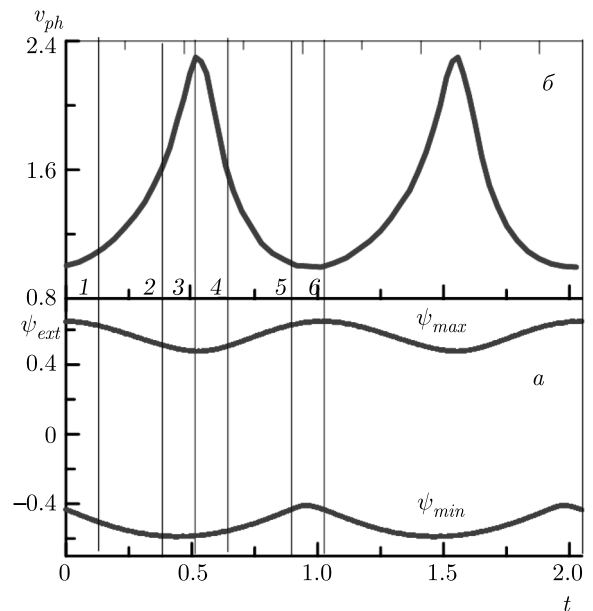


Рис. 5. Модулированная бегущая волна. Зависимости максимального и минимального значений функции тока (*a*), а также фазовой скорости волны (*б*) от времени: $Ra = -800$, $T = 6820$, $A = 0.25$, $M = 14.14$, $Pr = 10$

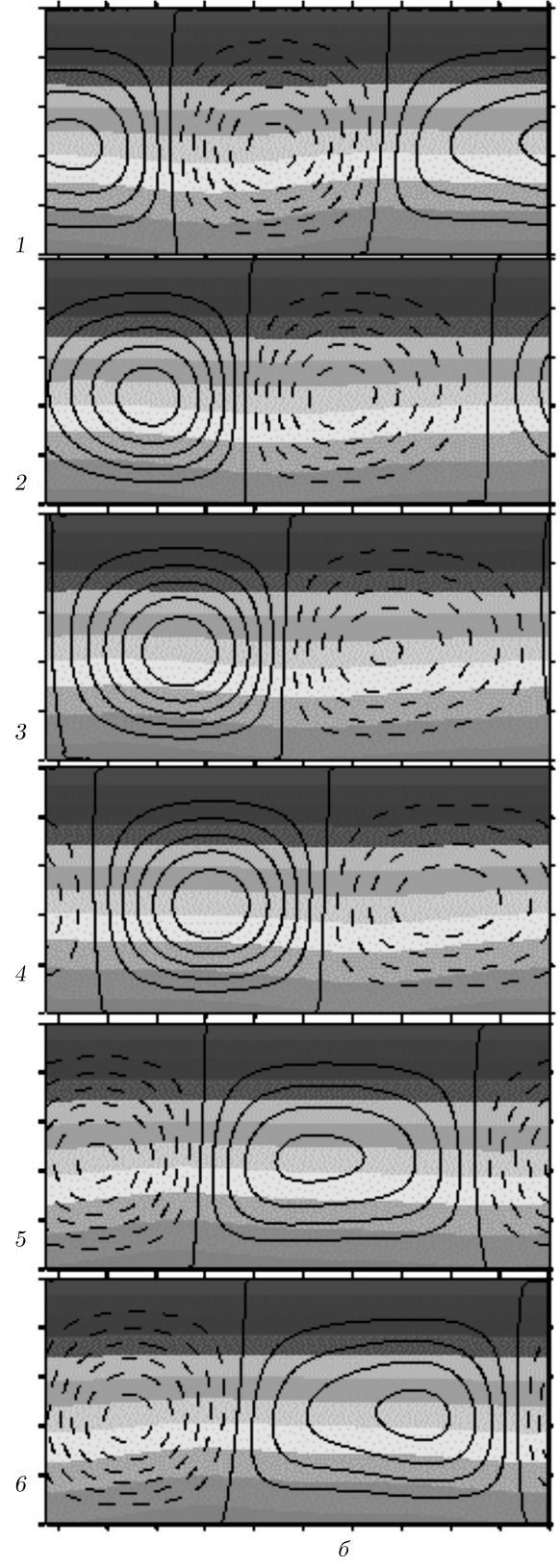
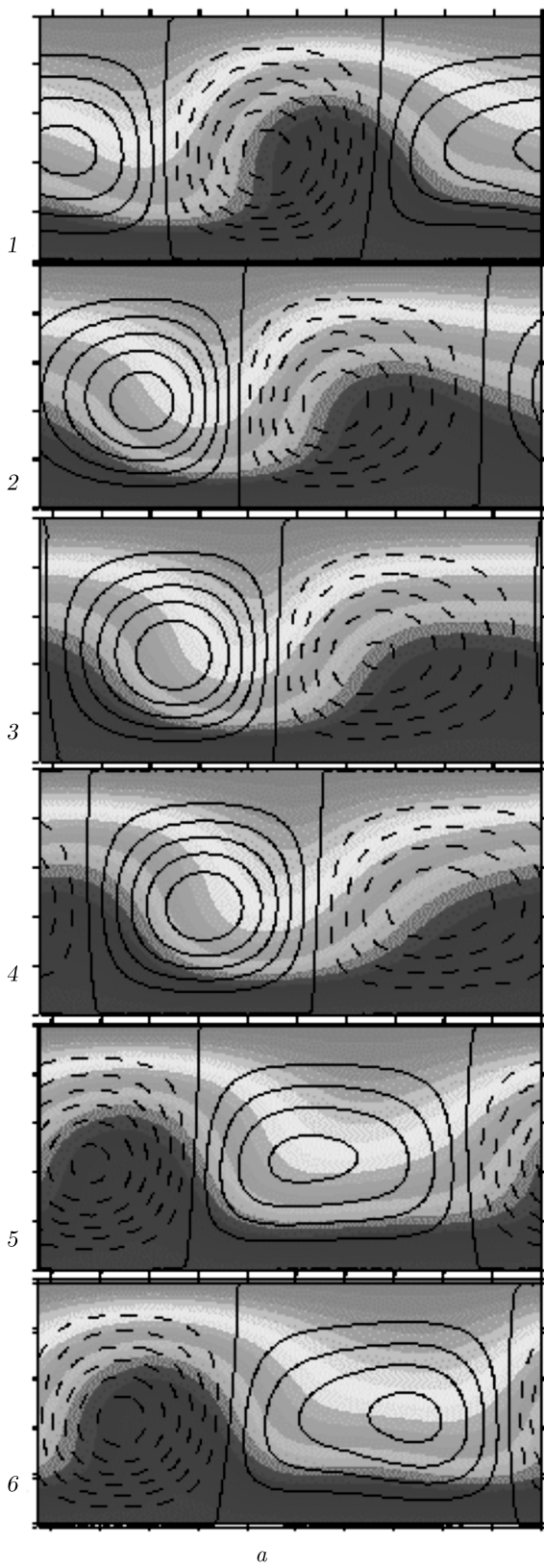


Рис. 6. (В цвете онлайн) Модулированная бегущая волна. Изолинии *a*) функции тока и температуры, *б*) функции тока и заряда в различные моменты времени. Штриховые и сплошные линии соответствуют положительным и отрицательным значениям функции тока. Числа 1–6 соответствуют моментам времени, отмеченным на рис. 5. $Ra = -800$, $T = 6820$, $A = 0.25$, $M = 14.14$, $Pr = 10$

$v_{ph}^2/v_{ph}^1 \approx 2.3$ раза. Частота модуляции $\omega_{mod} = 2\pi/T$ (T — период модуляции) связана с частотами колебаний в спектре квазипериодических колебаний (рис. 4) соотношением $\omega_{mod} = 2\omega_{TW} - \omega_1$ и одинакова для изменения фазовой скорости $v_{ph}(t)$, максимального $\psi_{max}(t)$ и минимального $\psi_{min}(t)$ значений функции тока. Колебания максимального ψ_{max} и минимального ψ_{min} значений функции тока сдвинуты по фазе. Интенсивности вращения соседних вихрей в конвективной ячейке в режиме модулированной бегущей волны различны, но в отличие от бегущей волны изменяются на периоде модуляции.

Изолинии функции тока, температуры и плотности заряда модулированной бегущей волны (MTW) в моменты времени $t_1 = T/8$, $t_2 = 3T/8$, $t_3 = 4T/8$, $t_4 = 5T/8$, $t_5 = 7T/8$, $t_6 = T$ при ($|Ra| = 800$, $\omega_{mod} = 6.123$) представлены на рис. 6 (ряды, отмеченные числами 1–6 соответствуют моментам времени t_1 – t_6 на рис. 5).

Следует обратить внимание, что сверху находится более нагретая (легкая) жидкость и течение обеспечивается силой Кулона, поднимающей более холодную (тяжелую) жидкость вверх (рис. 6*a*). Из рисунков видно направление движения волны слева направо. Общее свойство: конвективное движение значительно искажает изолинии температуры (велико отклонение изолиний от горизонтального положения в равновесии), в то время как отклонение плотности заряда от равновесного распределения (8) мало. Конвективные валы, вращающиеся по и против часовой стрелки и смещающиеся вдоль горизонтали, меняют не только свою интенсивность, но и размеры, что связано с генерацией второй пространственной гармоники $\hat{\psi}_2, \hat{\theta}_2, \hat{q}_2$ (18). Наличие высших пространственных гармоник \hat{F}_2 хорошо видно на эволюции поля температуры (рис. 5*a*).

В момент $t_1 = T/8$ фазовая скорость волны немного превышает минимальную, интенсивность электроконвекции большая, горизонтальный размер вихря, вращающегося против часовой стрелки, превышает размер соседнего. В ходе эволюции размеры соседних противоположно вращающихся вихрей осциллируют в противофазе и в моменты $t = 3T/8$ и

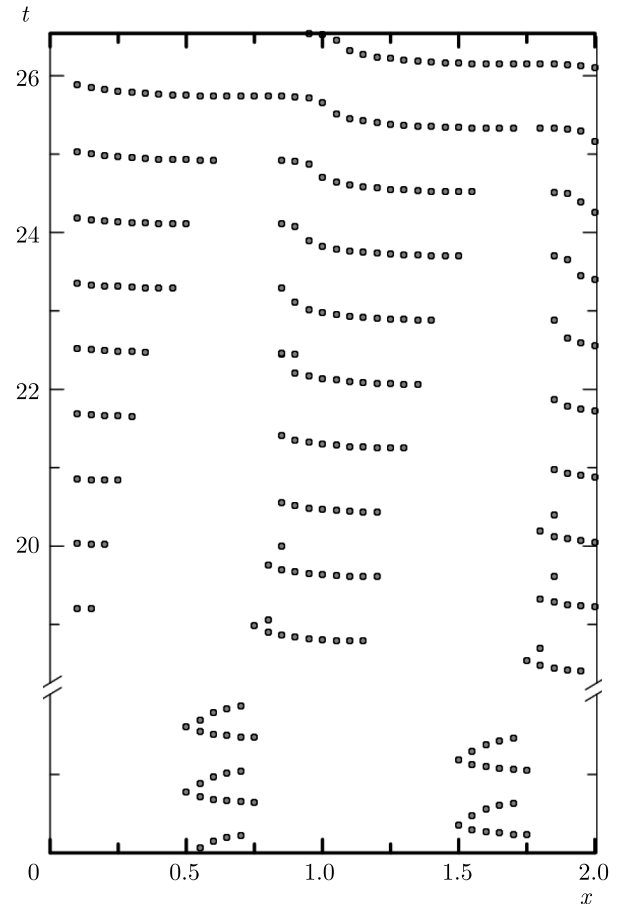


Рис. 7. Переход от стоячей волны к бегущей. Поведение координаты максимума на характеристической плоскости. $Ra = -1888$, $T = 6820$, $A = 0.25$, $M = 14.14$, $Pr = 10$

$6T/8$ практически совпадают. При $t_2 < t < t_4$ большую часть ячейки занимает вихрь, вращающийся по часовой стрелке.

При t_5, t_6 снова преобладает вихрь, направленный против часовой стрелки. В эти моменты времени нулевая изолиния (соответствующая средней температуре) имеет форму, близкую к трапеции.

На бифуркационной диаграмме (рис. 3) при $T = 6280$ присутствует область чисел Рэлея $1900 < |Ra| < 2400$, в которой сосуществуют бегущие (TW) и стоячие (SW) волны. Эта область раньше [8, 16] не была обнаружена. Отметим, что частота стоячей волны ω_{SW} немного меньше частоты бегущей ω_{TW} и практически не зависит от числа Рэлея (крестики на рис. 3*б*). В стоячей волне выполняется условие $\psi_{max}(t) = |\psi_{min}(t)|$.

Обсудим переходный процесс от стоячей волны к бегущей, отраженный для примера на рис. 7, 8 при $|Ra| = 1888$. Изменение пространственного положе-

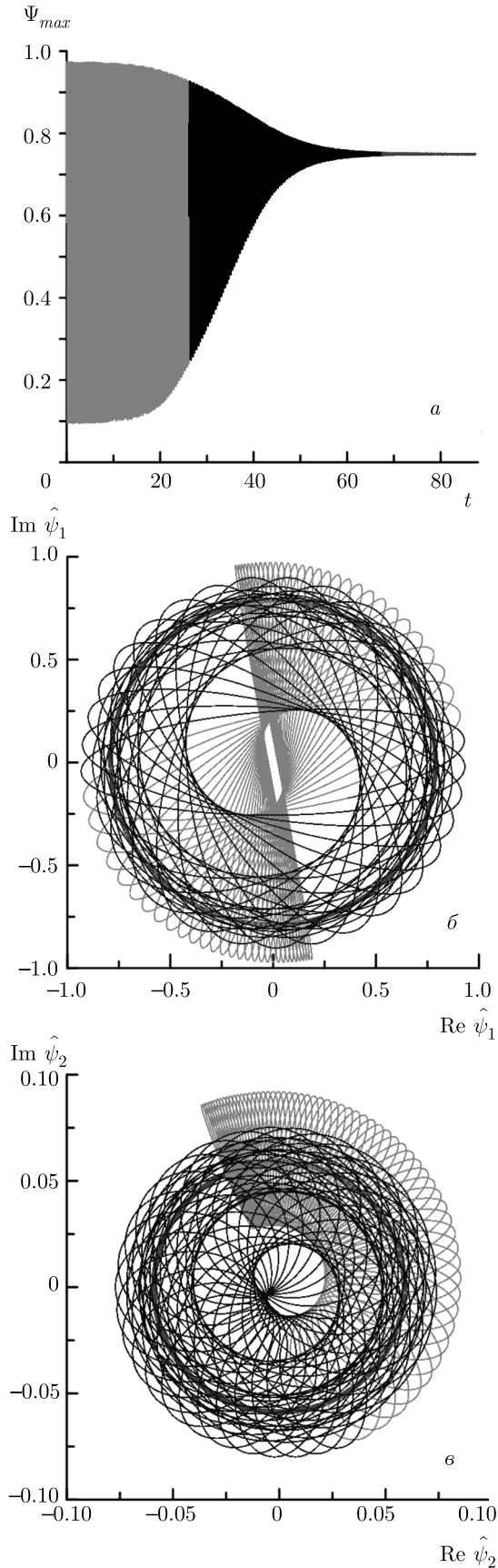


Рис. 8. (В цвете онлайн) Переход от стоячей волны к бегущей. Эволюция а) максимальной функции тока, б) первой и в) второй пространственных гармоник функции тока.
 $Ra = -1888$, $T = 6820$, $A = 0.25$, $M = 14.14$, $Pr = 10$

ния максимума функции тока на начальном интервале перехода представлено на характеристической плоскости (рис. 7, $0 < t < 26.5$, красные круги). На первом временном интервале $t < 1.88$ положение максимума функции тока осциллирует в интервалах координат $0.5 < x < 0.75$ и $1.5 < x < 1.75$, оставляя на характеристической плоскости следы в виде «подков». Нижние границы этих интервалов ($x = 0.5$ и $x = 1.5$) соответствуют положениям экстремумов первой пространственной гармоники, а сами осцилляции связаны с изменениями амплитуды второй гармоники. Через половину периода по времени происходит переключение: положение максимума сдвигается на половину длины ячейки $\pm l/2$.

В интервале $1.88 < t < 25$ характер волны изменяется. Несмотря на то, что горизонтальное движение структуры существует по-прежнему только в части конвективной ячейки, интервал координат x , при котором существует возвратное движение, уменьшается.

При $t = 25.16$ возникает сквозное движение конвективных валов через слой. Из рис. 7 видно, что формирующаяся бегущая волна движется справа налево (решение TW2) и модулирована по фазе: фазовая скорость волны равна обратному тангенсу наклона к графику $t(x)$.

Полностью переход от стоячей волны к бегущей при $Ra = -1888$ представлен на рис. 8 ($0 < t < 87.5$), где изображены эволюция максимальной функции тока (рис. 8а), а также траектории на плоскостях $\text{Re } \hat{\psi}_1 - \text{Im } \hat{\psi}_1$ (рис. 8б) и $\text{Re } \hat{\psi}_2 - \text{Im } \hat{\psi}_2$ (рис. 8в), отражающие эволюцию первой и второй пространственных гармоник функции тока. При этом на всех частях рисунка использована одинаковая цветовая кодировка: красные линии соответствуют интервалам времени Δt_1 ($0 < t < 26.5$), черные — Δt_2 ($26.5 < t < 78.32$), фиолетовые — Δt_3 ($78.32 < t < 87.5$). В результате представленного на рис. 8 процесса формируется бегущая волна TW2 (рис. 3) с $\psi_{max}^2 = 0.750$. Вклад второй гармоники (рис. 8в) на порядок меньше вклада первой (рис. 8б). Первый этап Δt_1 соответствует переходу от стоячей волны к модулированной бегущей, который был обсужден выше (рис. 7). На втором этапе Δt_2 модуляция фазовой скорости значительно изменяется, уменьшаясь по амплитуде. При дальнейшей

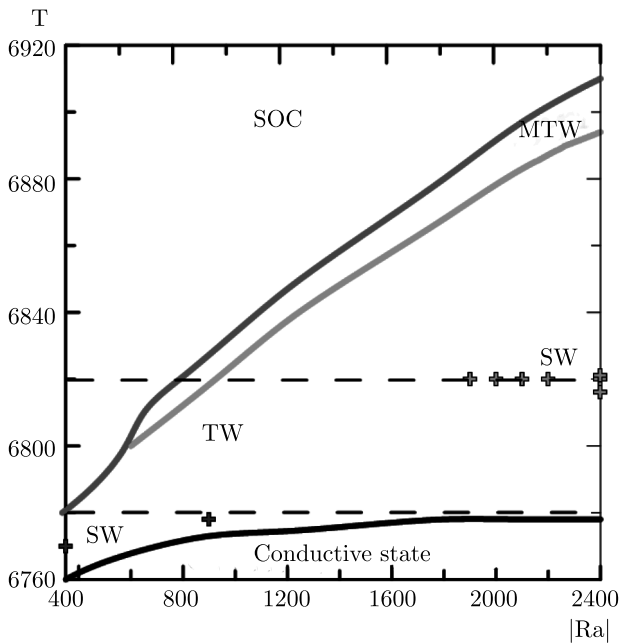


Рис. 9. (В цвете онлайн) Карта волновых режимов на плоскости (Ra, T) . $A = 0.25$, $M = 14.14$, $Pr = 10$. TW — бегущая волна, SW — стоячая волна, MTW — модулированная бегущая волна, SOC — стационарная конвекция

эволюции волны Δt_3 амплитуда модуляции фазовой скорости убывает до нуля и при $t = 78.32$ возникает бегущая с постоянными скоростью и амплитудой волна.

На рис. 8 эту волну отображают фиолетовые окружности, причем вклад второй гармоники $|\hat{\psi}_2| = 0.059$ составляет 13% от вклада первой гармоники и $|\hat{\psi}_1| = 0.792$. Вклад третьей гармоники, как отмечалось ранее, пренебрежимо мал, $|\hat{\psi}_3| = 0.0016$. Аналогичное поведение демонстрируют гармоники температуры и заряда.

При значении электрического параметра $T = 6780$ бифуркационная диаграмма меняется (рис. 3), режим модулированных бегущих волн отсутствует, а переход к стационарной конвекции (SOC) происходит от режима бегущих волн (TW) при $|Ra_{SOC}| \approx 337$. Отметим, что различие между двумя режимами бегущих волн TW1 и TW2 по-прежнему существует, но в пределах графика этого не заметно. Частота бегущей волны уменьшается с уменьшением интенсивности нагрева (рис. 3б).

Итоговая карта различных волновых режимов представлена на плоскости (Ra, T) , см. рис. 9. В зависимости от расположения точки на этой плоско-

сти устойчивыми могут быть различные решения. Нижняя (черная) граница отделяет область покоящейся жидкости (conductive state) от установившихся волновых режимов. При фиксированном числе Рэлея и увеличении электроконвективного параметра T выше этой границы начинают возрастать колебательные возмущения и формируется стоячая электроконвективная волна (SW), которая с ростом параметра T разрушается с формированием бегущей волны (TW). Устойчивые стоячие волны отмечены зелеными крестиками. В стоячей волне энергия перетекает между первой и второй пространственными гармониками, как это было проанализировано выше. Дальнейший рост параметра T приводит к появлению относительно узкой зоны модуляции бегущей волны (MTW) по амплитуде и по фазе, а затем к разрушению волнового режима и переходу к режиму стационарной конвекции (SOC). С ростом интенсивности нагрева сверху $|Ra|$ порог устойчивости T_{osc} повышается, а область существования волновых режимов расширяется.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена эволюция двумерных волновых режимов конвекции (бегущих и модулированных бегущих волн), возникающих в конденсаторе, заполненном нагреваемой сверху слабопроводящей жидкостью при инъекции заряда с катода. Для различных значений электроконвективного параметра T , характеризующего влияние электрического поля на заряженную жидкость, построены бифуркационные диаграммы. Показано, что уменьшение интенсивности нагрева приводит к уменьшению как максимального значения функции тока, а следовательно, интенсивности конвективного перемешивания жидкости в волне, так и основной частоты колебаний, а следовательно, и фазовой скорости горизонтального движения волны. При некотором критическом значении числа Рэлея $Ra_{MTW} = f(T)$ происходит переход к модулированной бегущей волне, а затем при $|Ra_{SOC}| < |Ra_{MTW}|$ еще один переход к режиму стационарной конвекции (SOC). Обнаружена область сосуществования режимов бегущих и стоячих волн. На основе изучения положения координаты максимальной функции тока на характеристической плоскости и поведения пространственных гармоник проанализирован режим разрушения стоячей волны и переход к режиму бегущей волны. Получена карта волновых режимов электроконвекции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Остроумов, *Взаимодействие электрических и электрогидродинамических полей*, Наука, Москва (1979).
2. M. C. Cross and P. C. Hohenberg, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 851 (1993).
3. *Pattern Formation in Liquid Crystals*, ed. by A. Buka and L. Kramer, Springer, New York (1995).
4. M. J. Gross and J. E. Porter, *Nature* **212**, 1343 (1966).
5. М. К. Болога, Ф. П. Гросу, И. А. Кожухарь, *Электроконвекция и теплообмен*, Штиинца, Кишинев (1977).
6. Ю. К. Стишков, А. А. Остапенко, *Электрогидродинамические течения в жидких диэлектриках*, Изд-во Ленингр. унив., Ленинград (1989).
7. F. Pontiga and A. Castellanos, *Phys. Fluids* **6**, 1684 (1994).
8. А. Н. Мордвинов, Б. Л. Смородин, *ЖЭТФ* **141**, 997 (2012).
9. J. C. Lacroix, P. Atten, and E. J. Hopfinger, *J. Fluid Mech.* **69**, 539 (1975).
10. А. Н. Верещага, Е. Л. Тарунин, в сб. *Численное и экспериментальное моделирование гидродинамических явлений в невесомости*, УрО АН СССР, Свердловск, с. 93 (1988).
11. А. Н. Верещага, в сб. *Гидродинамика и процессы тепломассопереноса*, УрО АН СССР, Свердловск, с. 42 (1989).
12. Ph. Traore, A. T. Perez, D. Koulova, and H. J. Ro-mat, *J. Fluid Mech.* **658**, 279 (2010).
13. J. Wu and P. Traore, *Numer. Heat Transfer A Appl.* **68**(5), 471 (2015).
14. T. F. Li, K. Luo, and H. L. Yi, *Phys. Fluids* **31**, 064106 (2019).
15. R. D. Selvakumar, J. Wu, J. Huang, and P. Traoré, *Int. J. Heat Fluid Flow* **89**, 108787 (2021).
16. В. А. Ильин, В. Н. Александрова, *ЖЭТФ* **157**, 349 (2020).
17. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Гидродинамика*, Наука, Москва (1986).
18. Б. Л. Смородин, А. В. Тараут, *Изв. РАН, сер. Механика жидкости и газа* **1**, 3 (2010).
19. Е. Л. Тарунин, *Вычислительный эксперимент в задачах свободной конвекции*, Изд-во Иркут. унив., Иркутск (1990).
20. F. H. Busse, in *Hydrodynamic Instabilities and the Transition to Turbulence. Topics in Applied Physics*, ed. by H. L. Swinney and J. P. Gollub, Vol. **45**, Springer, Berlin, Heidelberg (1981).
21. J. Niemela, G. Ahlers, and D. Cannel, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1365 (1990).
22. K. D. Eaton, D. R. Ohlsen, S. Y. Yamamoto, C. M. Surko, W. Barten, M. Lücke, M. Kamps, and P. Kolodner, *Phys. Rev. A* **43**, 7105 (1991).
23. W. Barten, M. Lücke, M. Kamps, and R. Schmitz, *Phys. Rev. E* **51**, 5636 (1995).
24. B. L. Winkler and P. Kolodner, *J. Fluid Mech.* **240**, 31 (1992).
25. P. Kolodner, C. M. Surko, and H. Williams, *Physica D* **37**, 319 (1989).
26. M. Liu and J. R. de Bruyn, *Can. J. Phys.* **70**, 689 (1992).
27. Б. Л. Смородин, А. В. Тараут, *ЖЭТФ* **145**, 180 (2014).
28. В. А. Ильин, Б. Л. Смородин, *Прикл. мех. технич. физ.* **49**(3), 20 (2008).
29. E. B. Barry, H. N. Yoshikawa, M. T. Fogaing, C. Kang, and I. Mutabazi, *Micrograv. Sci. Technol.* **33**, 162021 (2021).

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

В ЖЭТФ публикуются статьи, содержащие изложение оригинальных научных результатов, не опубликованных и не предназначенных к публикации в другом месте. В отдельных случаях по заказу редколлегии публикуются актуальные статьи обзорного характера.

Редакция ЖЭТФ принимает статьи как на русском, так и на английском языках. С 1 сентября 2016 г. по требованию МАИК статьи, поступившие в редакцию на английском языке, будут переводиться на русский язык для русскоязычной версии журнала.

Редакция рекомендует направлять статьи в электронном виде по электронной почте или загружать их в режиме «on-line» через сайт журнала <http://jetp.ac.ru/>

Издательство требует от авторов при публикации статьи заключения договора о передаче авторских прав. Заполненные и подписанные договоры (форма договоров отправляется авторам **ВМЕСТЕ С КОРРЕКТУРОЙ**) могут быть представлены лично или по электронной почте в отсканированном виде (PDF файлы).

По всем вопросам можно обращаться в редакцию.

Адрес: 117334, Москва, ул. Косыгина, д. 2, Редакция ЖЭТФ

E-mail: jetp@kapitza.ras.ru Телефон: +7 (499) 137 56 22

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Редакция ЖЭТФ просит авторов при направлении статей в печать руководствоваться приведенными ниже правилами.

1. В ЖЭТФ публикуются статьи, содержащие изложение оригинальных научных результатов, не опубликованных и не предназначенных к публикации в другом месте. В отдельных случаях по заказу редколлегии публикуются актуальные статьи обзорного характера.

2. Статьи должны быть изложены с предельной краткостью, совместимой с ясностью изложения, и окончательно обработаны. Следует избегать повторения данных таблиц или графиков в тексте статьи, а также представления численных результатов в виде таблиц и графиков одновременно. Не следует злоупотреблять введением новых аббревиатур в дополнение к общепринятым, таким как ЯМР, УФ и т. д.

3. К статье необходимо прилагать короткую аннотацию, в которой должны быть четко сформулированы цель и результаты работ (аннотация и раздел «Выводы» не должны дублировать друг друга).

4. Редакция принимает статьи:

а) по электронной почте по адресу JETP@kapitza.ras.ru;

б) в «on-line» режиме на веб-странице журнала (www.jetp.ac.ru);

в) по почте или непосредственно в редакции (статья должна быть представлена в двух экземплярах, электронный вариант также необходим).

В электронном варианте текст должен быть представлен в формате \LaTeX или Word, рисунки — в формате PostScript (*.ps) или EncapsulatedPostScript (*.eps), каждый рисунок отдельным файлом (желательно также представить рисунки в том формате, в котором они готовились). В том случае, если статья посылается по электронной почте, текст должен быть представлен дополнительно в формате ps или pdf.

5. Статьи должны быть напечатаны шрифтом 12 пунктов в одну колонку через полтора интервала, на одной стороне листа, с полями с левой стороны

листа не уже 4 см; рукописные вставки не допускаются. В обозначениях и индексах (в тексте и на рисунках) не должно быть русских букв. Например, следует писать P_{opt} , а не $P_{\text{опт}}$. Все сколько-нибудь громоздкие формулы должны выноситься на отдельные строки. Векторные величины должны быть выделены прямым полужирным шрифтом.

Все страницы рукописи должны быть пронумерованы. Таблицы, аннотация, литература, подписи к рисункам должны быть напечатаны на отдельных страницах.

6. Подстрочные примечания должны иметь сплошную нумерацию по всей статье. Цитируемая литература должна даваться не в виде подстрочных примечаний, а общим списком в конце статьи с указанием в тексте статьи ссылки порядковой цифрой в прямых скобках (например, [1]). Литература дается в порядке упоминания в статье. Указываются инициалы и фамилии авторов (всех авторов, если число авторов меньше четырех, и троих и др., если число авторов больше четырех). Порядок оформления литературы виден из следующих примеров:

1. В. Б. Берестецкий, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Квантовая электродинамика*, Наука, Москва (1984), с. 1.
2. А. М. Сергеев, Р. И. Чернова, А. Я. Сергиенко, ФТТ **30**, 835 (1988).
3. R. Brewer, J. M. Faber, C. N. Malleson et al., Phys. Rev. A **18**, 1632 (1978).
4. A. N. Stirling and D. Watson, in *Progress in Low Temperature Physics*, ed. by D. F. Brewer, North Holland, Amsterdam (1986), Vol. 10, p. 683.
5. К. Д. Громов, М. Э. Ландсберг, в сб. *Тез. докл. X Всесоюзн. конф. по физике низких температур* (Ташкент, 1986), Наука, Москва (1987), с. 434.
6. M. P. Elliot, V. Rumford, and A. A. Smith, Preprint TH 4302-CERN (1988).

7. Л. Н. Шалимова, А. С. Крюков, Препринт ОИЯИ № Р-16-22 (1987).
 8. Н. В. Васильев, Дисс. ... канд. физ.-матем. наук, МГУ, Москва (1985).
 9. A. Fang and C. Howald, E-print archives, condmat/0404452.
7. Все рисунки и чертежи должны быть выполнены четко, в формате, обеспечивающем ясность понимания всех деталей; это особенно относится к фотокопиям. Надписи на рисунках следует по возможности заменять цифрами и буквенными обозначениями, разъясняемыми в подписи к рисунку или в тексте. В рукописи рисунки должны быть представлены на отдельных страницах в конце статьи.
8. Редакция посылает автору одну корректуру по электронной почте в виде *.ps-файла. Постраничный список исправлений должен быть отправлен автором на электронный адрес журнала в течение недели.
 9. К рукописи необходимо приложить электронный адрес (e-mail), почтовый адрес места работы с индексом, фамилию, полное имя и отчество автора, с которым предпочтительно вести переписку, а также номер телефона, служебного или домашнего.

Главный редактор *А. И. Смирнов*

Редколлегия:

д-р физ.-мат. наук И. Г. ЗУБАРЕВ,
д-р физ.-мат. наук Е. И. КАЦ (зам. гл. редактора, представительство ЖЭТФ во Франции),
д-р физ.-мат. наук В. П. КРАЙНОВ, акад. М. В. САДОВСКИЙ, канд. физ.-мат. наук С. С. СОСИН,
канд. физ.-мат. наук Ю. С. БАРАШ, член-корр. РАН С. В. ТРОИЦКИЙ (зам. гл. редактора),
член-корр. РАН И. А. ФОМИН (зам. гл. редактора), д-р физ.-мат. наук А. В. ФИЛИППОВ,
д-р физ.-мат. наук Д. Е. ХМЕЛЬНИЦКИЙ
(зам. гл. редактора, представительство ЖЭТФ в Великобритании),
д-р физ.-мат. наук А. А. ЦЕЙТЛИН, акад. А. М. ЧЕРЕПАЩУК

Редакционный совет:

акад. А. Ф. АНДРЕЕВ (председатель),
член-корр. РАН В. В. ЛЕБЕДЕВ, д-р физ.-мат. наук В. С. ПОПОВ

Зав. редакцией Н. Г. Церевитинова
Редакторы: Л. Б. Кульчицкая, Т. Г. Орехова, Т. Н. Смирнова