

ISSN 0044-4510

Том 165, Выпуск 1

Январь 2024



ЖУРНАЛ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
и
ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ
ФИЗИКИ



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 165

ЯНВАРЬ

ВЫПУСК 1

МОСКВА

2024

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

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

д-р физ.-мат. наук С. О. АЛЕКСЕЕВ, канд. физ.-мат. наук Ю. С. БАРАШ,

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, д-р физ.-мат. наук А. С. МЕЛЬНИКОВ

д-р физ.-мат. наук М. С. ПШИРКОВ акад. М. В. САДОВСКИЙ,

канд. физ.-мат. наук С. С. СОСИН, член-корр. РАН С. В. ТРОИЦКИЙ (зам. гл. редактора),

д-р физ.-мат. наук А. В. ФИЛИППОВ, член-корр. РАН И. А. ФОМИН (зам. гл. редактора),

Редакционный совет:

член-корр. РАН В. В. ЛЕБЕДЕВ, д-р физ.-мат. наук В. С. ПОПОВ

Москва

СОДЕРЖАНИЕ

АТОМЫ, МОЛЕКУЛЫ, ОПТИКА

Определение энергии связи и структуры ван-дер-ваальсовых комплексов кислорода с ксеноном Xe_n-O_2 ($n = 1, 2$)	Роговешко В.М., Богомолов А.С., Бакланов А.В.	5
Эффективная изотопно-селективная лазерная инфракрасная многофотонная диссоциация молекул $^{11}BCl_3$ в смеси с сенсбилизатором и акцептором радикалов SF_6 Макаров Г. Н., Петин А. Н.		14
Интенсивная генерация высших гармоник в молекуле фуллерена C_{180}	Аветисян Г. К. , Казарян А. Г. , Матевосян Г. Г. , Мкртчян Г. Ф.	25
Спонтанное параметрическое рассеяние в двусных нелинейно-оптических кристаллах: особенности состояния поляризации излучения	Фроловцев Д. Н., Магницкий С. А.	32

ЯДРА, ЧАСТИЦЫ, ПОЛЯ, ГРАВИТАЦИЯ И АСТРОФИЗИКА

Казимирово взаимодействие космических струн: массивное поле ..	Грац Ю. В., Спириин П. А.	43
--	---------------------------	----

ТВЕРДЫЕ ТЕЛА И ЖИДКОСТИ

Молекулярно-лучевая эпитаксия твердого раствора GaP_xAs_{1-x} на вицинальной поверхности (001): кинетическая модель формирования состава в анионной подрешетке Путьято М. А., Емельянов Е. А., Петрушков М. О., Васев А. В., Семягин Б. Р., Преображенский В. В.		51
Исследование анизотропии формы нанокристаллов методом EXAFS-спектроскопии	Свит К. А., Журавлев К. С.	65
Нуклеация в неидеальном быстро охлаждающемся паре	Перевощиков Е. Е., Жуховицкий Д. И.	73
Энергетический спектр и оптическое поглощение соединений фуллеренов C_{50} и C_{70} с атомами галогенов Cl и Br	Мурзашев А. И., Жуманазаров А. П.	89

**ПОРЯДОК, БЕСПОРЯДОК И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ
В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ**

Динамические и статические свойства негеизенберговского анизотропного антиферромагнетика при ненулевой температуре
Ярыгина Е. А., Козачек В. В., Матюнина Я. Ю., Космачев О. А., Фридман Ю. А. 98

Размерные эффекты в магнитосопротивлении нанослоев тантала со спин-орбитальным взаимодействием
..... **Устинов В. В., Наумова Л. И., Заборницын Р. С., Ясюлевич И. А., Максимова И. К., Криницина Т. П., Павлова А. Ю., Проглядо В. В., Миляев М. А.** 114

**СТАТИСТИЧЕСКАЯ И НЕЛИНЕЙНАЯ ФИЗИКА,
ФИЗИКА «МЯГКОЙ» МАТЕРИИ**

Корреляции флуктуаций течения, возбуждаемых случайной силой на фоне сдвигового потока
..... **Колоколов И. В., Лебедев В. В.** 128

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ И СТРУКТУРЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ КОМПЛЕКСОВ КИСЛОРОДА С КСЕНОНОМ $\text{Xe}_n\text{-O}_2$ ($n = 1, 2$)

В.М. Роговешко^{a,b}, А.С. Богомолов^a, А.В. Бакланов^a*

^a *Институт химической кинетики и горения им. Воеводского
Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

^b *Новосибирский государственный университет
630090, Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 2 мая 2023 г.,
после переработки 2 мая 2023 г.
Принята к публикации 20 мая 2023 г.

Интерес к ван-дер-ваальсовым комплексам кислорода с ксеноном связан с предполагающимся участием таких комплексов в обеспечении анестетического действия ксенона в медицине. Работа посвящена изменению энергии ван-дер-ваальсовой связи кислорода с ксеноном в комплексах $\text{Xe}_n\text{-O}_2$. Ван-дер-ваальсовы комплексы кислорода с ксеноном генерировались в импульсном молекулярном пучке. С помощью техники визуализации карт скоростей (velocity map imaging) были измерены распределение по энергии и анизотропия углового распределения по направлениям вылета атомов кислорода, образующихся при фотораспаде этих комплексов в процессе $\text{Xe}_n\text{-O}_2 + h\nu \rightarrow \text{Xe}_n + \text{O} + \text{O}$. Угловое распределение по направлениям вылета атомов кислорода по отношению к направлению поляризации возбуждающего излучения указывает на доминирующий вклад Т-образных комплексов, в которых атомы ксенона ориентированы перпендикулярно оси молекулы O_2 . При низком содержании ксенона в расширяющейся газовой смеси доминирующий вклад дают Т-образные комплексы Xe-O_2 с энергией ван-дер-ваальсовой связи $156 \pm 11 \text{ см}^{-1}$. При повышении концентрации ксенона появляются Т-образные комплексы с большей энергией связи кислорода. Сделан вывод, что это комплексы состава $\text{Xe}_2\text{-O}_2$. В пользу этого отнесения говорит то, что появление таких комплексов коррелирует с появлением в молекулярном пучке димеров ксенона Xe_2 , регистрируемых по карте скоростей фотоионов Xe^+ . Определена энергия ван-дер-ваальсовой связи кислорода в комплексах $\text{Xe}_2\text{-O}_2$, равная $314 \pm 30 \text{ см}^{-1}$, и предложена структура этих комплексов.

DOI: 10.31857/S0044451024010012

1. ВВЕДЕНИЕ

Ван-дер-ваальсовы комплексы ксенона с кислородом представляют интерес в связи с обнаруженным в середине прошлого века анестетическим действием ксенона [1]. Ксенон применяется в современной анестезии, поскольку его использование не приводит к побочным эффектам, но до настоящего времени такое действие ксенона не объяснено. Следует отметить, что ксенон является инертным газом, что позволяет исключить химический механизм дей-

ствия ксенона. В литературе предложены несколько гипотез, объясняющих анестетический эффект ксенона образованием ван-дер-ваальсовых комплексов с его участием [2–5]. Авторы работы [4] обнаружили различие в анестетическом действии различных изотопов ксенона, что объяснили влиянием спина ядра атомов ксенона на рекомбинацию радикальных пар. Для объяснения этого эффекта в работе [5] предложен механизм действия ксенона, который включает участие ван-дер-ваальсовых комплексов кислорода с ксеноном. В связи с этим важным является изучение структуры и энергии связи в таких комплексах.

Изучению структуры и энергии связи простейших комплексов ксенона с кислородом Xe-O_2 посвящено несколько работ [6–8]. Аквиланти с соавторами изучали рассеяние кислорода на атомах Хе

* E-mail: v.rogoveshko@g.nsu.ru

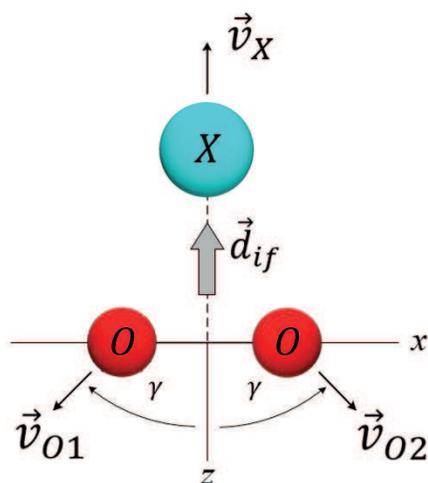


Рис. 1. Схема фотодиссоциации Т-образного комплекса $X-O_2$: d_{if} — дипольный момент возбуждаемого перехода ($i \rightarrow f$), γ — угол между направлением вылета атомов кислорода и осью симметрии комплекса

в молекулярных пучках [6]. В результате этих измерений авторы сделали вывод, что наиболее устойчивой конфигурацией комплекса $Xe-O_2$ является Т-образный комплекс, в котором атом ксенона расположен напротив центра масс молекулы O_2 на расстоянии 3.87 Å. Полученное значение энергии ван-дер-ваальсовой связи в этом комплексе составило 144 см^{-1} [6]. В этой же работе Аквиланти и др. определили также параметры потенциала менее устойчивого линейного комплекса $Xe-O_2$. Ву с соавторами определяли равновесную геометрию комплекса $Xe-O_2$, измеряя кинетическую энергию фотоионов, возникающих в результате «кулоновского взрыва» комплекса после одновременной фотоионизации обеих молекул комплекса мощным фемтосекундным лазерным импульсом [7]. Результаты этой работы подтверждают доминирование Т-образной структуры комплекса, но дают для нее несколько большее значение равновесного расстояния $Xe-O_2$, равное 4.07 Å. Ранее в нашей работе был предложен новый метод измерения энергии связи в ван-дер-ваальсовых комплексах кислорода $X-O_2$, основанный на измерении карт скоростей атомов кислорода ($O(^3P_j)$), появляющихся в результате фотораспада комплекса в процессе $X-O_2 + h\nu \rightarrow X+O+O$ [8]. В работе [8] этим методом выполнены измерения для комплексов с различными X, в том числе и $X=Xe$, для которого получено значение энергии ван-дер-

ваальсовой связи $110 \pm 20 \text{ см}^{-1}$, меньше чем в работе Аквиланти с соавторами. Одной из возможных причин различия данных, получаемых в экспериментах с молекулярными пучками, может быть вклад генерации комплексов разного состава в условиях эксперимента. В настоящей работе выполнены эксперименты в широком диапазоне условий генерации ван-дер-ваальсовых комплексов, что позволило устранить вклад участия других комплексов в результаты измерений для комплексов $Xe-O_2$, а также реализовать условия для измерения энергии связи в более сложных комплексах Xe_2-O_2 , которые ранее не изучались.

2. ТЕХНИКА ВИЗУАЛИЗАЦИИ КАРТ СКОРОСТЕЙ ФОТОФРАГМЕНТОВ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ЭНЕРГИИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВОЙ СВЯЗИ В КОМПЛЕКСАХ КИСЛОРОДА

В работе использовалась техника визуализации карт скоростей (velocity map imaging), впервые реализованная Эппингом и Паркером [9], основные аспекты применения которой описаны в монографии [10]. Техника позволяет измерять распределение фотофрагментов по кинетической энергии и по направлениям вылета по отношению к направлению поляризации возбуждающего лазерного излучения. Измерения реализуются в молекулярном пучке. Фрагменты, образовавшиеся в результате фотодиссоциации, далее фотоионизируются лазерным излучением. Поскольку масса электронов очень мала, распределение по скоростям и направлениям разлета положительно заряженных фотоионов с хорошей точностью совпадает с распределением для нейтральных фотофрагментов. Используется система открытых электродов, ускоряющих и фокусирующих фотоионы на двумерный детектор, измеряющий место прилета каждого иона. В результате этой фокусировки все ионы одной массы, имеющие одинаковую по величине и направлению скорость, фокусируются в одну точку на детекторе, независимо от места рождения фотоиона. Таким образом измеряется двумерная проекция трехмерного распределения фотоионов по скоростям. Само трехмерное распределение по скоростям восстанавливается с помощью обратного преобразования Абеля.

Ранее в нашей работе было показано, что эту технику можно использовать для измерения энергии ван-дер-ваальсовых комплексов кислорода с другими молекулами $X-O_2$ [8]. При энергии фотона, достаточной для фотодиссоциации, осуществляется

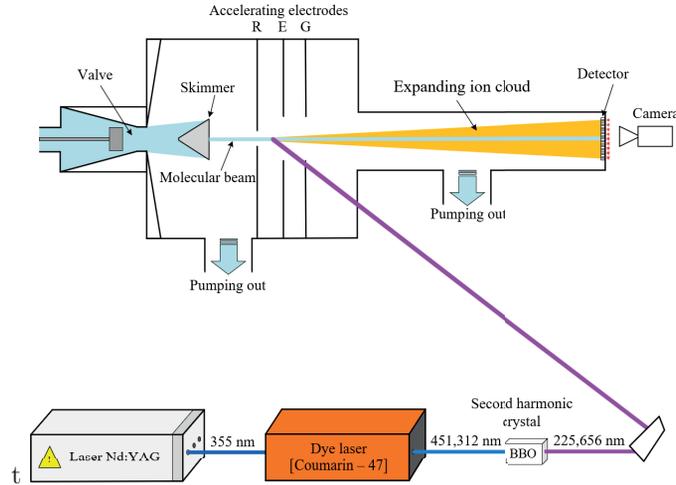
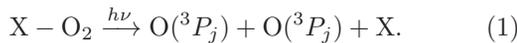


Рис. 2. Экспериментальная установка

распад комплекса с разрывом как связи O–O, так и ван-дер-ваальсовой связи X–O₂ (в наших экспериментах X=Xe_n):



Поэтому атомы кислорода из комплексов вылетают с меньшей энергией, чем при фотодиссоциации несвязанного O₂ излучением с той же длиной волны. Эта разница в энергии и угловая анизотропия в направлении разлета фотофрагментов из комплекса позволяет определить энергию связи в комплексе.

На рис. 1 представлена кинематика разлета фотофрагментов при возбуждении T-образных комплексов X–O₂. Возбуждение комплексов X–O₂ в области континуума Герцберга приводит к возбуждению состояния кислорода Герцберг III (³Δ_u) [11]. Этот переход (³Σ_g⁻ → ³Δ_u) запрещен по орбитальной симметрии, но в комплексе становится частично разрешенным за счет примеси к состоянию Герцберга состояния с переносом заряда комплекса [11,12]. Вследствие этого дипольный момент перехода направлен от центра молекулы кислорода на частицу X, как показано на рис. 1.

Распределение атомов кислорода по направлениям вылета атомов кислорода описывается выражением

$$I(\theta) = \frac{1 + \beta P_2(\cos \theta)}{4\pi}, \quad (2)$$

где $\beta = 3 \cos^2 \gamma - 1$ – параметр анизотропии, $P_2(x) = (3x^2 - 1)/2$ – полином Лежандра второй степени, θ – угол между направлением вылета и направлением поляризации возбуждающего лазерного излучения [8]. Угол γ определяется соотноше-

нием избыточной энергии, локализованной на связи O–O и связи X–O₂ в возбуждаемом состоянии. При этом параметр анизотропии $\beta \geq -1$, где равенство $\beta = -1$ реализуется в ситуации, соответствующей полной локализации возбуждения на связи O–O. Энергия ван-дер-ваальсовой связи X–O₂ может быть получена на основании измеренных значений кинетической энергии атомов кислорода, образующихся при фотодиссоциации свободного кислорода (T_0) и комплексов (T_1), а также параметра анизотропии (β) для углового распределения атомов кислорода по направлениям вылета [8]:

$$D(X - O_2) = 2T_0 - 2T_1 \left(1 + \frac{2}{3}(1 + \beta) \frac{m_O}{m_X} \right), \quad (3)$$

где m_O/m_X – отношение масс атомов O и X.

3. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальная установка, описание которой дано в работе [13], приведена на рис.2. Импульсный молекулярный пучок (длительность газового импульса около 250 мкс) генерировался с помощью электродинамического импульсного клапана, конструкция которого описана в работе [14], при сверхзвуковом расширении газа в вакуум через сопло диаметром 500 мкм.

Для генерации комплексов Xe_n-O₂ и Xe_n клапан заполнялся смесью газов разного состава: O₂ (от 0 до 7.5%) + Xe (от 0 до 4%) + He (баланс), при полном давлении от 1 до 4 бар. Из пучка, образующегося при сверхзвуковом расширении газа в вакуумную камеру, выделялась центральная часть

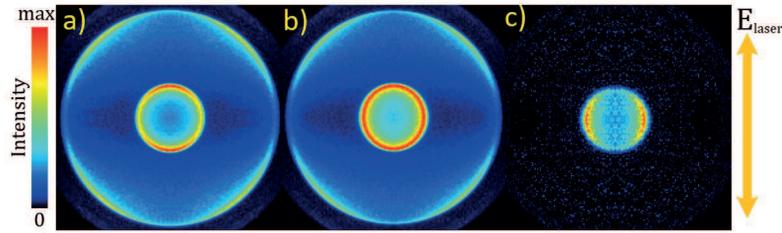


Рис. 3. Карты скоростей атомов кислорода, образующихся при фотодиссоциации: *a* — молекул кислорода (состав смеси $O_2(1\%)+He$, $P=2$ бар); *b* — молекул кислорода и комплексов ксенона с кислородом ($O_2(1\%)+Xe(1\%)+He$, $P=2$ бар); *c* — комплексов ксенона с кислородом, карта получена в результате вычитания имиджа *a* из имиджа *b*. Стрелка справа показывает направление поляризации лазерного излучения

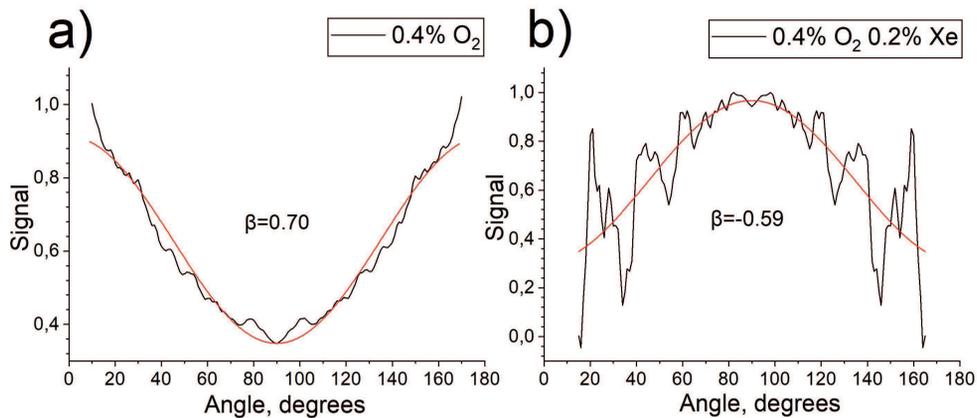


Рис. 4. Показано угловое распределение по направлениям вылета атомов кислорода, образующихся при фотодиссоциации молекулы кислорода (*a*) и комплексов ксенона с кислородом (*b*), по отношению к направлению поляризации возбуждающего излучения. Значения параметра анизотропии β , полученные при описании углового распределения выражением (2), показаны на рисунках. Имидж, соответствующий фотодиссоциации комплексов кислорода с ксеноном, получен в результате вычитания имиджей аналогично имиджу, представленному на рис. 3 *c*

скиммером с отверстием 2 мм, расположенным в 6 см от сопла. Таким образом сформированный пучок попадал в зону фотовозбуждения через отверстие диаметром 8 мм в первом электроде (репеллер). Лазерное излучение фокусировалось линзой с фокусным расстоянием 17 см в молекулярный пучок под прямым углом. Использовалось лазерное излучение с длиной волны 225.656 нм. Оно получалось удвоением частоты излучения импульсного лазера на красителе кумарин-47, накачиваемого третьей гармоникой лазера Nd:YAG (рис. 2). Выбор такой длины волны обусловлен тем, что энергии одного фотона этого излучения хватает для фотодиссоциации молекулы кислорода и комплексов Xe_n-O_2 и, кроме того, на этой длине волны реализуется резонансно-усиленная многофотонная ионизация РУМФИ [2+1] атомов кислорода в основном состоянии 3P_2 , образующихся при фотодиссоциации. Образовавшиеся ионы вытягиваются электродами в зону свободного

дрейфа, где они разлетаются от оси пучка со скоростями, соответствующими скорости атомов кислорода, образующихся при фотодиссоциации. При этом используемая система открытых электродов фокусирует ионы, имеющие одну величину и направление скорости движения в одну точку на детекторе. Двумерный детектор, состоящий из сборки микроканальных пластин F225-21P (Hamamatsu), фиксирует место прилета каждого иона. Для детектирования фотоионов O^+ или Xe^+ детектор открывается на время прилета соответствующих ионов.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ

4.1. Карты скоростей атомов $O(^3P_2)$

На рис. 3 показаны полученные двумерные изображения карт скоростей атомов кислорода, которые мы в дальнейшем будем называть имиджами. На

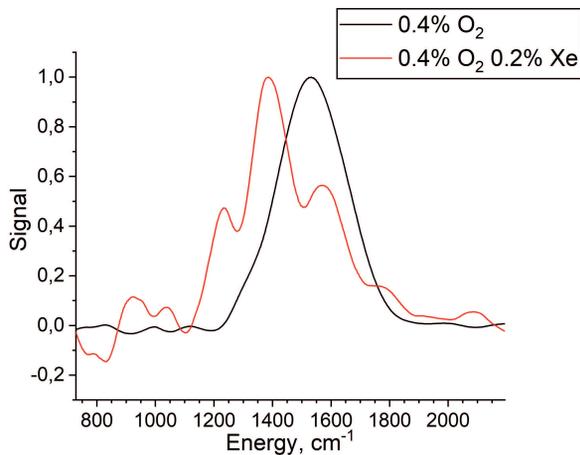


Рис. 5. Распределение по кинетической энергии атомов кислорода $O(^3P_2)$, образующихся в результате фотодиссоциации несвязанного кислорода O_2 ($O_2(0.4\%)+He$, черная линия) и комплексов ксенона с кислородом ($O_2(0.4\%)+Xe(0.2\%)+He$, красная линия), соответствующее внутреннему кольцу имиджей, аналогичных показанным на рис. 3. Имидж, соответствующий фотодиссоциации комплексов, получен в результате вычитания имиджей аналогично имиджу, представленному на рис. 3 *c*

рис. 3 *a* показан имидж атомов кислорода, образующихся при фотодиссоциации несвязанного кислорода, на рис. 3 *b* — при фотодиссоциации смеси кислорода и комплексов ксенона с кислородом, на рис. 3 *c* — результат вычитания имиджа 3 *a* из имиджа 3 *b*, что соответствует имиджу атомов кислорода, образующихся из комплексов ксенона с кислородом. Качественно подобные по форме имиджи наблюдались и при другом содержании O_2 и Xe в исходной смеси. На рис. 4 приведены результаты инверсии имиджей атомов кислорода $O(^3P_2)$, образующихся в результате однофотонного возбуждения (внутреннее кольцо на рис. 3) несвязанного кислорода и комплекса кислорода с ксеноном, показывающих угловое распределение по направлениям вылета по отношению к направлению поляризации лазерного излучения. Видно, что для комплексов ксенона с кислородом меняется знак параметра угловой анизотропии.

На рис. 5 показан результат инверсии имиджа атомов кислорода, образующегося при однофотонной фотодиссоциации несвязанного кислорода, а также комплексов ксенона с кислородом. Видно, что пик кинетической энергии атомов кислорода, образующихся при фотодиссоциации комплексов, смещается в сторону меньших значений энергии.

4.2. Карты скоростей атомов ксенона

На рис. 6 приведены имиджи для фотоионов Xe^+ , образующихся при фокусировке лазерного излучения ($\lambda = 225.656$ нм, $h\nu = 5.494$ эВ) в молекулярный пучок, образующийся при расширении газовых смесей $O_2+Xe+He$ разного состава.

На всех имиджах в центре наблюдается интенсивный сигнал холодных фотоионов, которые, по видимому, возникают в результате нерезонансной трехфотонной ионизации свободных атомов Xe (потенциал ионизации $IP = 12.13$ эВ [15]), присутствующих в пучке. Кроме того, на всех имиджах наблюдаются кольца, соответствующие фотоионам от атомов ксенона с ненулевой кинетической энергией, которые образуются при распаде комплексов Xe , присутствующих в газовой смеси. Поскольку наблюдаемые кольца имеют место и в отсутствие кислорода (имиджи 6 *b* и 6 *c*), можно сделать вывод, что это комплексы состава Xe_n . На рис. 7 приведено распределение по скоростям фотоионов Xe^+ , полученное в результате инверсии имиджей, представленных на рис. 6.

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Фотодиссоциация O_2

Карты скоростей атомов кислорода, образующихся при фотодиссоциации молекулы O_2 излучением спектрального диапазона, соответствующего континууму Герцберга, проанализированы в работе Бюссэ с соавторами [18]. Имидж на рис. 3 *a* содержит два кольца. Внутреннее кольцо соответствует атомам $O(^3P_2)$, образующимся при однофотонной диссоциации молекулы O_2 с суммарной кинетической энергией образующихся атомов O , равной 0.377 эВ $= 3041$ cm^{-1} , что соответствует разности энергии фотона $h\nu = 5.494$ эВ и энергии разрыва $O-O$ -связи (5.117 эВ, [18]). Яркое внешнее кольцо соответствует диссоциации O_2 в результате двухфотонного возбуждения в состоянии Шумана–Рунге с распадом на атомы $O(^3P) + O(^1D)$ с суммарной кинетической энергией 3.91 эВ. Измеренное в работе [19] значение параметра угловой анизотропии для внутреннего кольца составило $\beta = 0.56$. Это значение указывает на одновременное присутствие вклада двух электродипольных переходов, параллельного ($\Sigma \rightarrow \Sigma, \beta = 2$) и перпендикулярного ($\Sigma \rightarrow \Pi, \beta = -1$). Внешнее кольцо имеет квадрупольный характер угловой зависимости, что соответствует двухфотонным переходам $\Sigma \rightarrow \Sigma \rightarrow \Pi$

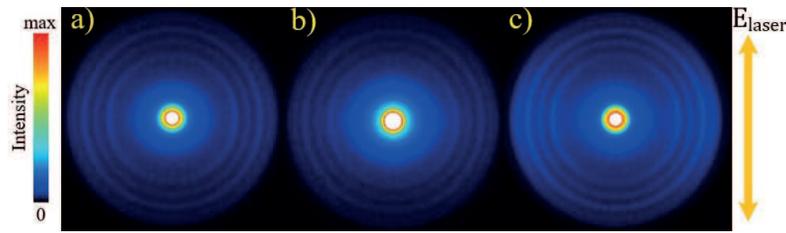


Рис. 6. Карты скоростей атомов ксенона, образующихся при фокусировке лазерного излучения ($\lambda = 225.656$ нм) в молекулярный пучок, образующийся при расширении газовых смесей ($P=2$ бар): *a* — $O_2(1\%)+Xe(1\%)+He$; *b* — $Xe(1\%)+He$, *c* — $Xe(4\%)+He$. Контраст в случае *b* увеличен для лучшей видимости колец

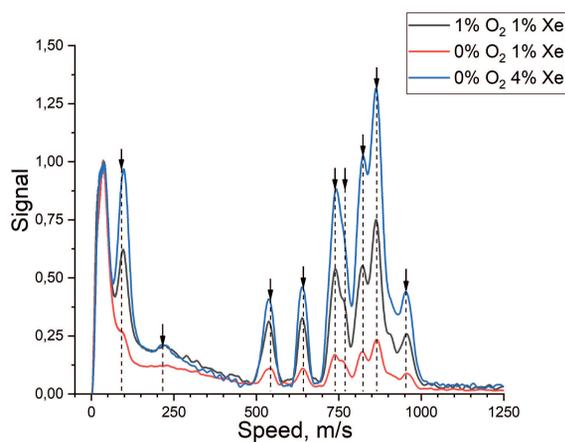


Рис. 7. Распределение по скоростям фотоионов Xe^+ , образующихся при фокусировке лазерного излучения ($\lambda = 225.656$ нм, $h\nu = 5.494$ эВ) в молекулярный пучок, образующийся при расширении газовых смесей $O_2+Xe+He$ с содержанием кислорода и ксенона, указанным на вставке. Стрелками показаны значения скорости атомов Xe, ожидаемые для двухфотонной диссоциации димера ксенона Xe_2 , распадающегося с образованием атомов ксенона в ридберговских состояниях (4), с энергией состояний, приведенной в базе данных [16]. При расчете кинетической энергии образующихся атомов Xe энергии связи $Xe-Xe$ в димере брали равной значению 197 см^{-1} , приведенному в работе [17]

и $\Sigma \rightarrow \Pi \rightarrow \Pi$, для которых угловая зависимость для распределения по направлениям вылета атомов кислорода содержит полиномы Лежандра второго и четвертого порядков [18].

Измерение карт скоростей атомов $O(^3P_2)$ для разного содержания кислорода в исходной газовой смеси при давлении 2 бар показало, что при увеличении содержания O_2 до 2.5% и более диаметр внут-

решенного кольца уменьшался, что указывает на образование димеров и кластеров кислорода большего размера, на разрыв ван-дер-ваальсовой связи в которых расходуется дополнительная энергия. Образование димеров кислорода, регистрируемых в масс-спектрах молекулярного пучка, формировавшегося с использованием клапана подобной конструкции и близкого по составу расширяющейся газовой смеси $O_2(3\%) + He$ ($P=2$ бар), наблюдалось в работе [20]. Чтобы исключить вклад димеров O_2-O_2 , концентрация кислорода в наших экспериментах с комплексами ксенона не превышала 1% (полное давление в клапане 2 бар) и 0.4% (4 бар).

5.2. Фотодиссоциация комплексов $Xe-O_2$

На рис. 3 с приведен имидж атомов $O(^3P_2)$, образующихся при фотодиссоциации комплексов ксенона и кислорода. Видно, что имидж характеризуется отрицательной угловой анизотропией. Это подтверждают результаты обработки углового распределения, представленные на рис. 4, которые показывают, что при распаде комплексов кислорода с ксеноном меняется знак параметра анизотропии β по сравнению со случаем распада свободного O_2 . Результаты измерения карты скоростей $O(^3P_2)$, образовавшихся из комплексов, генерируемых при низком содержании ксенона (0.2 и 0.4 %) в исходной газовой смеси, дают близкие результаты, которые мы можем отнести к комплексам состава $Xe-O_2$. Отрицательная анизотропия ($\beta = -0.59$ на рис. 4 *b*) для распада таких комплексов указывает на их Т-образную структуру. На рис. 5 видно наличие уменьшения кинетической энергии атомов $O(^3P_2)$ по сравнению с образующимися при фотодиссоциации несвязанного кислорода. Усреднение результатов измерений при низком содержании ксенона с учетом ошибки измерения параметра анизотропии ($\Delta\beta \pm 0.1$) и ис-

пользованием выражения (3) дают значение энергии ван-дер-ваальсовой связи в Т-образном комплексе $\text{Xe}-\text{O}_2$, равное $D(\text{Xe}-\text{O}_2) = 156 \pm 11 \text{ см}^{-1}$. Измеренное нами с использованием карт скоростей фотофрагментов значение энергии связи хорошо согласуется с результатом $144 \pm 7 \text{ см}^{-1}$ Аквиланти с соавторами [6], полученным по результатам рассеяния молекул O_2 на атомах Xe. Результаты, полученные в данной работе, позволяют объяснить и причины того, что в работе [8] для энергии этой связи с использованием карт скоростей атомов кислорода было получено меньшее значение. В работе [8] использовались газовые смеси с более высоким (5%) содержанием кислорода. Как указывалось выше при обсуждении результатов по фотодиссоциации O_2 , при повышении содержания O_2 (2.5% и выше) заметный вклад в диссоциацию начинают давать димеры O_2-O_2 , при распаде которых образуются атомы кислорода с меньшей кинетической энергией, чем из свободных молекул O_2 . Использование результатов такого измерения в качестве реперного значения, соответствующего распаду несвязанного O_2 , приводит к занижению значения определяемой энергии связи в комплексах $\text{X}-\text{O}_2$.

5.3. Фотодиссоциация комплексов Xe_2-O_2

При дальнейшем увеличении содержания ксенона в газовой смеси (до 1–2 %), расширение которой формирует молекулярный пучок, наблюдалось смещение кинетической энергии атомов кислорода в сторону меньших значений $T_1 = 1339 - 1355 \text{ см}^{-1}$, что соответствует фотодиссоциации комплексов кислорода с большим количеством атомов ксенона. Можно полагать, что при расширении газовой смеси с повышенным содержанием ксенона следующими по сложности образуются димеры ксенона Xe_2 , которые далее при рекомбинации с кислородом дают комплекс Xe_2-O_2 . Образование димера в этих условиях подтверждается наблюдаемой картой скоростей фотоионов Xe^+ , результаты инверсии которой показаны на рис. 7. Положение наблюдаемых на этом рисунке пиков фотоионов Xe^+ очень хорошо соответствует значениям скорости, ожидаемым для атомов, образующихся при двухфотонной диссоциации димера ксенона Xe_2 , распадающегося с образованием атомов ксенона в ридберговских состояниях $\text{Xe}(\text{Ry})$ с энергией, приведенной в базе данных [16]. Образование ридберговских атомов $\text{Xe}(\text{Ry})$ сопровождается их однофотонной ионизацией:

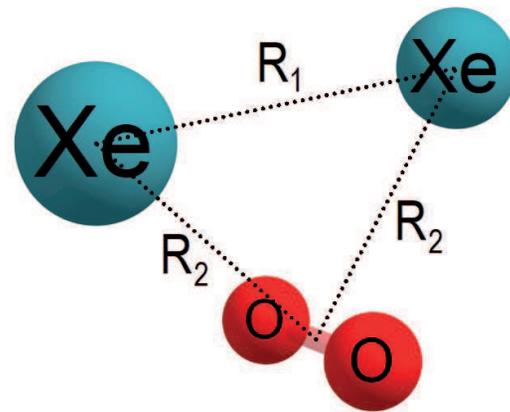
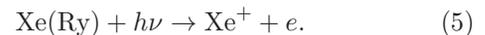


Рис. 8. Структура комплекса Xe_2-O_2 (см. текст)



Атом кислорода при фотодиссоциации комплекса Xe_2-O_2 образуется в процессе



Имидж атомов кислорода, образующихся в условиях, соответствующих образованию комплексов Xe_2-O_2 (см. рис. 3 *c*), также характеризуется отрицательным значением параметра анизотропии (измеренные значения β лежат в диапазоне от -0.60 до -0.73), что указывает на то, что комплекс Xe_2-O_2 также имеет Т-форму, т.е. центр фрагмента Xe_2 расположен перпендикулярно оси O_2 . Структуру этого комплекса можно построить с учетом того, что ван-дер-ваальсово взаимодействие атомов Xe между собой и каждого атома Xe с молекулой O_2 следует учитывать независимо. Наиболее устойчивой конфигурацией, в которой реализуется Т-образная конфигурация каждого атома Xe по отношению к O_2 , является структура, показанная на рис. 8. Соответственно, при вычислении энергии ван-дер-ваальсовой связи Xe_2-O_2 с использованием выражения (3) масса m_X приравнивается удвоенной массе атома Xe. С использованием усреднения результатов измерений при повышенном содержании ксенона (1 и 2%) и учетом ошибки измерения параметра анизотропии ($\Delta\beta = \pm 0.1$) мы получаем значение энергии связи $D(\text{Xe}_2 - \text{O}_2) = 314 \pm 30 \text{ см}^{-1}$. Для структуры, представленной на рис. 8, эта энергия связи должна быть близкой к удвоенному значению энергии связи $D(\text{Xe} - \text{O}_2)$, что соответствует результатам наших измерений. Длину связи $\text{O}+\text{O}+\text{Xe}$

в комплексе на рис. 8 можно полагать равной значению $R_1 = 4.37 \text{ \AA}$ для этого расстояния в димере Xe_2 , определенному в работе [17]. Расстояние R_2 на рис. 8 следует полагать близким к значению 3.87 \AA , определенному Аквиланти с соавторами в работе [6] для комплекса $\text{Xe}-\text{O}_2$.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе было проведено измерение энергии ван-дер-ваальсовой связи в комплексах ксенона с кислородом с помощью техники визуализации карт скоростей фотофрагментов. Карты скоростей позволяют измерить распределение фотофрагментов по кинетической энергии и по направлениям их вылета по отношению к направлению поляризации возбуждающего излучения. Генерация комплексов ксенона с кислородом происходила в холодном сверхзвуковом молекулярном пучке. Для этого использовались смеси гелия, кислорода и ксенона различного состава. Возбуждение комплексов и последующая резонансно-усиленная многофотонная ионизация РУМФИ (2+1) образующихся атомов кислорода проводились с помощью перестраиваемого лазерного излучения.

Для определения энергии ван-дер-ваальсовой связи кислорода в комплексах было проведено измерение карт скоростей атомов кислорода, образующихся из несвязанных молекул кислорода и из молекул O_2 , находящихся в комплексе с атомами ксенона. Показано, что при фотодиссоциации молекулы O_2 в комплексах с ксеноном меняется знак параметра угловой анизотропии, что указывает на Т-образное строение комплексов ксенона с кислородом, при котором молекула O_2 ориентирована перпендикулярно направлению связи кислорода с ксеноном. Результаты измерения карт скоростей при низкой концентрации ксенона в расширяющейся смеси позволили измерить энергию ван-дер-ваальсовой связи в комплексах $\text{Xe}-\text{O}_2$, равную $D(\text{Xe} - \text{O}_2) = 156 \pm 11 \text{ см}^{-1}$. При увеличении содержания ксенона в исходной газовой смеси регистрировалось появление канала фотогенерации атомов кислорода с меньшей кинетической энергией, что отнесено к появлению комплексов, содержащих два атома ксенона Xe_2-O_2 . Это отнесение подтверждается одновременным появлением димеров ксенона Xe_2 , что регистрировалось по появлению поступательно «горячих» атомов ксенона, измеренная кинетическая энергия которых

точно соответствует ожидаемой для фотодиссоциации димеров. Результаты измерения карт скоростей атомов кислорода, образующихся из комплексов Xe_2-O_2 , позволили определить энергию ван-дер-ваальсовой связи кислорода в этих комплексах, равную $D(\text{Xe}_2 - \text{O}_2) = 314 \pm 30 \text{ см}^{-1}$. Полученные результаты позволили предложить структуру комплексов Xe_2-O_2 . Полученные в работе результаты подтверждают большие возможности использования техники измерения карт скоростей фотофрагментов для измерения энергии ван-дер-ваальсовой связи в комплексах кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. C. Cullen and E. G. Gross, *The Anesthetic Properties of Xenon in Animals and Human Beings, with Additional Observations on Krypton*, Science **113**, 580 (1951).
2. T. L. Liu, Y. Xu, and P. Tang, J. Phys. Chem. B **114**, 9010 (2010).
3. N. N. Andrijchenko, A. Yu. Ermilov, L. Khriachtchev et al., J. Phys. Chem. A **119**, 2517 (2015).
4. N. Li., D. Lu, L. Yang et al., Anesthesiology **129**, 271 (2018).
5. J. Smith, H. Z. Haghghi, D. Salahub et al., Sci. Rep. **11**, 6287 (2021).
6. V. Aquilanti, D. Ascenzi, D. Cappelletti et al., J. Chem. Phys. **109**, 3898 (1998).
7. J. Wu, M. Kunitski, L. Ph. H. Schmidt et al., J. Chem. Phys. **137**, 104308 (2012).
8. K. V. Vidma, G. A. Bogdanchikov, A. V. Baklanov et al., J. Chem. Phys. **133**, 194306 (2010).
9. A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, Rev. Sci. Instrum. **68**, 3477 (1997).
10. *Imaging in Molecular Dynamics. Technology and Applications*, ed. by B. J. Whitaker, Cambridge Univ. Press, Cambridge (2003).
11. A. V. Baklanov, G. A. Bogdanchikov, K. V. Vidma et al., J. Chem. Phys. **126**, 124316 (2007).
12. А. В. Бакланов, Д. Паркер, Кинетика и катализ **61**, 168 (2020).

13. A. S. Bogomolov, V. G. Goldort, S. A. Kochubei et al., *J. Chem. Phys.* **147**, 234304 (2017).
14. V. N. Ishchenko, S. A. Kochubei, V. I. Makarov et al., *On Cooling of Vibrationally Excited Benzene Molecules in Supersonic Molecular Beams*, *Chem. Phys. Lett.* **299**, 227 (1999).
15. *Ionization Potentials of Atoms and Atomic Ions*, ed. by D. R. Lide, *Handbook of Chem. and Phys.* (1992), p. 10.
16. A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader et al., *NIST Atomic Spectra Database (version 5.10)*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD (2022).
17. A. K. Dham, W. J. Meath, A. R. Allnatt et al., *XC and HFD-B Potential Energy Curves for Xe–Xe and Related Physical Properties*, *Chem. Phys.* **142**, 173 (1990).
18. B. Buijsse, W. J. van der Zande, A. T. J. B. Eppink et al., *J. Chem. Phys.* **108**, 7229 (1998).
19. P. C. Cosby and D. L. Huestis, *J. Chem. Phys.* **97**, 6108 (1992).
20. A. E. Zarvin, N. G. Korobeishchikov, V. V. Kalyada et al., *Eur. Phys. J. D* **49**, 101 (2008).

ЭФФЕКТИВНАЯ ИЗОТОПНО-СЕЛЕКТИВНАЯ ЛАЗЕРНАЯ ИНФРАКРАСНАЯ МНОГОФОТОННАЯ ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ $^{11}\text{BCl}_3$ В СМЕСИ С СЕНСИБИЛИЗАТОРОМ И АКЦЕПТОРОМ РАДИКАЛОВ SF_6

Г. Н. Макаров*, А. Н. Петин

*Институт спектроскопии Российской академии наук
108840, Троицк, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 25 мая 2023 г.,
после переработки 6 июля 2023 г.
Принята к публикации 7 июля 2023 г.

Представлены результаты исследований изотопно-селективной лазерной инфракрасной многофотонной диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ в естественной смеси с $^{10}\text{BCl}_3$ излучением импульсного CO_2 -лазера в случае их облучения с сенсibilизатором — молекулами SF_6 , которые являются одновременно и акцепторами радикалов — атомов Cl, образующихся при диссоциации молекул BCl_3 . Обнаружено сильное увеличение эффективности диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ при их облучении с молекулами SF_6 по сравнению со случаем облучения без SF_6 . Измерены основные параметры изотопно-селективной инфракрасной многофотонной диссоциации молекул BCl_3 — выходы диссоциации $^{11}\text{BCl}_3$ (β_{11}) и $^{10}\text{BCl}_3$ (β_{10}), а также селективность диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ по отношению к молекулам $^{10}\text{BCl}_3$ ($\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$). Получены зависимости этих параметров от давлений облучаемых газов BCl_3 и SF_6 , а также от плотности энергии и частоты возбуждающего лазерного излучения. Идентифицированы основные продукты, образующиеся при облучении используемой смеси молекул BCl_3 и SF_6 — SF_5Cl , BCl_2F , BClF_2 и BF_3 . Наблюдалось существенное (в несколько раз) увеличение выхода и селективности диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$, а также значительное уменьшение пороговой плотности энергии диссоциации при их облучении с SF_6 по сравнению со случаем облучения без SF_6 . Это открывает возможность реализации одночастотной изотопно-селективной лазерной инфракрасной многофотонной диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ в несфокусированных лазерных пучках при умеренной (не более 4–5 Дж/см²) плотности энергии возбуждения. Полученные результаты важны и актуальны в плане применения описанного метода для разработки лазерной технологии разделения изотопов бора.

DOI: 10.31857/S0044451024010024

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наблюдается большой интерес к лазерному разделению изотопов бора [1–5], что связано с их применением в важных отраслях промышленности, а также в медицине [6–10]. В природе бор содержится в виде двух изотопных модификаций — ^{10}B (около 19.8%) и ^{11}B (около 80.2%) [6–10]. Изотопы бора обладают близкими физико-химическими свойствами и совершен-

но различны по своим ядерно-физическим свойствам. Изотоп ^{10}B имеет очень большое сечение захвата тепловых нейтронов, около 3837 бн [9, 11] (1 бн = 10^{-24} см²). Для большинства нуклидов это сечение близко к единицам или долям барна. Поэтому материалы, обогащенные изотопом ^{10}B (борная кислота, карбид бора и другие соединения), широко применяются в атомной энергетике в системах управления и защиты ядерных реакторов, при изготовлении контейнеров для транспортировки и хранения нейтронно-излучающих материалов, высокочувствительных детекторов нейтронов, а также в системах биологической защиты персонала от тепловых нейтронов. Соединения, содержащие изотоп ^{10}B , применяются в нейтронзахватной терапии в онкологии.

* E-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru

Изотоп ^{11}B используется в электронной промышленности как легирующий компонент при производстве полупроводниковых изделий [8–10].

Промышленное обогащение изотопов бора проводится с использованием традиционных разделительных технологий — низкотемпературной ректификации BF_3 или химического изотопного обмена с применением «анизольной» технологии [7–9]. Однако классические методы разделения изотопов бора характеризуются высокими капитальными и энергетическими затратами, связанными с большим числом разделительных элементов, а также длительным периодом выхода разделительного каскада на стационарный режим работы. Промышленные технологии производства изотопа ^{10}B в России сегодня отсутствуют. Вместе с тем наблюдается ренессанс атомной энергетики, и широко обсуждаются планы по ее ускоренному развитию. В связи с этим разработка принципиально новых лазерных методов и эффективной технологии разделения изотопов бора являются важной и актуальной задачей.

Самым эффективным и хорошо развитым методом молекулярного лазерного разделения изотопов сегодня считается метод изотопно-селективной инфракрасной многофотонной диссоциации молекул (ИК МФД) излучением импульсно-периодического CO_2 -лазера [12–16]. Этот метод в России был доведен до практической реализации. В конце прошлого и в начале этого века в Калининграде был создан и успешно работал лазерный комплекс «Углерод», состоящий из четырех лазерных модулей, по лазерному обогащению изотопа углерод-13 (^{13}C) на основе ИК МФД молекул CF_2HCl (фреона-22) [17–19]. В начале 2000-х годов на нем вырабатывалось до 30 кг углерода-13 в год. Было показано, что лазерный метод является вполне конкурентоспособным по сравнению с традиционными методами [19]. Поэтому при реализации технологического процесса разделения изотопов бора целесообразно использовать именно этот метод.

Для молекулярного лазерного разделения изотопов с использованием имеющихся эффективных импульсных CO_2 -лазеров необходимо, чтобы полосы ИК-поглощения выбранных молекул попадали в диапазон генерации CO_2 -лазера и обладали сравнительно большим ($\geq 5\text{--}10\text{ см}^{-1}$) изотопическим сдвигом. Из-за технологических соображений важно, чтобы продукты диссоциации были газообразными. Кроме того, желательно, чтобы эффективная изотопно-селективная диссоциация выбранных молекул осуществлялась при невысокой плотности энергии лазерного излучения. Число борсодержа-

щих молекул, которые удовлетворяют этим требованиям, ограничено. Поэтому эксперименты по лазерному разделению изотопов бора до сегодняшнего дня были проведены лишь с несколькими соединениями — с трихлоридом бора (BCl_3) [20–33], хлорэтилендихлорбораном ($\text{HC1C} = \text{CHBC12}$) [34–37] и комплексом $\text{BCl}_3 \bullet \text{CH}_3\text{SH}$ [38].

Наиболее подходящим исходным соединением для лазерного разделения изотопов бора является газообразное химическое соединение BCl_3 , которое выпускается промышленностью. Полосы ИК-поглощения колебаний ν_3 молекул $^{11}\text{BCl}_3$ ($\approx 954.2\text{ см}^{-1}$) и $^{10}\text{BCl}_3$ ($\approx 993.7\text{ см}^{-1}$) [39] попадают в резонанс соответственно с P - и R -ветвями 10.6-мкм полосы генерации CO_2 -лазера (см. ниже рис. 2 а). Изотопический сдвиг между указанными полосами ИК-поглощения молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$ составляет $\Delta\nu_{is} \approx 39.5\text{ см}^{-1}$ [39]. Именно с использованием BCl_3 была впервые продемонстрирована изотопно-селективная лазерная ИК МФД молекул [20]. В большом числе последующих работ [21–33] была детально изучена селективная диссоциация молекул BCl_3 в поле излучения мощного импульсного CO_2 -лазера с использованием разных акцепторов радикалов (H_2 , NO , H_2S , D_2S , HBr и др.) для подавления процесса ассоциации образующихся при диссоциации молекул BCl_3 радикалов BCl_2 и атомов Cl [22].

Показано, что в плане получения сравнительно высоких значений селективности и выхода диссоциации молекул BCl_3 хорошим акцептором радикалов является кислород [20, 23–25]. Конечными продуктами ИК МФД молекул BCl_3 и последующих химических реакций в случае использования кислорода являются B_2O_3 и Cl_2 [23]. Твердое соединение B_2O_3 в виде пленки осаждается на стенках и окнах кюветы, в которой облучается газ. Установлено [23, 29], что акцепторы радикалов практически не приводят к сколько-нибудь значительному увеличению селективности и выхода диссоциации BCl_3 , а также уменьшению порога диссоциации молекулы.

В выполненных исследованиях показано также, что для эффективной ИК МФД молекул BCl_3 требуются довольно высокие плотности энергии возбуждающего лазерного излучения ($\Phi \geq 20\text{ Дж/см}^2$) [29, 30], что связано главным образом с большой энергией связи молекулы ($\approx 110\text{ ккал/моль}$ [40]). Поэтому ИК-диссоциация молекул возможна только сфокусированными лазерными пучками. Вместе с тем использование сфокусированных лазерных пучков приводит, как правило, к уменьшению изотопической селективности процесса диссоциации моле-

кул [12–14].

При возбуждении молекул BCl_3 природного изотопического состава одночастотным лазерным излучением селективности диссоциации молекул $^{10}\text{BCl}_3$ и $^{11}\text{BCl}_3$ составляли соответственно $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B}) \leq 8$ и $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B}) \leq 2.5$ [28–30]. Выходы диссоциации молекул (в пересчете на облучаемый лазером объем газа в кювете) были небольшими [30],

$$\beta_{10} \approx \beta_{11} \leq (2 - 8) \cdot 10^{-2}.$$

Значительно более высокие селективности и выходы диссоциации молекул BCl_3 ($\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B}) \geq 8$; $\beta_{10} \geq 10\%$; $\beta_{11} \geq 20\%$) наблюдались в случае их возбуждения и диссоциации двухчастотным лазерным ИК-излучением [41, 42]. При двухчастотном возбуждении существенно уменьшался также порог диссоциации молекул (до значений $\Phi_1, \Phi_2 \geq 2-3$ Дж/см²). Однако реализация технологического процесса лазерного разделения изотопов бора с использованием двухчастотной диссоциации молекул представляется весьма сложной на практике.

Недавно нами было обнаружено, что при изотопно-селективной лазерной ИК МФД молекулы BCl_3 в случае использования в качестве акцептора радикалов молекул SF_6 , которые одновременно являются для молекул BCl_3 эффективными сенсбилизаторами, происходит существенное увеличение селективности и выхода диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$, а также значительное уменьшение пороговой плотности энергии диссоциации одночастотным ИК-излучением [5]. В результате открывается возможность проводить одночастотную изотопно-селективную диссоциацию молекул $^{11}\text{BCl}_3$ в несфокусированных лазерных пучках при умеренной (3–5 Дж/см²) плотности энергии возбуждения, что весьма важно при реализации технологического процесса лазерного разделения изотопов бора на практике. В данной работе нами представлены результаты более широкого и детального исследования этого процесса.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Экспериментальная установка

Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Установка включала в себя перестраиваемый по частоте импульсный CO_2 -лазер, формирующую оптику, газовую кювету из нержавеющей стали для облучения исследуемых молекул длиной 112 мм,

объемом 24.2 см³, с окнами из KBr , calorиметрический (ТПИ-2-5) и пироэлектрические (SensorPhysics Model 510) приемники излучения для измерения падающей и прошедшей через кювету энергии. Импульс излучения CO_2 -лазера состоял из переднего пика длительностью около 80 нс по полувысоте и хвостовой части длительностью около 750 нс, в которой содержалась примерно третья часть энергии лазерного импульса. Коллимация лазерного пучка в облучаемую кювету проводилась длиннофокусной ($f = 100$ см) линзой. Энергия излучения лазера в импульсе составляла от 0.7 до 3.0 Дж в зависимости от частоты генерации и парциального состава лазерной смеси. Частота излучения лазера перестраивалась в диапазоне 929.0–985.5 см⁻¹. Для привязки частоты линий излучения CO_2 -лазера использовался оптико-акустический приемник с реперным газом NH_3 . Поперечное распределение плотности энергии и площадь сечения лазерного пучка определялись с помощью микрозонда путем сканирования его поперек лазерного пучка во взаимно-перпендикулярных направлениях на входе и на выходе из кюветы.

2.2. Метод исследования

Основная часть экспериментов по изотопно-селективной диссоциации молекул BCl_3 была проведена при настройке частоты излучения CO_2 -лазера на линию 10P32 (частота 932.96 см⁻¹), которая совпадает с длинноволновым крылом полосы поглощения колебания ν_3 молекул $^{11}\text{BCl}_3$ (≈ 954.2 см⁻¹ [39]). Полоса поглощения колебания ν_3 молекул SF_6 (≈ 948 см⁻¹ [43]) примерно на 6.2 см⁻¹ смещена в низкочастотную сторону от центра полосы поглощения молекул $^{11}\text{BCl}_3$ (см. рис. 2).

При лазерном многофотонном ИК-возбуждении молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и SF_6 их полосы ИК-поглощения смещаются из-за ангармонизма колебаний в красную сторону (в сторону частоты излучения лазера) и приходят в оптимальный резонанс с лазерным полем [44–48]. Происходит эффективное многофотонное ИК-возбуждение обоих типов молекул, в том числе молекул SF_6 , поглощенная энергия от которых передается молекулам $^{11}\text{BCl}_3$. Поскольку полосы поглощения молекул SF_6 и $^{11}\text{BCl}_3$ практически совпадают, процесс колебательно-колебательного $V-V$ -обмена энергией между ними имеет резонансный характер и происходит очень эффективно [46, 49, 50]. Это и приводит к увеличению выхода диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$. Более подробно механизмы и вероятность передачи ко-

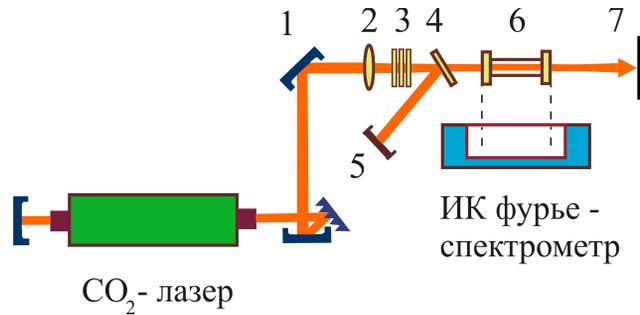


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — зеркало; 2 — длиннофокусная линза; 3 — ослабители лазерного излучения; 4 — делительная пластинка; 5 — приемник излучения; 6 — кювета с облучаемым газом; 7 — поглотитель излучения

лебательной энергии при одновременном лазерном многофотонном ИК-возбуждении молекул в двухкомпонентной молекулярной среде рассмотрены (на примере смеси молекул $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br}$) в недавних работах [46, 48]. Следует отметить, что поскольку энергия диссоциации молекул SF_6 (≈ 92 ккал/моль [51]) меньше энергии диссоциации молекул BCl_3 , при высоких плотностях энергии возбуждения происходит также диссоциация и молекул SF_6 .

Лазерная ИК МФД молекул $^{11}\text{BCl}_3$ протекает по схеме



где $nh\nu$ — количество поглощенных лазерных ИК-фотонов.

При облучении молекул продукты диссоциации обогащались изотопом ^{11}B , а остаточный газ BCl_3 обогащался изотопом ^{10}B . Выходы диссоциации, которые представляют собой доли распавшихся в облучаемом объеме молекул за один лазерный импульс, определялись по изменениям интенсивности полос в ИК-спектрах поглощения для каждой из изотопных компонент BCl_3 . Спектры поглощения измерялись с помощью инфракрасного фурье-спектрометра ФТ-801. Выходы диссоциации β_{11} и β_{10} вычислялись по парциальному давлению каждой компоненты $^i\text{BCl}_3$ ($i = 10, 11$) до ($p_{i,0}$) и после (p_i) облучения лазерными импульсами с использованием соотношения

$$\beta_i = \Gamma^{-1}[1 - (p_i/p_{i,0})^{1/N}], \quad (2)$$

где $\Gamma \approx 0.083$ — отношение облучаемого объема ($V_{irr} \approx 2.0 \text{ см}^3$) к объему кюветы ($V_{cell} = 24.2 \text{ см}^3$), N — число импульсов облучения. Поскольку полосы ИК-поглощения молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и SF_6 перекрываются (рис. 2 в), измерение расхода газа $^{11}\text{BCl}_3$ по спектру ИК-поглощения требовало особого внимания. Измерения интенсивности полосы поглоще-

ния молекул $^{11}\text{BCl}_3$ до и после облучения проводились на частоте $\approx 954.2 \text{ см}^{-1}$ (примерно в максимуме полосы поглощения $^{11}\text{BCl}_3$), на которой практически никакого вклада от поглощения молекул SF_6 при используемых в эксперименте давлениях не было (рис. 2 б). Селективность $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$ определялась как отношение выходов диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$:

$$\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B}) = \beta_{11}/\beta_{10}. \quad (3)$$

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Зависимости выходов и селективности диссоциации BCl_3 от давления SF_6

В экспериментах измерялись основные параметры изотопно-селективной лазерной ИК МФД молекул BCl_3 — выходы диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ (β_{11}) и $^{10}\text{BCl}_3$ (β_{10}), а также селективность диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ по отношению к молекулам $^{10}\text{BCl}_3$ ($\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$). Получены зависимости этих параметров от давлений облучаемых газов BCl_3 и SF_6 , а также от плотности энергии и частоты возбуждающего лазерного излучения.

На рис. 3 приведены результаты, отражающие методику измерений. Показаны полосы ИК-поглощения колебаний ν_3 молекул $^{11}\text{BCl}_3$, $^{10}\text{BCl}_3$ и молекул SF_6 до облучения (1) и после облучения (2) лазером. Показаны также полосы ИК-поглощения колебаний ν_1 ($\approx 851.4 \text{ см}^{-1}$) и ν_8 ($\approx 909.1 \text{ см}^{-1}$) образующегося продукта SF_5Cl [52, 53]. Исходное давление BCl_3 в кювете 0.35 Торр, SF_6 — 0.15 Торр. Плотность энергии возбуждающего лазерного излучения 1.91 Дж/см^2 . Число импульсов облучения $N = 1800$. Кроме SF_5Cl в образующихся продуктах нами были обнаружены

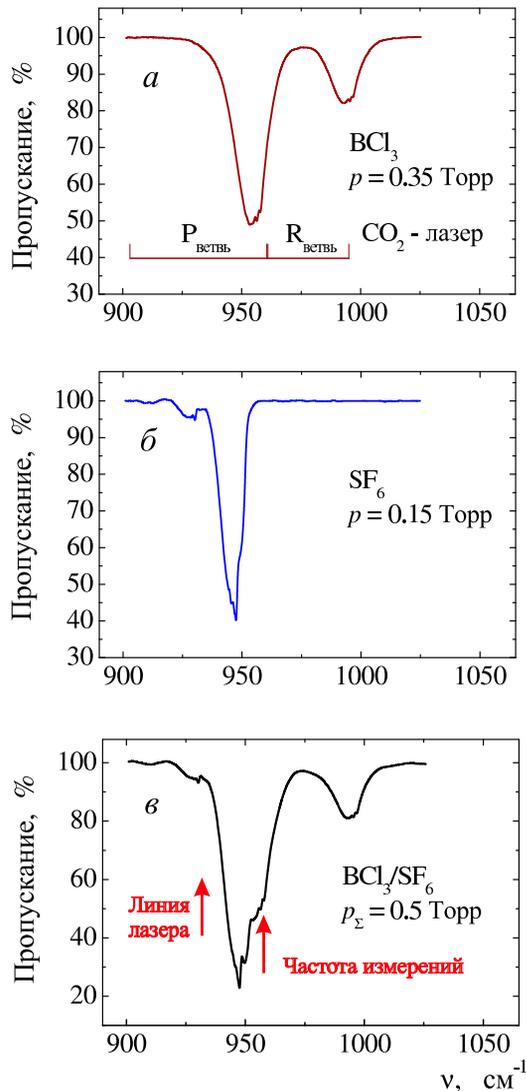


Рис. 2. *a* — Полосы ИК-поглощения колебаний ν_3 молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$. Давление BCl_3 в кювете 0.35 Торр, длина кюветы 11.2 см. *б* — Полоса ИК-поглощения колебания ν_3 молекул SF_6 . Давление SF_6 в кювете 0.15 Торр. *в* — Полосы ИК-поглощения колебаний ν_3 молекул $^{11}\text{BCl}_3$, $^{10}\text{BCl}_3$ и SF_6 . Давление BCl_3 в кювете 0.35 Торр, SF_6 — 0.15 Торр

также (спектры ИК-поглощения других продуктов на рис. 3 не показаны) молекулы BCl_2F , BClF_2 и BF_3 .

На рис. 4 показаны зависимости выходов диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ (β_{11}) и $^{10}\text{BCl}_3$ (β_{10}), а также селективности диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ по отношению к молекулам $^{10}\text{BCl}_3$ ($\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$) от давления SF_6 в диапазоне 0.05–2.0 Торр при фиксированном давлении BCl_3 , равном 0.35 Торр, и плотности энергии возбуждающего излучения $\Phi \approx 2.1$ Дж/см². Видно, что в исследуемом диапазоне давлений SF_6

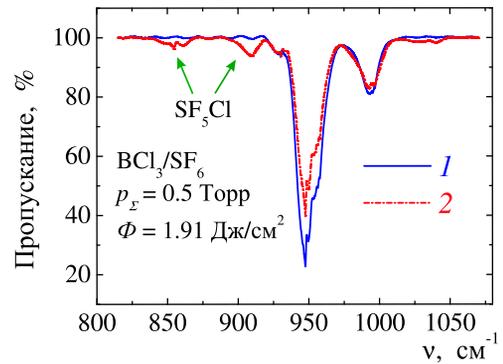


Рис. 3. (В цвете онлайн) Полосы ИК-поглощения колебаний ν_3 молекул $^{11}\text{BCl}_3$, $^{10}\text{BCl}_3$ и молекул SF_6 до облучения (1) и после облучения (2) лазером. Показаны также полосы ИК-поглощения образующегося продукта SF_5Cl с центрами полос на частотах 851.4 см^{-1} (колебание ν_1) и 909.1 см^{-1} (колебание ν_8) [52,53]. Исходное давление BCl_3 в кювете 0.35 Торр, SF_6 — 0.15 Торр. Плотность энергии возбуждающего лазерного излучения 1.91 Дж/см². Число импульсов облучения $N = 1800$

выходы диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$ растут соответственно от значений $\beta_{11} \approx 4.5 \cdot 10^{-4}$ и $\beta_{10} \approx 3.4 \cdot 10^{-4}$ при облучении молекул BCl_3 без SF_6 до значений $\beta_{11} \approx 8.5 \cdot 10^{-2}$ и $\beta_{10} \approx 7.2 \cdot 10^{-2}$ в случае облучения молекул BCl_3 с SF_6 при давлении 2.0 Торр.

Таким образом, из приведенных на рис. 4 *a* результатов следует, что при облучении молекул BCl_3 в смеси с SF_6 наблюдается увеличение выходов диссоциации молекул BCl_3 более чем на два порядка. Отметим резкое увеличение (более чем на порядок) выхода диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ при добавлении к 0.35 Торр BCl_3 всего лишь 0.1 Торр SF_6 . Это означает также, что за счет использования SF_6 значительно уменьшается пороговая плотность энергии диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$. Рост выходов диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$ с увеличением давления SF_6 в области 0.5–2.0 Торр носит монотонный характер и отражает процесс увеличения количества переданной молекулам BCl_3 энергии от возбужденных лазером молекул SF_6 .

Селективность диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ по отношению к молекулам $^{10}\text{BCl}_3$ резко увеличивается от значения $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B}) \approx 1.3$ в случае облучения молекул без SF_6 до величины $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B}) \approx 7\text{--}8$ в случае облучения молекул с SF_6 при давлении 0.15–0.2 Торр. При дальнейшем увеличении давления SF_6 до 0.4 Торр селективность быстро падает до значения $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B}) \approx 3.0$ и далее медленно уменьшается до величины $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B}) \approx 1.0$ при давлении

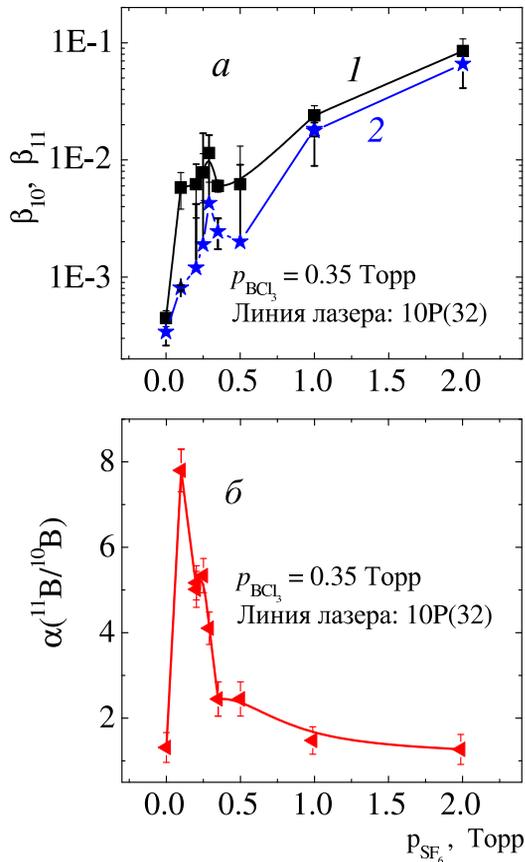


Рис. 4. Зависимости выходов диссоциации β_{11} (кривая 1) и β_{10} (кривая 2) (а), а также селективности диссоциации $\alpha(^{11}B/^{10}B)$ (б) от давления SF_6 при фиксированном давлении BCl_3 , равном 0.35 Торр, и плотности энергии возбуждающего излучения 2.1 Дж/см²

$SF_6 \geq 1.5$ Торр. Быстрое уменьшение селективности $\alpha(^{11}B/^{10}B)$ в области 0.15–0.4 Торр, вероятно, связано с резким уменьшением количества переданной молекулам $^{11}BCl_3$ энергии от молекул SF_6 . Причиной этого может быть «уход» энергии из возбуждаемой лазером моды ν_3 SF_6 (резонансной с колебанием молекул $^{11}BCl_3$) в другие моды молекулы в результате процесса внутримолекулярной межмодовой колебательно-колебательной $V-V$ -релаксации энергии, а также вылет возбужденных молекул SF_6 из зоны облучения и релаксация их колебательной энергии при столкновении со стенками кюветы.

Выполненные нами оценки показывают, что средняя длина свободного пробега $\langle l \rangle$ молекул SF_6 (при давлении 0.15 Торр) в смеси с молекулами BCl_3 (0.35 Торр) в двухкомпонентной смеси составляет $\langle l \rangle \leq 0.25$ мм. Диаметр лазерного пучка в зоне облучения молекул составлял примерно 0.5 см,

а диаметр кюветы — 1.4 см. Следовательно, при указанной длине свободного пробега молекул SF_6 вылет частиц из пучка не влиял сколько-нибудь значительно на уменьшение переданной молекулам $^{11}BCl_3$ энергии. Более вероятным в уменьшении доли переданной молекулам $^{11}BCl_3$ энергии от молекул SF_6 является, по нашему мнению, влияние процесса внутримолекулярной межмодовой колебательно-колебательной $V-V$ -релаксации энергии. В молекулах SF_6 он протекает с константой скорости $p\tau_{V-V} \leq 1$ мкс·Торр в случае не сильно возбужденных молекул [54]. В случае сильно возбужденных молекул этот процесс, как и процесс колебательно-поступательной $V-T$ -релаксации энергии, протекает значительно быстрее [54, 55].

Уменьшение селективности диссоциации молекул $^{11}BCl_3$ с ростом давления SF_6 при высоких давлениях связано с ускорением процессов колебательно-колебательного обмена энергией между облучаемыми молекулами. Таким образом, в случае облучения BCl_3 при давлении 0.35 Торр в смеси с SF_6 максимальные значения селективности диссоциации $\alpha(^{11}B/^{10}B)$ достигаются при давлении SF_6 в диапазоне 0.15–0.25 Торр. При этом селективность $\alpha(^{11}B/^{10}B)$ в случае облучения с SF_6 более чем в 3–5 раз больше, чем при облучении молекул BCl_3 без SF_6 .

3.2. Зависимости выходов и селективности диссоциации BCl_3 от плотности энергии возбуждающего лазерного излучения

Отметим, что представляющие большой интерес в плане практических приложений зависимости выходов и селективности диссоциации молекул BCl_3 от плотности энергии возбуждающего лазерного излучения с использованием несфокусированной геометрии облучения при одночастотном возбуждении ранее не исследовались. Это связано с тем, что высокие плотности энергии, необходимые для эффективной диссоциации молекул, без фокусировки излучения трудно реализовать, поскольку они приводят к разрушению окон кюветы, в которой облучаются молекулы. Такие зависимости с использованием несфокусированной геометрии облучения BCl_3 нами получены именно благодаря значительному увеличению эффективности диссоциации молекул BCl_3 за счет использования сенситизатора и акцентора радикалов — молекул SF_6 . На рис. 5 приведены зависимости выходов диссоциации молекул $^{11}BCl_3$ и $^{10}BCl_3$, а также селективно-

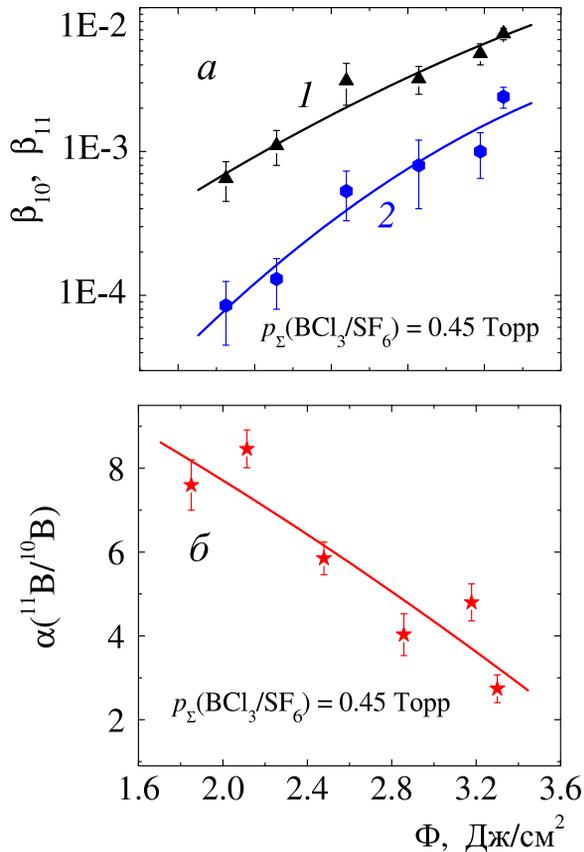


Рис. 5. Зависимости выходов диссоциации β_{11} (кривая 1) и β_{10} (кривая 2) (а), а также селективности диссоциации $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$ (б) от плотности энергии возбуждающего лазерного излучения. Давление газа в кювете: $0.35 \text{ Torr } \text{BCl}_3 + 0.1 \text{ Torr } \text{SF}_6$

сти диссоциации $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$ от плотности энергии возбуждающего лазерного излучения в диапазоне от 1.8 до 3.4 Дж/см^2 . Облучалась смесь молекул $0.35 \text{ Torr } \text{BCl}_3 + 0.15 \text{ Torr } \text{SF}_6$. Видно, что выходы диссоциации молекул BCl_3 быстро растут с увеличением плотности энергии возбуждения. Столь быстрый рост выходов диссоциации объясняется тем [12–14], что из-за большой энергии связи молекул при указанных плотностях энергии лазерного излучения процесс диссоциации носит надпороговый характер и сравнительно далек от насыщения.

Селективность диссоциации $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$ молекул $^{11}\text{BCl}_3$, наоборот, резко уменьшается с увеличением плотности энергии возбуждения. Вместе с тем при всех исследуемых плотностях энергии возбуждения селективность диссоциации с использованием SF_6 значительно (в 2–5 раз) больше, чем без SF_6 . Наблюдаемое поведение зависимостей выходов диссоциации и селективности от плотности энергии воз-

буждающего лазерного излучения характерно для процесса изотопно-селективной ИК МФД большого числа молекул [12–14, 16].

3.3. Зависимости выходов и селективности диссоциации BCl_3 от частоты возбуждающего лазерного излучения

На рис. 6 а, б приведены зависимости выходов диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$, а также селективности диссоциации $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$ от частоты возбуждающего лазерного излучения в области P -ветви 10.6-мкм полосы генерации CO_2 -лазера (в диапазоне от 932.96 до 949.5 см^{-1}). Приведены также результаты отдельных измерений в области R -ветви излучения CO_2 -лазера (на частоте 971.9 см^{-1}). Облучалась смесь молекул $0.35 \text{ Torr } \text{BCl}_3 + 0.15 \text{ Torr } \text{SF}_6$ при плотности энергии возбуждающего излучения 2.5 Дж/см^2 . Видно, что максимальные выходы диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$ наблюдаются в области частот $935\text{--}948 \text{ см}^{-1}$, а максимальная селективность — в области 932.96 см^{-1} (на линии $10P(32)$ генерации лазера).

Полученные зависимости выходов диссоциации молекул BCl_3 от частоты возбуждающего лазерного излучения довольно хорошо коррелируют с аналогичными данными, полученными ранее в работах [28, 30] с использованием геометрии облучения молекул сфокусированным лазерным излучением. Существенное отличие полученных нами данных от результатов работ [28, 30] состоит в том, что как выходы диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$, так и селективность диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$, полученные нами, значительно больше аналогичных величин, полученных в работах [28, 30].

В указанных работах [28, 30] зависимости выходов диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$ от частоты возбуждающего лазерного излучения были измерены с использованием в качестве акцептора радикалов кислорода. Максимальное значение выхода диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ при перестройке частоты излучения лазера в области P -ветви 10.6-мкм полосы генерации CO_2 -лазера (в диапазоне от 956.2 до 925 см^{-1}) было всего в 4–5 раз больше по сравнению с минимальным значением, наблюдаемым в области частот 956.2 см^{-1} . В наших экспериментах выход диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ увеличивался по сравнению с минимальным значением в указанном диапазоне примерно в 40–50 раз. Селективность диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ на всех частотах в области P -ветви 10.6-мкм полосы генерации CO_2 -лазера

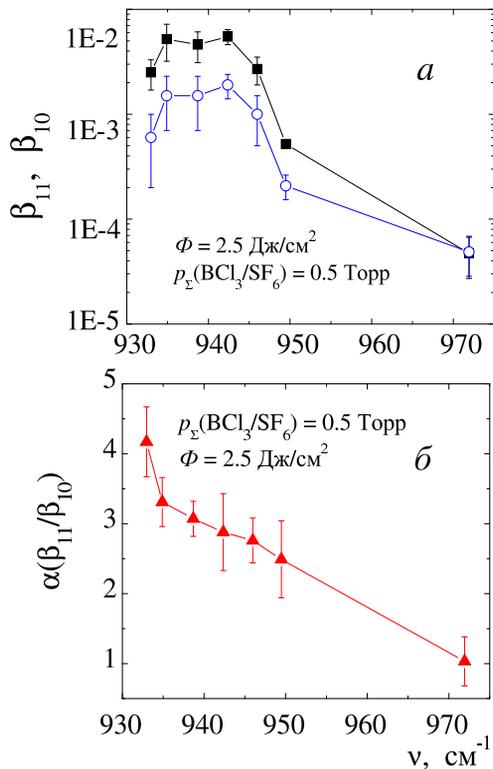


Рис. 6. Зависимости выходов диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$ (а), а также селективности диссоциации $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$ (б) от частоты возбуждающего лазерного излучения. Облучалась смесь молекул 0.35 Торр BCl_3 + 0.15 Торр SF_6 при плотности энергии возбуждающего излучения 2.5 Дж/см²

при используемой плотности энергии возбуждающего излучения 2.5 Дж/см² примерно в 1.5–2.2 раза больше наблюдаемой в работах [28, 30].

Следует отметить, что в случае облучения молекул BCl_3 в смеси с SF_6 весьма большой вклад в увеличение выхода и селективности диссоциации $^{11}\text{BCl}_3$ вносят процессы колебательно-колебательного $V-V$ -обмена энергией между молекулами BCl_3 и SF_6 , которые происходят в условиях сравнительно высокой плотности облучаемого газа (суммарное давление 0.5–1.5 Торр).

Процессы столкновений возбужденных молекул BCl_3 и SF_6 между собой приводят совместно с процессами резонансного для молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и SF_6 радиационного возбуждения к сильному увеличению выходов диссоциации $^{11}\text{BCl}_3$ при их облучении в смеси с SF_6 по сравнению со случаем облучения без SF_6 . Роль колебательно-колебательного обмена энергией между молекулами, в том числе разного типа, особенно велика в условиях наличия почти

резонансных колебательных уровней молекул [50], что и реализовывалось в наших экспериментах. Вероятность перехода из состояния 1 в состояние 2, индуцированного зависящим от времени возмущением $V(t)$, в первом порядке приближения Борна–Оппенгеймера дается [56] выражением

$$P_{12}(t) = \hbar^{-2} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \langle 1|V(t)|2 \rangle \exp(i\Delta\omega t) dt \right|^2. \quad (4)$$

В отличие от процессов колебательно-поступательной $V-T$ -релаксации, когда разность частот $\Delta\omega$ между состояниями 1 и 2 велика (релаксация колебательной энергии молекулы в поступательные степени свободы происходит через низкочастотные моды молекулы), в процессах колебательно-колебательного $V-V$ -обмена энергией разность частот $\Delta\omega$ переходов между состояниями может быть незначительной или даже равной нулю для резонансных переходов. Такие дальнедействующие дипольно-дипольные взаимодействия могут индуцировать почти резонансные процессы колебательно-колебательного $V-V$ -обмена энергией [50]. Это приводит к эффективной передаче энергии между сталкивающимися молекулами (см., например, работу [49] и приведенные в ней ссылки).

Быстрые процессы почти резонансного колебательно-колебательного $V-V$ обмена энергией между молекулами в результате дальнедействующего дипольно-дипольного взаимодействия [49] уже в течение возбуждающего лазерного импульса как бы создают очень плотную «сетку» заселенных колебательно-вращательных уровней, состоящую из энергетических уровней обоих типов молекул. В результате возникают дополнительные резонансные каналы для возбуждения молекул через последовательность колебательно-вращательных переходов обоих типов молекул, что приводит к более эффективному их возбуждению вплоть до границы диссоциации.

Полученные нами частотные зависимости выходов диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$, а также селективности диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ показывают, что именно за счет резонансной передачи энергии от молекул SF_6 (полоса ИК-поглощения которых хорошо совпадает с полосой ИК-поглощения молекул $^{11}\text{BCl}_3$) к молекулам $^{11}\text{BCl}_3$ происходит сильное увеличение эффективности изотопно-селективной диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$. Это проявляется в значительном росте выхода и селективности диссоциации молекул и уменьшении пороговой плотности энергии их диссоциации.

3.4. Идентификация образовавшихся продуктов

Газообразные продукты, которые образовывались в результате лазерной ИК МФД молекул BCl_3 в смеси с SF_6 и последующих химических реакций, идентифицировались по их спектрам ИК-поглощения в спектральной области примерно от 750 до 3600 см^{-1} . В большинстве проведенных экспериментов парциальные давления облучаемых газов BCl_3 и SF_6 в кювете были в диапазоне 0.1–1.0 Торр, а отношение давлений BCl_3/SF_6 составляло примерно от 5/1 до 1/10. Установлено, что состав и количество образовавшихся продуктов зависит от соотношения парциальных давлений исходных газов BCl_3 и SF_6 , а также от степени их выработки в ходе облучения.

Так, при небольших выработках $^{11}\text{BCl}_3$ ($\leq 15\text{--}20\%$) основными конечными продуктами были SF_5Cl и $^{11}\text{BCl}_2\text{F}$ (рис. 7). При расходах $^{11}\text{BCl}_3$

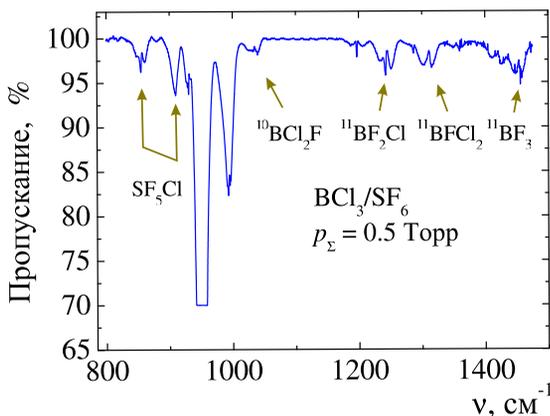


Рис. 7. Полосы ИК-поглощения продуктов, образовавшихся в результате лазерной ИК МФД молекул BCl_3 в смеси с SF_6 и последующих химических реакций. Облучалась смесь молекул 0.35 Торр BCl_3 + 0.15 Торр SF_6

более 20–30%, а также при парциальных давлениях SF_6 , значительно превышающих парциальное давление BCl_3 , состав образовавшихся продуктов был гораздо шире — SF_5Cl , $^{11}\text{BCl}_2\text{F}$ и $^{10}\text{BCl}_2\text{F}$, $^{11}\text{BClF}_2$ и $^{10}\text{BClF}_2$. При еще больших расходах BCl_3 (не менее 35–40%) основными конечными продуктами были SF_5Cl , $^{11}\text{BF}_3$ и $^{10}\text{BF}_3$, в то время как содержание молекул BCl_2F и BClF_2 в продуктах было незначительным.

Преимущественное образование продукта BF_3 , вероятно, объясняется тем, что в условиях высокой температуры смеси в моменты облучения лазерным импульсом и наличия в реакционном объеме атомов

фтора (в составе акцептора SF_6) происходит эффективный процесс замещения ими атомов хлора в молекулах BCl_2F и BClF_2 .

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена изотопно-селективная лазерная ИК МФД молекул $^{11}\text{BCl}_3$ в естественной смеси с $^{10}\text{BCl}_3$ в случае их облучения с резонансно поглощающим излучением лазера сенсibilизатором и акцептором радикалов SF_6 . Обнаружено сильное увеличение эффективности диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ в случае облучения с SF_6 по сравнению со случаем облучения без SF_6 . Получены зависимости основных параметров изотопно-селективной лазерной ИК МФД молекул BCl_3 — селективности и выходов диссоциации — от давления SF_6 , а также от плотности энергии и частоты возбуждающего лазерного излучения.

На основе полученных зависимостей выходов диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$, а также селективности диссоциации $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$ от давления SF_6 , от плотности энергии и частоты возбуждающего излучения установлено, что сильное увеличение эффективности изотопно-селективной диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ происходит за счет резонансной передачи энергии от молекул SF_6 к молекулам $^{11}\text{BCl}_3$.

Идентифицированы основные продукты, которые образуются в результате лазерной ИК-диссоциации молекул BCl_3 в смеси с SF_6 и последующих химических реакций. Установлено, что основными продуктами являются SF_5Cl , BCl_2F , BClF_2 и BF_3 .

Показано, что при облучении BCl_3 в смеси с SF_6 сильно увеличиваются выход диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ (на 1–2 порядка) и селективность диссоциации (в 2–5 раз), а также значительно (примерно на порядок) уменьшается пороговая плотность энергии диссоциации по сравнению со случаем облучения BCl_3 без SF_6 . Это открывает возможность реализации одночастотной изотопно-селективной лазерной ИК-диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ в несфокусированных лазерных пучках при умеренной (не более 4–5 Дж/см²) плотности энергии возбуждения.

Полученные результаты важны и актуальны в плане применения описанного метода для разработки лазерной технологии разделения изотопов бора, поскольку становится возможным получать высокообогащенный изотопом ^{10}B молекулярный газ BCl_3 за счет диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ в природной смеси с $^{10}\text{BCl}_3$.

В заключение отметим, что изученный процесс применим также по отношению к другим молекулам, включая молекулы $^{10}\text{BCl}_3$. Так, в случае изотопно-селективной лазерной ИК МФД молекул $^{10}\text{BCl}_3$ в качестве одновременно сенсбилизатора и акцептора радикалов, вероятно, можно использовать молекулы CH_3F , C_2H_4 , SiH_4 или SiH_3F , имеющие сильные полосы ИК-поглощения вблизи полосы поглощения молекул $^{10}\text{BCl}_3$ [53].

Финансирование. Работа выполнена в рамках Госзадания FFUU-2022-0004.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Guo, Y.-J. Li, J.-P. Ma, X. Tang, and X.-S. Liu, *Chem. Phys. Lett.* **773**, 138572 (2021).
2. K. A. Lyakhov and A. N. Pechen, *Appl. Phys. B* **126**, paper 141 (2020).
3. A. A. Aljubouri, F. H. Hamza, and H. H. Mohammed, *Engin. Technol. J.* **34**, Part (B) Scientific, 157 (2016).
4. K. A. Lyakhov, H. J. Lee, and A. N. Pechen, *Separat. Purificat. Technol.* **76**, 402 (2017).
5. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Письма в ЖЭТФ **117**, 734 (2023).
6. С. П. Потапов, *Атомная энергия* **10**, 244 (1961).
7. А. С. Полевой, *Разделение и использование стабильных изотопов бора. Итоги науки и техники. Серия: Радиохимия. Ядерная технология*, ВИНТИ, Москва (1990).
8. В. В. Громов, *Разделение и использование стабильных изотопов бора*, ВИНТИ, Москва (1990).
9. А. Ф. Чабак, А. С. Полевой, *Изотопы в реакторостроении*, в кн. *Изотопы: свойства, получение, применение*, под ред. В. Ю. Баранова, Физматлит, Москва (2005), т. II, с. 192.
10. В. Д. Рисованный, А. В. Захаров, Е. П. Клочков, Т. М. Гусева, *Бор в ядерной технике*, ОАО «ГНЦ НИИАР», Димитровград (2011).
11. A. A. Palko and J. S. Drury, *Adv. Chem. Ser.* **89**, 40 (1969).
12. V. N. Bagratashvili, V. S. Letokhov, A. A. Makarov, and E. A. Ryabov, *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry*, Harwood Acad. Publ., Chur (1985).
13. C. D. Cantrell (Ed.), *Multiple-Photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules*, Topics in Current Physics, Vol. 35, Springer-Verlag, Berlin (1986).
14. J. L. Lyman, G. P. Quigley, and O. P. Judd, *Multiple-Photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules*, ed. by C. D. Cantrell, Springer, Berlin (1986), p. 34.
15. Е. П. Велихов, В. Ю. Баранов, В. С. Летохов, Е. А. Рябов, А. Н. Старостин, *Импульсные CO₂-лазеры и их применение для разделения изотопов*, Наука, Москва (1983).
16. Г. Н. Макаров, *УФН* **175**, 41 (2005).
17. В. Ю. Баранов, А. П. Дядькин, В. С. Летохов, Е. А. Рябов, в кн. *Изотопы: свойства, получение, применение*, под ред. В. Ю. Баранова, Физматлит, Москва (2005), т. I, с. 460.
18. В. С. Летохов, Е. А. Рябов, в кн. *Изотопы: свойства, получение, применение*, под ред. В. Ю. Баранова, Физматлит, Москва (2005), т. I, с. 445.
19. V. Yu. Baranov, A. P. Dyadkin, D. D. Maljuta et al., *Production of Carbon Isotopes by Laser Separation*, Proc. SPIE (Progress in Research and Development of High-Power Industrial CO₂-lasers) **4165**, 323 (2000).
20. Р. В. Амбарцумян, В. С. Летохов, Е. А. Рябов, Н. В. Чекалин, Письма в ЖЭТФ **20**, 597 (1974).
21. S. M. Freund and J. J. Ritter, *Chem. Phys. Lett.* **32**, 255 (1975).
22. J. L. Lyman and S. D. Rockwood, *J. Appl. Phys.* **47**, 595 (1975).
23. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, Е. А. Рябов, Н. В. Чекалин, *КЭ* **2**, 2197 (1975).
24. Р. В. Амбарцумян, В. С. Должиков, В. С. Летохов, Е. А. Рябов, Н. В. Чекалин, *ЖЭТФ* **69**, 72 (1975).
25. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, Е. А. Рябов, Н. В. Чекалин, *КЭ* **3**, 802 (1976).
26. C. D. Rockwood and J. W. Hudson, *Chem. Phys. Lett.* **34**, 542 (1975).
27. C. T. Lin, T. D. Z. Atvars, and F. B. T. Pessine, *J. Appl. Phys.* **48**, 1720 (1977).
28. Ю. Р. Коломыйский, Е. А. Рябов, *КЭ* **5**, 651 (1978).
29. Y. Ishikawa, O. Kurihara, R. Nakane, and S. Arai, *Chem. Phys.* **52**, 143 (1980).

30. Z. Peiran, Z. Wensen, and Z. Yuying, *Chinese J. Lasers* **8**, 20 (1981).
31. K. Takeuchi, O. Kurihara, and R. Nakane, *Chem. Phys.* **54**, 383 (1981).
32. K.-H. Lee, H. Takeo, S. Kondo, and C. Matsumura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58**, 1772 (1985).
33. T. Fuhai, Y. Yansheng, and L. Xiliang, *Chinese J. Lasers* **11**, 416 (1994).
34. R. J. Jensen, J. K. Hayes, C. L. Cluff, and J. M. Thorne, *IEEE J. Quant. Electr.* **QE-16**, 1352 (1980).
35. Т. Г. Абзианидзе, Г. И. Абдушелишвили, А. Б. Бахтадзе и др., *Письма в ЖТФ* **8**, 1234 (1982).
36. Г. И. Абдушелишвили, Т. Г. Абзианидзе, А. С. Егизаров и др., *Атомная энергия* **57**, 203 (1984).
37. Г. И. Абдушелишвили, Т. Г. Абзианидзе, А. С. Егизаров и др., *КЭ* **13**, 443 (1986).
38. Y. Ishikawa, O. Kurihara, S. Arai, and R. Nakane, *J. Phys. Chem.* **85**, 3817 (1981).
39. D. F. Wolfe and G. L. Humphrey, *J. Mol. Struct.* **3**, 293 (1969).
40. *Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и средство к электрону*, под ред. В. Н. Кондратьева, Наука, Москва (1974).
41. В. Б. Лаптев, Е. А. Рябов, *КЭ* **13**, 2368 (1986).
42. В. Б. Лаптев, Е. А. Рябов, *Хим. физика* **7**, 165 (1988).
43. R. S. McDowell, B. J. Krohn, H. Flicker, and M. C. Vasquez, *Spectrochim. Acta* **42A**, 351 (1986).
44. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *Письма в ЖЭТФ* **112**, 226 (2020).
45. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *КЭ* **50**, 1036 (2020).
46. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *ЖЭТФ* **159**, 281 (2021).
47. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *Письма в ЖЭТФ* **115**, 292 (2022).
48. В. Б. Лаптев, Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Е. А. Рябов, *ЖЭТФ* **162**, 60 (2022).
49. R. S. Karve, S. K. Sarkar, K. V. S. Rama Rao, and J. P. Mittal, *Appl. Phys. B* **53**, 108 (1991).
50. B. Y. Mohan, *J. Chem. Phys.* **46**, 98 (1967).
51. S. W. Benson, *Chem. Rev.* **78**, 23 (1978).
52. J. E. Griffiths, *Spectrochim. Acta A* **23**, 2145 (1966).
53. К. С. Краснов (ред.), *Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник*, Химия, Ленинград (1979).
54. J. I. Steinfeld, I. Burak, D. G. Sutton, and A. V. Novak, *J. Chem. Phys.* **52**, 5421 (1970).
55. С. А. Ахманов, В. М. Гордиенко, А. В. Михеенко, В. Я. Панченко, *Письма в ЖЭТФ* **26**, 603 (1977).
56. J. T. Yardley, in *Introduction to Molecular Energy Transfer*, Academic Press, New York (1980), p. 130.

ИНТЕНСИВНАЯ ГЕНЕРАЦИЯ ВЫСШИХ ГАРМОНИК В МОЛЕКУЛЕ ФУЛЛЕРЕНА C₁₈₀

Г. К. Аветисян^a, А. Г. Казарян^{*}, Г. Г. Матевосян^b, Г. Ф. Мкртчян

^a Центр физики сильных полей НИИ физики,
Ереванский государственный университет
0025, Ереван, Армения

^b Институт радиофизики и электроники
Национальной академии наук Республики Армения
0203, Аштараж, Армения

Поступила в редакцию 18 августа 2023 г.,
после переработки 28 августа 2023 г.
Принята к публикации 29 августа 2023 г.

Исследована генерация высших гармоник в крупной молекуле фуллерена C₁₈₀ под действием интенсивного лазерного поля. Для моделирования молекулы C₁₈₀ и ее взаимодействия с лазерным полем использовано приближение среднего поля в рамках теории сильной связи. Подробный анализ спектра мощности излучения высших гармоник показывает, что генерация гармоник имеет многофотонный резонансный характер, что проливает свет на лежащие в их основе квантовые процессы. Изучена зависимость гармоники отсечки как от интенсивности, так и от частоты лазерного излучения, что дает важную информацию об оптимальных условиях для усиления процесса генерации высших гармоник в C₁₈₀. Показано, что в молекуле C₁₈₀ интенсивность высших гармоник гораздо больше, чем в наиболее изученном фуллерене C₆₀.

DOI: 10.31857/S0044451024010036

1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из фундаментальных процессов интенсивного взаимодействия лазерного излучения с веществом является генерация высших гармоник (ГВГ) [1, 2], позволяющая получать когерентное ультрафиолетовое и рентгеновское излучение в атомных системах. ГВГ включает в себя многофотонные процессы [3], что открывает возможность экстремального временного разрешения и позволяет исследовать физические эффекты на аттосекундных временах [4, 5]. Для нелинейных оптических применений среди наноструктурных материалов представляют особый интерес аллотропы углерода [6, 7], такие как фуллерены [8]. Фуллерены представляют собой большие молекулы, образованные замыканием графитового листа, и их стабильная замкнутая топологическая структура делает их ин-

тересными для изучения. Открытие фуллерена C₆₀ [9] стимулировало исследования многих других молекул фуллеренов с различной симметрией [10–15]. С тех пор большие фуллерены стали предметом активных исследований [16–19].

Повышение эффективности ГВГ имеет решающее значение, причем эта эффективность сильно зависит от плотности излучателей и возможных каналов возбуждения. Атомные кластеры показали многообещающие результаты в плане значительного увеличения интенсивности ГВГ по сравнению с атомными системами [20–22], что привело к росту интереса по распространению процесса ГВГ на графеновые квантовые точки [23–26] и фуллерены [27, 28].

Теоретические исследования предсказывают сильную ГВГ как в молекулах [29–33], так и в твердом C₆₀ [31]. Примечательно, что увеличение числа атомов в молекулах фуллерена приводит к увеличению числа каналов возбуждения, которые могут усиливать сигнал ГВГ. Поэтому изучение процесса ГВГ в крупных фуллеренах имеет большое значение.

* E-mail: amarkos@ysu.am

В данной работе мы представляем микроскопическую теорию по исследованию экстремально нелинейного взаимодействия крупного фуллера C_{180} с сильным когерентным электромагнитным излучением линейной поляризации. Мы изучаем общую структуру спектра ГВГ, в том числе зависимость гармоники отсечки от интенсивности/частоты лазера и ее связь с молекулярными возбуждениями. Полученные результаты проливают свет на потенциал крупных фуллеренов в процессе ГВГ и открывают новые возможности для дальнейших исследований в этой области.

Работа построена следующим образом. В разд. 2 представлена базовая модель многофотонного возбуждения и ГВГ в фуллерене C_{180} . В разд. 3 и 4 приведены результаты численного исследования и выводы.

2. МОДЕЛЬ

Начнем с описания модели и теоретического подхода. Предполагается, что фуллерен C_{180} взаимодействует с лазерным импульсом среднего инфракрасного или видимого диапазонов излучения, который когерентно возбуждает электронную подсистему. Схематическая структура C_{180} представлена на рис. 1. Молекула C_{180} инвариантна при инверсии относительно центра масс и имеет икосаэдрическую симметрию точечной группы (I_h). Мы предполагаем, что молекула C_{180} нейтральна, и будем рассматривать ее в рамках теории сильной связи. Электрон-электронное взаимодействие (ЭЭВ) описывается в расширенном приближении Хаббарда [32, 34, 35]. Следовательно, полный гамильтониан имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{int}, \quad (1)$$

где

$$\hat{H}_0 = - \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}} + \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} V_{ij} n_i n_j \quad (2)$$

— свободный гамильтониан. Здесь $c_{i\sigma}^\dagger$ — оператор рождения электрона со спиновой поляризацией $\sigma = \{\uparrow, \downarrow\}$ в узле i ($\bar{\sigma}$ противоположна по поляризации спина к $\sigma = \{\uparrow, \downarrow\}$) и индексы $\langle i, j \rangle$ пробегает все первые ближайшие соседние узлы с интегралом перескока t_{ij} между ближайшими соседними атомами в позициях \mathbf{r}_i и \mathbf{r}_j [29, 32]:

$$t_{ij} = t_0 + \alpha (d_0 - |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|),$$

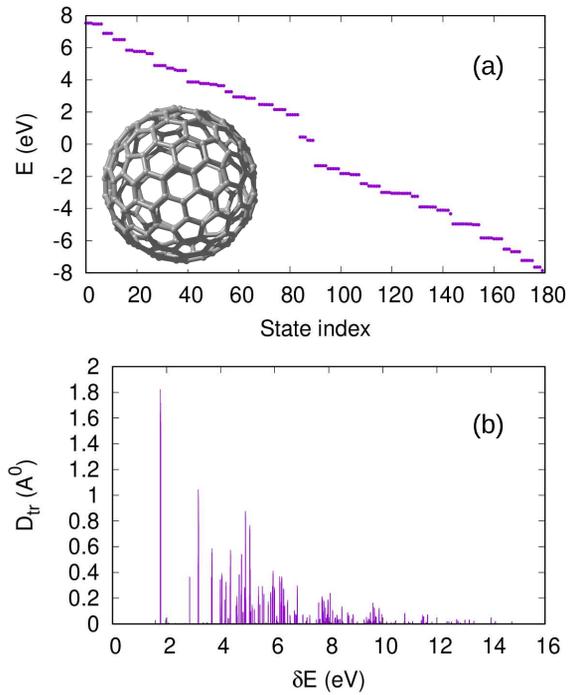


Рис. 1. *a* — Собственные энергии молекулы фуллера C_{180} и *b* — модуль матричных элементов дипольного момента при межзонных переходах. На вставке приведена схематическая структура C_{180}

где $d_0 = 1.54 \text{ \AA}$, $t_0 = 2.17 \text{ эВ}$, а постоянная связи электрона с решеткой равна $\alpha = 3.5 \text{ эВ/\AA}$. Начальные состояния для C_{180} генерируются с помощью программы «Фуллерен» с использованием алгоритма грани-спирали [36].

Исходная структура дополнительно оптимизируется силовым полем, специально разработанным для фуллеренов [37]. Второе и третье слагаемые в выражении (2) описывают гамильтониан ЭЭВ с узловой U и межузловой $V_{ij} = 0.5U d_{min}/d_{ij}$ кулоновскими энергиями отталкивания, где d_{min} — минимальное расстояние до ближайшего соседа, соседа, а d_{ij} — расстояние между парами ближайших соседей. Взаимодействие излучения с веществом описывается в калибровке длины

$$\hat{H}_{int} = e \sum_{i\sigma} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{E}(t) c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}, \quad (3)$$

где $\mathbf{E}(t) = f(t) E_0 \hat{e} \cos \omega t$ — напряженность электрического поля с амплитудой E_0 , частотой ω , единичным вектором поляризации \hat{e} и временной огибающей импульса $f(t) = \sin^2(\pi t/T)$. Длительность импульса T принята равной 10 периодам волны: $T = 20\pi/\omega$. Из уравнения Гейзенберга в прибли-

жении Хартри–Фока для одночастичной матрицы плотности

$$\rho_{ij}^{(\sigma)} = \langle c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \rangle$$

можно получить эволюционные уравнения [32]

$$i\hbar \frac{\partial \rho_{ij}^{(\sigma)}}{\partial t} = \sum_k \left(\tau_{kj\sigma} \rho_{ik}^{(\sigma)} - \tau_{ik\sigma} \rho_{kj}^{(\sigma)} \right) + (V_{i\sigma} - V_{j\sigma}) \rho_{ij}^{(\sigma)} + e\mathbf{E}(t) \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \rho_{ij}^{(\sigma)} - i\hbar\gamma \left(\rho_{ij}^{(\sigma)} - \rho_{0ij}^{(\sigma)} \right), \quad (4)$$

где $V_{i\sigma}$ и $\tau_{ij\sigma}$ определяются через матрицу плотности $\rho_{ij}^{(\sigma)}$ и ее начальное значение:

$$V_{i\sigma} = \sum_{j\alpha} V_{ij} \left(\rho_{jj}^{(\alpha)} - \rho_{0jj}^{(\alpha)} \right) + U \left(\rho_{ii}^{(\sigma)} - \rho_{0ii}^{(\sigma)} \right),$$

$$\tau_{ij\sigma} = t_{ij} + V_{ij} \left(\rho_{ji}^{(\sigma)} - \rho_{0ji}^{(\sigma)} \right).$$

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Сначала рассмотрим собственные энергии и возможные оптические переходы системы до взаимодействия с сильным лазерным импульсом. Результаты получены путем численной диагонализации гамильтониана в рамках теории сильной связи. С помощью полученных функций собственных состояний $\psi_\mu(i)$ вычисляются матричные элементы дипольного момента перехода

$$\mathbf{d}_{\mu'\mu} = e \sum_i \psi_{\mu'}^*(i) \mathbf{r}_i \psi_\mu(i).$$

Собственные энергии и модули матричных элементов дипольного момента при межзонных переходах показаны на рис. 1. Видно, что икосаэдрическая симметрия молекулы C_{180} приводит к сильно вырожденным состояниям с многочисленными дипольно-разрешенными каналами возбуждения. Оптическая щель в молекуле C_{180} составляет примерно 1.8 эВ, что заметно меньше, чем в C_{60} (2.74 эВ). Примечательно, что дипольный момент перехода имеет пики в диапазоне 1.8–15 эВ, что указывает на наличие эффективного многофотонного возбуждения и последующих высокоэнергетических однофотонных переходов. Эти факторы играют важную роль в формировании спектра ГВГ, что мы и рассмотрим далее.

Для изучения процесса ГВГ в молекуле фуллерена C_{180} мы вычисляем спектр высших гармоник

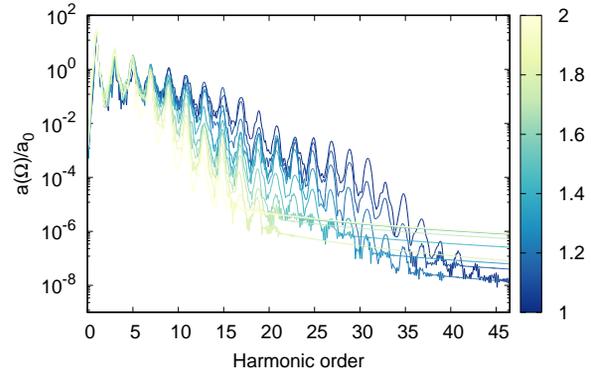


Рис. 2. (В цвете онлайн) Зависимость спектров ГВГ от номера гармоники представлена для C_{180} с использованием нормированного преобразования Фурье дипольного ускорения, $a(\Omega)/a_0$, построенного в логарифмическом масштабе. Интенсивность волны равна 10 ТВт/см². Цветная полоса показывает частоту волны накачки в единицах эВ/ħ

с помощью преобразования Фурье дипольного ускорения

$$\mathbf{a}(t) = d^2 \mathbf{d}(t) / dt^2, \quad (5)$$

где дипольный момент определяется как

$$\mathbf{d}(t) = e \sum_{i\sigma} \mathbf{r}_i \rho_{ii}^{(\sigma)}(t). \quad (6)$$

Тогда

$$\mathbf{a}(\Omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{a}(t) e^{i\Omega t} W(t) dt,$$

$W(t)$ — «око́нная» функция для подавления небольших колебаний [38] и уменьшения фона (уровня шума) гармонического сигнала. В качестве оконной функции возьмем огибающую импульса $f(t)$. Для получения усредненной картины, не зависящей от ориентации молекулы относительно поляризации лазера, в качестве единичного вектора поляризации волны берется $\hat{\mathbf{e}} = (1/\sqrt{3})\{1, 1, 1\}$. Спектры рассчитаны для умеренной энергии кулоновского отталкивания $U = 2$ эВ. Скорость релаксации принята равной $\hbar\gamma = 0.1$ эВ. Для удобства нормируем дипольное ускорение на множитель $a_0 = e\bar{\omega}^2 \bar{d}$, где $\bar{\omega} = 1$ эВ/ħ и $\bar{d} = 1$ Å. Мощность, излучаемая на данной частоте, пропорциональна $|\mathbf{a}(\Omega)|^2$. Интегрирование по времени уравнения (4) выполняется с помощью алгоритма Рунге–Кутты 4-го порядка.

Изучим зависимость ГВГ от частоты волны накачки в диапазоне $\hbar\omega = 1 - 2$ эВ. На рис. 2 приведена зависимость спектров ГВГ. Вследствие инверсионной симметрии генерируются только нечетные

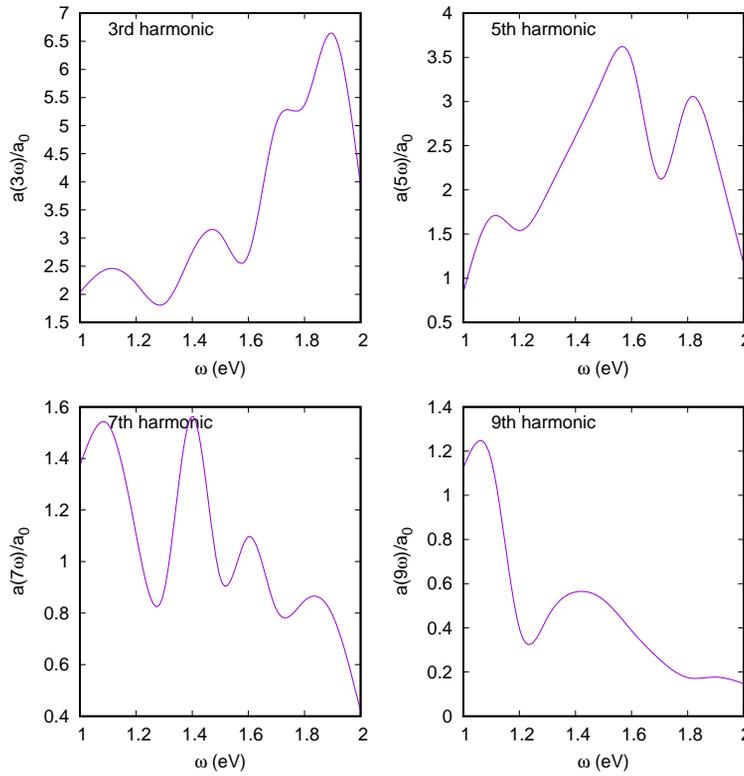


Рис. 3. Зависимости интенсивности излучения 3-й, 5-й, 7-й и 9-й гармоник от частоты волны накачки для данных рис. 2

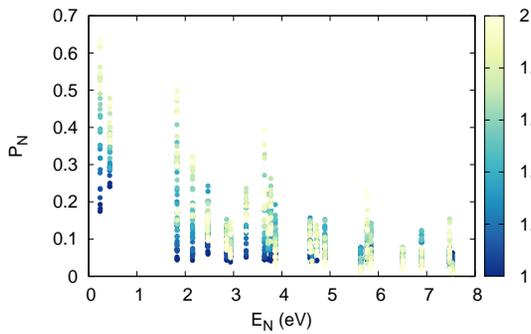


Рис. 4. (В цвете онлайн) Остаточная населенность энергетических уровней зоны проводимости для данных рис. 2

гармоники. Примечательно, что в области отсечки высших гармоник появляется отличительная черта, свидетельствующая о постепенном уменьшении интенсивности ГВГ с ростом частоты волнового поля ω . Интересно отметить, что гармонику отсечки можно аппроксимировать соотношением $N_{cut} \propto \omega^{-3/2}$. Сравнивая это с ГВГ в атомах через свободный континуум, где $N_{cut} \propto \omega^{-3}$ [2], получаем, что для C_{180} энергия ($\hbar\omega N_{cut} \propto \omega^{-1/2}$) гармоники отсечки уменьшается и убывает медленнее по сравнению с ГВГ в

атоме по мере увеличения энергии фотона волны накачки.

Наоборот, для низших гармоник мы наблюдаем немонотонное изменение по частоте. Такое поведение можно объяснить многофотонными резонансными переходами между валентной зоной и зоной проводимости. Эта резонансная природа ГВГ дополнительно поясняется на рис. 3, где изображены зависимости интенсивности излучения 3-й, 5-й, 7-й и 9-й гармоник от частоты волны накачки. Очевидно, что эти гармоники демонстрируют резонансное поведение. Анализируя рис. 1 *b*, мы видим, что дипольные моменты перехода для межзонных переходов имеют пики около этих резонансных частот, дополнительно обеспечивая многофотонные резонансные переходы. Например, самый высокий пик для 3-й гармоники приходится на 1.9 эВ, а на рис. 1 *b*, видим, что дипольный момент перехода через каналы многократного возбуждения имеет локальный пик при $3\omega \simeq 5.7$ эВ/ \hbar .

Резонансное поведение дополнительно подтверждается остаточной заселенностью энергетических уровней зоны проводимости, как показано на рис. 4. На рисунке приведена населенность энергетических уровней зоны проводимости, которая после взаимо-

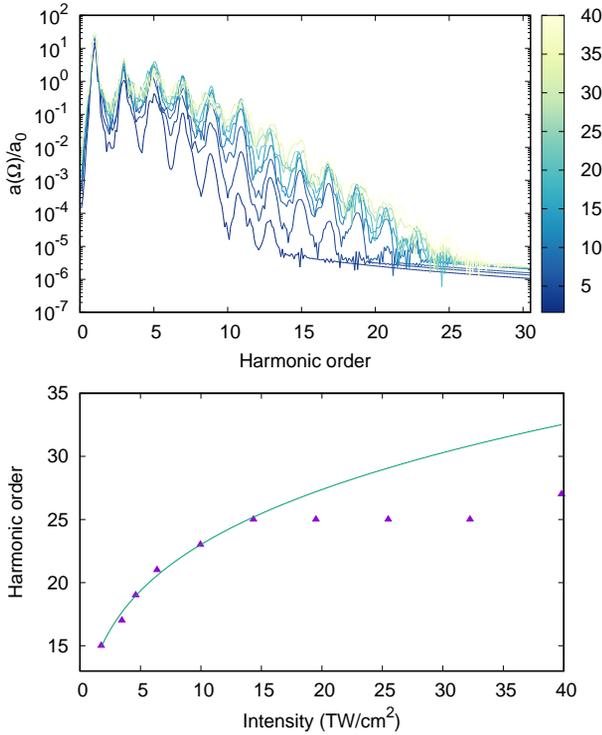


Рис. 5. (В цвете онлайн) Верхняя панель — зависимости спектров ГВГ от номера гармоники для C_{180} в логарифмическом масштабе через преобразование Фурье дипольного ускорения, $a(\Omega)/a_0$. Частота волны накачки равна $\omega = 1.5$ эВ/ \hbar (длина волны 827 нм). Цветная полоса показывает интенсивность волны накачки в единицах $\text{ТВТ}/\text{см}^2$. Нижняя панель — зависимость гармоник отсечки от интенсивности волны вместе с аппроксимационной функцией (сплошная линия)

действия значительно увеличивается. Это наблюдение еще раз подтверждает важность многофотонных резонансных переходов в процессе ГВГ крупного фуллерена C_{180} в интенсивных лазерных полях ближнего инфракрасного диапазона.

Далее мы исследуем зависимость частоты отсечки от интенсивности волны накачки, анализируя спектры ГВГ для разных интенсивностей. На рис. 5 представлены зависимости спектров ГВГ от номера гармоники. Наблюдается значительная нелинейная зависимость гармоник среднего плато от номера гармоники. В отличие от ГВГ в атомах [2], где энергия отсечки пропорциональна интенсивности волнового поля, в рассматриваемом случае энергия отсечки стремится к насыщению в сильных лазерных полях. Такая тенденция становится очевидной при рассмотрении нижней панели рис. 5, на которой изображена связь между гармониками отсечки и интенсивностью волны I . Приведена также подго-

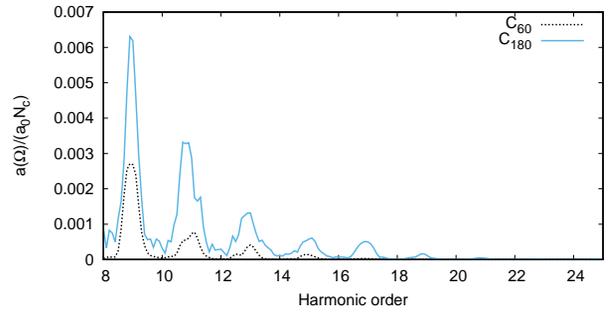


Рис. 6. Сравнение сигналов ГВГ, нормированных на число частиц, для C_{180} и C_{60} . Частота волны накачки равна $\omega = 1.5$ эВ/ \hbar (длина волны 827 нм), интенсивность волны $10 \text{ ТВТ}/\text{см}^2$

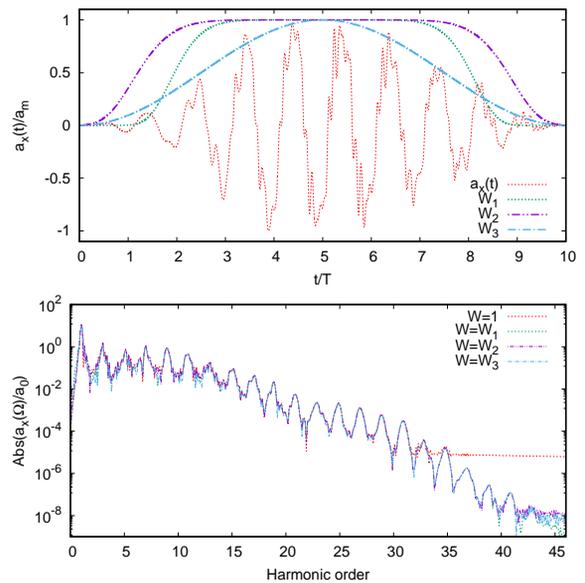


Рис. 7. (В цвете онлайн) На верхней панели изображена зависимость x -компоненты дипольного ускорения от времени вместе с оконными функциями. Интенсивность волны $10 \text{ ТВТ}/\text{см}^2$, частота 1 эВ (длина волны 1240 нм). На нижней панели показан спектр ГВГ, рассчитанный с использованием оконных функций, соответствующих дипольному ускорению на верхней панели

точная функция вида $I^{1/4}$. В диапазоне интенсивностей до $15 \text{ ТВТ}/\text{см}^2$ наблюдается хорошее соответствие между данными численного расчета и подгонной функцией, что свидетельствует о достаточно хорошей аппроксимации. Тем не менее примечательно, что за пределами этой интенсивности становится очевидным явление насыщения.

Еще одним примечательным аспектом сигналов ГВГ в молекулах фуллеренов является их зависимость от размера молекулы. Чтобы изучить это, на

рис. 6 мы сравнили интенсивности ГВГ, приходящиеся на одну частицу, для C_{180} и C_{60} . Наблюдается значительное увеличение сигнала ГВГ для C_{180} . Такая тенденция также наблюдалась для графеновых квантовых точек в предыдущих исследованиях [23]. Это усиление можно объяснить плотностью состояний, косвенно отобразенной на рис. 1 через дипольные моменты перехода. Из рис. 1 становится очевидным, что C_{180} обладает значительно большим количеством каналов перехода, чем C_{60} , что способствует усилению отклика ГВГ.

Далее нам хотелось бы прояснить процедурные аспекты процесса преобразования Фурье. Примененный подход включает численное решение уравнения (1), при котором функция $\mathbf{a}(t)$ рассматривается через равные промежутки времени во временной области $[0, T]$. До взаимодействия величина $\mathbf{a}(t)$ равна нулю, а после взаимодействия любой остаток $\mathbf{a}(t)$, возникающий в результате сохраняющихся заселенностей уровней, пренебрежимо мал. Учитывая, что здесь сигнал принимает форму непрерывной функции с ограниченной полосой пропускания, мы прибегаем к аппроксимации непрерывного преобразования Фурье дискретным аналогом, проводимым во временной области $[0, T]$, где возникает индуцированная полем ГВГ. Примечательно, что на временных границах развития генерации возникают незначительные колебания, способствующие повышению шуму внутри гармонического сигнала. Это, в свою очередь, размывает гармонические сигналы ближе к концу спектра. Наиболее интенсивная ГВГ возникает при пиковых амплитудах лазерного поля. Это приводит к необходимости введения оконной функции для подавления этих незначительных колебаний. Важно было уточнить, что применение этой оконной функции не меняет скорость генерации гармоник в оставшейся части спектра, что подтверждают наши расчеты. Чтобы проиллюстрировать эту концепцию, мы выбрали показательный спектр на рис. 2, в частности тот, который имеет самую высокую отсечку гармоники. Компонента дипольного ускорения $a_x(t)$ изображена на рис. 7. Она масштабирована относительно ее максимального значения и сопоставлена с соответствующими оконными функциями. Мы используем три оконные функции:

две гипергауссовы оконные функции

$$W_{1,2}(t) = \exp \left\{ - \left(\frac{t - T/2}{\tau_{1,2}} \right)^8 \right\}$$

с разными параметрами $\tau_1 = 13$ фс, $\tau_2 = 16$ фс,

и оконную функцию огибающей импульса

$$W_3 = \sin^2 \left(\frac{t}{\tau_3} \right)$$

с $\tau_3 = 13$ фс.

На нижней панели рис. 7 мы приводим спектр генерации высших гармоник для этих оконных функций, противопоставляя им прямое преобразование Фурье. Примечательно, что отсутствие оконной функции ограничивает спектр гармоник 35-м порядком, что сопровождается значительным фоном. Однако включение оконных функций эффективно устраняет преобладающий фон, обеспечивая появление отчетливых пиков, соответствующих высшим гармоникам. Из этой иллюстрации видно, что частота гармоник практически не зависит от особенностей оконных функций. Следовательно, любая из упомянутых функций может быть использована аналогичным образом. В исследуемом случае мы выбрали функцию W_3 .

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы провели всестороннее исследование экстремального нелинейного оптического отклика больших молекул фуллерена, уделив особое внимание молекуле C_{180} , которая обладает икосаэдрической точечной групповой симметрией, обычно встречающейся в таких системах. В нашем исследовании использовался квантовый расчет спектров ГВГ с использованием подхода усредненного поля, учитывающего многочастичное кулоновское взаимодействие. Путем решения эволюционных уравнений для одночастичной матрицы плотности мы выявили резонансные эффекты в спектрах ГВГ и наблюдали заметное увеличение выхода ГВГ в C_{180} по сравнению с C_{60} . В отличие от ГВГ на атомах, где энергия отсечки прямо пропорциональна интенсивности волны накачки, в C_{180} для лазерных импульсов среднего инфракрасного или видимого диапазона излучения света энергия отсечки достигает насыщения для лазерных полей высокой интенсивности, постепенно уменьшаясь как функция частоты волны накачки. Такое поведение подчеркивает уникальный отклик больших молекул фуллерена на интенсивные лазерные поля, что может открыть новые возможности для экстремальных нелинейных оптических приложений.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Комитета науки Республики Армения в рамках проекта 20TTWS-1C010.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. B. Corkum, Phys. Rev. Lett. **71**, 1994 (1993).
2. M. Lewenstein, P. Balcou, M. Y. Ivanov et al., Phys. Rev. A **49**, 2117 (1994).
3. H. K. Avetissian, *Relativistic Nonlinear Electrodynamics: The QED Vacuum and Matter in Super-Strong Radiation Fields*, Springer, New York (2015).
4. P. B. Corkum and F. Krausz, Nature Phys. **3**, 381 (2007).
5. F. Krausz and M. Ivanov, Rev. Mod. Phys. **81**, 163 (2009).
6. E. H. Falcao and F. Wudl, J. Chem. Technol. Biotechnol. **82**, 524 (2007).
7. S. K. Tiwari, V. Kumar, A. Huczko, et al., Critical Rev. Sol. State and Mater. Sci. **41**, 257 (2016).
8. R. E. Smalley, Rev. Mod. Phys. **69**, 723 (1997).
9. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien et al., Nature **318**, 162 (1985).
10. H. Kroto and K. McKay, Nature **331**, 328 (1988).
11. D. York, J. P. Lu, and W. Yang, Phys. Rev. B **49**, 8526 (1994).
12. G. E. Scuseria, Chem. Phys. Lett. **243**, 193 (1995).
13. G. E. Scuseria, Science **271**, 942 (1996).
14. S. Itoh, P. Ordejon, D. A. Drabold, and R. M. Martin, Phys. Rev. B **53**, 2132 (1996).
15. C. H. Xu and G. E. Scuseria, Chem. Phys. Lett. **262**, 219 (1996).
16. P. W. Dunk, N. K. Kaiser, C. L. Hendrickson et al., Nature Commun. **3**, 855 (2012).
17. J. W. Martin, G. J. McIntosh, R. Aru et al., Carbon **125**, 132 (2017).
18. S. Wang, Q. Chang, G. Zhang et al., Front. Chem. **8**, 607712 (2020).
19. E. Ghavanloo, H. Rai-Tabar, A. Kausar et al., Phys. Rep. **996**, 1 (2023).
20. T. D. Donnelly, T. Ditmire, K. Neuman et al., Phys. Rev. Lett. **76**, 2472 (1996).
21. C. Vozzi, M. Nisoli, J. Caumes et al., Appl. Phys. Lett. **86** (2005).
22. O. Smirnova, Y. Mairesse, S. Patchkovski et al., Nature **460**, 972 (2009).
23. Б. Р. Авчян, А. Г. Казарян, К. А. Саргсян, Х. В. Седракян, ЖЭТФ **161**, 155 (2022) [B. Avchyan, A. Ghazaryan, K. Sargsyan, and K. V. Sedrakian, JETP **134**, 125 (2022)].
24. B. R. Avchyan, A. G. Ghazaryan, S. S. Israelyan, and K. V. Sedrakian, J. Nanophot. **16**, 036001 (2022).
25. Б. Р. Авчян, А. Г. Казарян, К. А. Саргсян, Х. В. Седракян, Письма в ЖЭТФ **116**, 426 (2022) [B. Avchyan, A. Ghazaryan, K. Sargsyan, and K. V. Sedrakian, JETP Lett. **116**, 428 (2022)].
26. S. Gnawali, R. Ghimire, K. R. Maga et al., Phys. Rev. B **106**, 075149 (2022).
27. R. Ganeev, L. E. Bom, J. Abdul-Hadi et al., Phys. Rev. Lett. **102**, 013903 (2009).
28. R. Ganeev, L. E. Bom, M. Wong et al., Phys. Rev. A **80**, 043808 (2009).
29. G. P. Zhang, Phys. Rev. Lett. **95**, 047401 (2005).
30. G. P. Zhang and T. F. George, Phys. Rev. A **74**, 023811 (2006).
31. G. P. Zhang and Y. H. Bai, Phys. Rev. B **101**, 081412(R) (2020).
32. H. K. Avetissian, A. G. Ghazaryan, and G. F. Mkrtchian, Phys. Rev. B **104**, 125436 (2021).
33. H. K. Avetissian, S. Sukiasyan, H. H. Matevosyan, and G. F. Mkrtchian, Results Phys. **53**, 106951 (2003), <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2023.106951>, arXiv:2304.04208 (2023).
34. R. L. Martin and J. P. Ritchie, Phys. Rev. B **48**, 4845 (1993).
35. G. Zhang, Phys. Rev. B **56**, 9189 (1997).
36. P. W. Fowler and D. E. Manolopoulos, *An Atlas of Fullerenes*, Courier Corporation, New York (2007).
37. P. Schwerdtfeger, L. Wirz, and J. Avery, J. Comput. Chem. **34**, 1508 (2013).
38. G. P. Zhang, M. S. Si, M. Murakami et al., Nature Commun. **9**, 3031 (2018).

СПОНТАННОЕ ПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ РАССЕЯНИЕ В ДВУОСНЫХ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ: ОСОБЕННОСТИ СОСТОЯНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ ИЗЛУЧЕНИЯ

Д. Н. Фроловцев*, С. А. Магницкий

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Физический факультет
119991, Москва, Россия

Поступила в редакцию 6 сентября 2023 г.,
после переработки 23 сентября 2023 г.
Принята к публикации 25 сентября 2023 г.

Изложен последовательный анализ квантового состояния поляризации излучения спонтанного параметрического рассеяния (СПР) и рассмотрены особенности квантового состояния поляризации СПР в двuosных нелинейно-оптических кристаллах. Показано, что величина угла девиации поляризации СПР может превышать 15° , а угол между векторами \mathbf{D} сигнальной и холостой волн — 30° . Также даны оценки искривления конуса, формируемого излучением СПР в двuosных кристаллах. Проанализировано влияние девиации поляризации СПР в неколлинеарном режиме на запутанность бифотонных состояний, генерируемых двухкристальной схемой, показано, что параметр сцепленности генерируемого квантового состояния может ухудшаться на 6%, и выявлены условия, при которых сцепленность может быть полностью восстановлена.

DOI: 10.31857/S0044451024010048

1. ВВЕДЕНИЕ

Спонтанное параметрическое рассеяние света [1] (СПР) — это эффект рождения пары фотонов в результате трехволнового взаимодействия в квадратично-нелинейной среде волны накачки и флуктуаций электромагнитного вакуума. При этом выполняются законы сохранения энергии и импульса, которые можно записать в виде

$$\begin{aligned}\hbar\omega_p &= \hbar\omega_s + \hbar\omega_i \\ \hbar\mathbf{k}_p &= \hbar\mathbf{k}_s + \hbar\mathbf{k}_i,\end{aligned}\quad (1)$$

где $\omega_{p,s,i}$ и $\mathbf{k}_{p,s,i}$ — частота и волновой вектор волн накачки (p), сигнальной (s) и холостой (i) волн соответственно.

В случае СПР первого типа, который рассматривается в настоящей работе, накачка является волной одного типа, а сигнальная и холостая волны — дру-

гого типа. В одноосных кристаллах сигнальная и холостая волны являются либо *обыкновенными*, либо *необыкновенными*, а в двuosных кристаллах — либо *быстрыми*, либо *медленными*.

Эффект СПР занимает одно из центральных мест в современных квантово-оптических технологиях и исследованиях [2, 3]. Так, эффект СПР используется в метрологии для безэталоного определения квантовой эффективности [4] детекторов одиночных фотонов [5–7], на основе СПР разрабатываются методы измерения расстояний с точностью выше стандартного квантового предела [8]. Особое место СПР занимает в квантовых технологиях [9]. СПР-источники запутанных по поляризации фотонных пар являются «кирпичиками» для реализации многофотонных запутанных квантовых состояний. Таким способом впервые было получено состояние Гринбергера–Хорна–Цайлингера (ГХЦ) [10] трех поляризационно-запутанных фотонов, а в дальнейшем удалось получить максимально запутанное квантовое состояние 12 фотонов, каждый из которых находился в отдельной пространственной моде [11].

Одна из ключевых схем генерации поляризационно-запутанных фотонных пар — это двухкристальная схема [12], использующая

* E-mail: dfrolovtsev@gmail.com

СПР с первым типом синхронизма в неколлинеарном режиме. Неколлинеарный режим имеет преимущество по сравнению с коллинеарным режимом (например, при использовании в кристаллах с регулярной доменной структурой [13, 14]) в том, что позволяет управлять частотной [15–17] и угловой [18, 19] степенями свободы квантового состояния за счет изменения угла рассеяния [20]. Также с использованием неколлинеарного режима получены квантовые состояния с большой степенью квантовой запутанности [21–23]. Однако в неколлинеарном режиме вопрос о направлении поляризации волны, в отличие от коллинеарного режима, становится нетривиальным.

В неколлинеарной геометрии СПР волновые векторы \mathbf{k}_s и \mathbf{k}_i не параллельны \mathbf{k}_p , и направление колебаний векторов \mathbf{E} и \mathbf{D} сигнальной и холостой волн зависят от направления рассеяния, в чем и состоит явление девиации поляризации СПР. Если для «обычной» нелинейной оптики явление девиации поляризации не приводит к качественным изменениям в процессе параметрической генерации, то в случае СПР оно становится значимым при попытках построения двухкристалльных схем с высокой степенью запутанности квантового поляризационного состояния [24, 25]. Направление колебаний векторов \mathbf{E} и \mathbf{D} в одноосных кристаллах исследовалось в литературе [26], однако для двуосных кристаллов, насколько нам известно, вопрос девиации поляризации СПР не изучался. Основное внимание было уделено численному решению уравнения Френеля и получению значения показателя преломления в двуосных кристаллах для расчета синхронизма генерации второй гармоники [27–29] и СПР [30]. Отметим, что интерес к двуосным кристаллам определяется тем, что в некоторых двуосных кристаллах значение эффективной нелинейности превосходит значение эффективной нелинейности в одноосных кристаллах. Например, в кристалле BiVO_4 значение эффективной нелинейности в два раза выше (≈ 3.5 пм/В), чем в VVO (≈ 1.75 пм/В) [31] для вырожденного по частоте СПР с накачкой на длине волны 405 нм. Особую роль направление плоскости поляризации излучения СПР играет в новой области фантомной поляриметрии [32], в которой используются СПР-источники, работающие в неколлинеарном режиме [33, 34]. Отклонение плоскости поляризации излучения в объектном плече в фантомном поляриметре приведет к систематической погрешности в определении угла азимута анизотропии исследуемого объекта.

Цель настоящей работы — получить выражение для девиации направления колебаний вектора \mathbf{D} излучения СПР в двуосных кристаллах и определить степень влияния девиации поляризации на запутанность квантовых состояний, генерируемых двухкристалльной схемой, использующей двуосные кристаллы.

В разд. 2 приведены выражения для направления колебаний векторов \mathbf{E} и \mathbf{D} собственных волн в двулучепреломляющих кристаллах. Мы исходили из того, что направление колебаний вектора \mathbf{D} собственной волны является полуосью эллипса-сечения эллипсоида волновых нормалей плоскостью, перпендикулярной вектору \mathbf{k} . Решение включает в себя как случай одноосных, так и случай двуосных кристаллов. В разд. 3 приведены выражения для квантового поляризационного состояния излучения СПР в коллинеарном и неколлинеарном режимах.

В разд. 4 даны численные оценки влияния девиации поляризации СПР в двухкристалльной схеме для двуосного кристалла BiVO_4 и сделано сравнение для случая одноосного кристалла VVO . Показано, что в двухкристалльной схеме, использующей кристаллы BiVO_4 , параметр сцепленности вследствие явления девиации поляризации ухудшается, и выявлены условия, при которых ухудшение сцепленности может быть полностью восстановлено. В разд. 5 подведены итоги работы.

2. ПОЛЯРИЗАЦИЯ СВЕТА В ДВУОСНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Для нахождения направления колебаний вектора \mathbf{D} и определения величины показателя преломления будем использовать уравнение эллипсоида волновых нормалей [35–37]

$$\frac{X^2}{\varepsilon_x} + \frac{Y^2}{\varepsilon_y} + \frac{Z^2}{\varepsilon_z} = 1, \quad (2)$$

где $\varepsilon_{x,y,z}$ — главные компоненты тензора диэлектрической проницаемости, $\{X, Y, Z\}$ — кристаллофизическая система координат, в которой тензор диэлектрической проницаемости имеет диагональный вид. Для нахождения направления колебаний вектора \mathbf{D} требуется построить сечение эллипсоида волновых нормалей (2) плоскостью, проходящей через начало системы координат и перпендикулярной вектору $\mathbf{k} = \{k_X, k_Y, k_Z\}$. Сечением является эллипс, главные полуоси которого задают направление колебаний \mathbf{D} , а их длины равны значениям показателей преломления соответствующих волн.

Уравнение секущей плоскости имеет вид

$$(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = Xk_X + Yk_Y + Zk_Z = 0. \quad (3)$$

Проведем процедуру нахождения направления колебаний вектора \mathbf{D} и показателей преломления с использованием аффинного преобразования системы координат [38], в которой эллипсоид волновых нормалей будет иметь вид сферы единичного радиуса. Для этого сделаем следующую замену переменных $(X, Y, Z) \rightarrow (u, v, w)$:

$$u = X/\sqrt{\varepsilon_x}, v = Y/\sqrt{\varepsilon_y}, w = Z/\sqrt{\varepsilon_z}, \quad (4)$$

$$u^2 + v^2 + w^2 = 1.$$

При этом уравнение секущей плоскости в новой системе координат будет иметь вид

$$k_X \sqrt{\varepsilon_x} u + k_Y \sqrt{\varepsilon_y} v + k_Z \sqrt{\varepsilon_z} w = 0. \quad (5)$$

Вектор, перпендикулярный секущей плоскости, в новой системе координат можно записать в виде

$$\boldsymbol{\kappa} = (k_X \sqrt{\varepsilon_x}, k_Y \sqrt{\varepsilon_y}, k_Z \sqrt{\varepsilon_z}) = (\kappa_u, \kappa_v, \kappa_w). \quad (6)$$

В случае $k_X^2 + k_Y^2 = 0$, $k_Z \neq 0$ в анизотропной среде могут распространяться две собственные волны с направлениями колебаний вектора \mathbf{D} вдоль осей X и Y и с показателями преломления $\sqrt{\varepsilon_x}$ и $\sqrt{\varepsilon_y}$ соответственно.

Рассмотрим случай $k_X^2 + k_Y^2 \neq 0$. Найдем уравнение секущей фигуры в параметрическом виде. Для случая системы координат $\{u, v, w\}$ секущей фигурой будет окружность единичного радиуса, лежащая в плоскости, перпендикулярной к $\boldsymbol{\kappa}$. Как нетрудно проверить прямой подстановкой, следующие два вектора перпендикулярны к $\boldsymbol{\kappa}$ и друг другу:

$$\mathbf{e}_1 = \frac{1}{\sqrt{\kappa_u^2 + \kappa_v^2}} \begin{pmatrix} \kappa_v \\ -\kappa_u \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{e}_2 = \frac{[\boldsymbol{\kappa} \times \mathbf{e}_1]}{|\boldsymbol{\kappa}|} = \frac{1}{\sqrt{(\kappa_u^2 + \kappa_v^2)(\kappa_u^2 + \kappa_v^2 + \kappa_w^2)}} \times \begin{pmatrix} \kappa_u \kappa_w \\ \kappa_v \kappa_w \\ -(\kappa_u^2 + \kappa_v^2) \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Таким образом, в системе координат $\{u, v, w\}$ уравнение секущей фигуры в параметрическом виде записывается как

$$\mathbf{r}_{\{u,v,w\}} = \mathbf{e}_1 \sin s + \mathbf{e}_2 \cos s, \quad (8)$$

где s — параметр, принимающий значения от 0 до 2π . В исходных обозначениях

$$\mathbf{e}_1 = \frac{1}{\sqrt{k_X^2 \varepsilon_x + k_Y^2 \varepsilon_y}} \begin{pmatrix} k_Y \sqrt{\varepsilon_y} \\ -k_X \sqrt{\varepsilon_x} \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{e}_2 = \frac{1}{\sqrt{(k_X^2 \varepsilon_x + k_Y^2 \varepsilon_y)(k_X^2 \varepsilon_x + k_Y^2 \varepsilon_y + k_Z^2 \varepsilon_z)}} \times \begin{pmatrix} k_X k_Z \sqrt{\varepsilon_x \varepsilon_z} \\ k_Y k_Z \sqrt{\varepsilon_y \varepsilon_z} \\ -(k_X^2 \varepsilon_x + k_Y^2 \varepsilon_y) \end{pmatrix}. \quad (9)$$

После обратного преобразования координат $\{u, v, w\} \rightarrow \{X, Y, Z\}$, $\mathbf{e}_1 \rightarrow \mathbf{f}_1$, $\mathbf{e}_2 \rightarrow \mathbf{f}_2$ имеем

$$\mathbf{f}_1 = \sqrt{\frac{\varepsilon_x \varepsilon_y}{k_X^2 \varepsilon_x + k_Y^2 \varepsilon_y}} \begin{pmatrix} k_Y \\ -k_X \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{f}_2 = \sqrt{\frac{\varepsilon_z}{(k_X^2 \varepsilon_x + k_Y^2 \varepsilon_y)(k_X^2 \varepsilon_x + k_Y^2 \varepsilon_y + k_Z^2 \varepsilon_z)}} \times \begin{pmatrix} k_X k_Z \varepsilon_x \\ k_Y k_Z \varepsilon_y \\ -(k_X^2 \varepsilon_x + k_Y^2 \varepsilon_y) \end{pmatrix}. \quad (10)$$

При этом уравнение эллипса, полученного в результате сечения эллипсоида Френеля плоскостью, перпендикулярной к \mathbf{k} , в системе координат $\{X, Y, Z\}$ имеет вид

$$\mathbf{r}(X, Y, Z) = \mathbf{f}_1 \cos s + \mathbf{f}_2 \sin s, \quad (11)$$

где s — параметр, принимающий значения от 0 до 2π . Направления его главных полуосей задают направление колебаний вектора \mathbf{D} , а длины полуосей равны соответствующим показателям преломления.

В одноосных кристаллах $\varepsilon_x = \varepsilon_y$, и $(\mathbf{f}_1, \mathbf{f}_2) = 0$, т.е. векторы \mathbf{f}_1 и \mathbf{f}_2 являются полуосями эллипса и задают направления колебаний вектора \mathbf{D} , а их длины определяют показатели преломления. Отметим также, что вектор \mathbf{f}_1 , определяющий направление колебаний вектора \mathbf{D} и показатель преломления для обыкновенной волны, лежит в плоскости (XY) . При этом его длина не зависит от направления \mathbf{k} , что совпадает с известным результатом для показателя преломления обыкновенной волны в двулучепреломляющих кристаллах.

Однако в двуосных кристаллах, в которых все три главные компоненты тензора диэлектрической проницаемости не равны друг другу, $(\mathbf{f}_1, \mathbf{f}_2) \neq 0$, и

главные полуоси эллипса определяются выражением (11), $\mathbf{r}(s_{1,2,3,4})$ при значениях параметров

$$\begin{aligned} s_1 &= \frac{\pi}{4} - \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{|\mathbf{f}_1|^2 - |\mathbf{f}_2|^2}{(\mathbf{f}_1, \mathbf{f}_2)}, \\ s_2 &= s_1 + \pi/2, \\ s_{3,4} &= t_{1,2} + \pi, \end{aligned} \quad (12)$$

при этом $\mathbf{r}(s_{3,4})$ и $\mathbf{r}(s_{1,2})$ соответственно равны по модулю и противоположно направлены.

Отметим, что в системе координат $\{X, Y, Z\}$ тензор ε_{ij} диагонализирован и обратный к нему тензор ε_{ij}^{-1} имеет вид

$$\varepsilon_{ij}^{-1} = \begin{pmatrix} \varepsilon_x^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_y^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_z^{-1} \end{pmatrix}. \quad (13)$$

Учитывая, что

$$\mathbf{E} = \frac{\varepsilon_{ij}^{-1}}{\varepsilon_0} \mathbf{D},$$

имея координаты вектора \mathbf{D} , нетрудно вычислить координаты вектора \mathbf{E} .

3. СОСТОЯНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ ИЗЛУЧЕНИЯ СПР

3.1. Коллинеарный режим рассеяния

При синхронизме первого типа при равенстве частот сигнальной и холостой волн коллинеарный режим рассеяния соответствует так называемому *вырожденному* режиму, т.е. в результате СПР в одной и той же моде рождается два фотона [39]. Квантовое поляризационное состояние излучения СПР имеет вид

$$|\psi\rangle = \mathbf{p}_{k_s} (\hat{a}^\dagger(\mathbf{p}_{k_s}, \mathbf{k}_s))^2 / \sqrt{2} |\operatorname{vac}\rangle, \quad (14)$$

где \mathbf{p}_{k_s} — единичный вектор, соответствующий направлению колебаний вектора \mathbf{D} излучения СПР, имеющего волновой вектор \mathbf{k}_s ; $\hat{a}^\dagger(\mathbf{p}_{k_s}, \mathbf{k}_s)$ — бозонный оператор рождения фотона в моде с поляризацией \mathbf{p}_{k_s} и волновым вектором \mathbf{k}_s ; $|\operatorname{vac}\rangle$ — вакуумное состояние электромагнитного поля. Для нахождения квантового поляризационного состояния СПР требуется определить лишь направление поляризации собственной волны, распространяющейся в двулучепреломляющем кристалле.

В коллинеарной геометрии СПР $\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i \parallel \mathbf{k}_p$. Направление волнового вектора накачки \mathbf{k}_p задается

двумя кристаллографическими углами — полярным углом θ_p и азимутальным углом ϕ_p (рис. 1). Координаты вектора \mathbf{k}_s в системе координат $\{X, Y, Z\}$

$$\mathbf{k}_s = |\mathbf{k}_s| \begin{pmatrix} \sin \theta_p \cos \phi_p \\ \sin \theta_p \sin \phi_p \\ \cos \theta_p \end{pmatrix}. \quad (15)$$

Векторы \mathbf{f}_1 и \mathbf{f}_2 принимают значения

$$\mathbf{f}_1 = \sqrt{\frac{\varepsilon_x \varepsilon_y}{\cos^2 \phi_p \varepsilon_x + \sin^2 \phi_p \varepsilon_y}} \begin{pmatrix} \sin \phi_p \\ -\cos \phi_p \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{f}_2 &= (\varepsilon_z)^{1/2} (\varepsilon_x \cos^2 \phi_p + \varepsilon_y \sin^2 \phi_p)^{-1/2} \times \\ &\times (\varepsilon_x \cos^2 \phi_p \sin^2 \theta_p + \varepsilon_y \sin^2 \phi_p \sin^2 \theta_p + \varepsilon_z \cos^2 \theta_p)^{-1/2} \times \\ &\times \begin{pmatrix} \cos \theta_p \cos \phi_p \varepsilon_x \\ \cos \theta_p \sin \phi_p \varepsilon_y \\ -\sin \theta_p (\cos^2 \phi_p \varepsilon_x + \sin^2 \phi_p \varepsilon_y) \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Также перейдем в систему координат $\{x, y, z\}$, в которой ось z направлена вдоль вектора \mathbf{k} , ось x лежит в плоскости (Z, \mathbf{k}) . Направление колебаний вектора \mathbf{D} будет лежать в плоскости xy . Систему координат $\{xyz\}$ будем называть системой координат, связанной с накачкой. Преобразование системы координат $\{X, Y, Z\} \rightarrow \{x, y, z\}$ можно осуществить с помощью последовательности поворотов вокруг оси Z на угол ϕ_p и затем вокруг новой оси y' на угол θ_p . В результате матрица преобразования системы координат имеет вид

$$\begin{aligned} M &= R_y(-\theta_p) R_z(-\phi_p) = \\ &= \begin{pmatrix} \cos \theta_p \cos \phi_p & \cos \theta_p \sin \phi_p & -\sin \theta_p \\ -\sin \phi_p & \cos \phi_p & 0 \\ \cos \phi_p \sin \theta_p & \sin \theta_p \sin \phi_p & \cos \theta_p \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (17)$$

где

$$R_y(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix}$$

— матрица поворота вокруг оси y на угол θ , а

$$R_z(\phi) = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (18)$$

— матрица поворота вокруг оси z на угол ϕ [40].

Векторы \mathbf{f}_1 и \mathbf{f}_2 в этой системе координат записываются как

$$\mathbf{f}_1^{xyz} = \sqrt{\frac{\varepsilon_x \varepsilon_y}{\cos^2 \phi_p \varepsilon_x + \sin^2 \phi_p \varepsilon_y}} \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (19)$$

$$\mathbf{f}_2^{xyz} = (\varepsilon_z)^{1/2} (\varepsilon_x \cos^2 \phi_p + \varepsilon_y \sin^2 \phi_p)^{-1/2} \times (\varepsilon_x \cos^2 \phi_p \sin^2 \theta_p + \varepsilon_y \sin^2 \phi_p \sin^2 \theta_p + \varepsilon_z \cos^2 \theta_p)^{-1/2} \times \begin{pmatrix} \frac{\varepsilon_x + \varepsilon_y}{2} + \frac{\varepsilon_x - \varepsilon_y}{2} \cos 2\phi_p \\ -\frac{\varepsilon_x - \varepsilon_y}{2} \cos \theta_p \cos 2\phi_p \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Если $\varepsilon_x \neq \varepsilon_y$, то для нахождения направления колебаний вектора \mathbf{D} собственных волн в анизотропной среде нужно выражения для \mathbf{f}_1^{xyz} и \mathbf{f}_2^{xyz} из (19) подставить в (12) и получить значения параметров s_1 и s_2 . При этом направления колебаний вектора \mathbf{D} , \mathbf{p}_1 и \mathbf{p}_2 , определяются выражениями

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_1 &= \mathbf{f}_1^{xyz} \cos s_1 + \mathbf{f}_2^{xyz} \sin s_1, \\ \mathbf{p}_2 &= \mathbf{f}_1^{xyz} \cos s_2 + \mathbf{f}_2^{xyz} \sin s_2, \end{aligned} \quad (20)$$

а показатели преломления волн равны соответственно $|\mathbf{p}_1|$ и $|\mathbf{p}_2|$.

Для случая одноосных кристаллов выражения упрощаются. Положим

$$\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_{\perp}, \quad \varepsilon_z = \varepsilon_{\parallel}.$$

Отметим, что

$$(\mathbf{f}_1^{xyz}, \mathbf{f}_2^{xyz}) = 0,$$

а значит,

$$\mathbf{p}_1 = \mathbf{f}_1^{xyz}, \quad \mathbf{p}_2 = \mathbf{f}_2^{xyz}.$$

При этом

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_1^u &= \sqrt{\varepsilon_{\perp}} \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}, \\ \mathbf{p}_2^u &= \sqrt{\frac{\varepsilon_{\parallel} \varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\perp} \sin^2 \theta_p + \varepsilon_{\parallel} \cos^2 \theta_p}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (21)$$

т. е. получаем известные выражения для показателя преломления *обыкновенной* волны

$$n_o = \sqrt{\varepsilon_{\perp}}$$

и *необыкновенной* волны

$$n_e = (\sin^2 \theta_p / \varepsilon_{\perp} + \cos^2 \theta_p / \varepsilon_{\parallel})^{-1/2}.$$

Для нахождения направления вектора \mathbf{D} обычно вводят понятие главной плоскости — плоскости, содержащей оптическую ось кристалла (Z) и вектор \mathbf{k} . Как нетрудно видеть, вектор \mathbf{D} обыкновенной волны \mathbf{p}_1 нормален к главной плоскости, а вектор \mathbf{D} необыкновенной волны \mathbf{p}_2 лежит в главной плоскости.

Значение \mathbf{p}_1 или \mathbf{p}_2 , которому соответствует большая величина показателя преломления, после нормировки на единичную длину и является искомым вектором \mathbf{p}_{k_s} в (14).

3.2. Неколлинеарный режим рассеяния

В неколлинеарном режиме СПР фотоны рождаются в разных модах. Такой режим является невырожденным, и квантовое поляризационное состояние излучения СПР в приближении заданного поля плоской монохроматической накачки и бесконечно длинного кристалла [41] можно представить в виде

$$|\psi\rangle \propto \int_0^{\pi} d\phi f(\phi) |\mathbf{p}_s(\theta_s(\phi), \phi)\rangle \otimes |\mathbf{p}_i(\theta_i(\phi), \phi + \pi)\rangle. \quad (22)$$

Здесь $f(\phi)$ — функция, описывающая зависимость эффективности рассеяния от азимутального угла, $|\mathbf{p}_{s,i}\rangle$ — квантовое поляризационное состояние фотона в сигнальной (s) и холостой (i) модах, имеющее вид

$$|\mathbf{p}_{s,i}\rangle = \mathbf{p}_{k_{s,i}}(\theta_{s,i}, \phi_{s,i}) \hat{a}^{\dagger}(\mathbf{p}_{k_{s,i}}, \mathbf{k}_{s,i}) |\text{vac}\rangle, \quad (23)$$

где $\mathbf{p}_{k_{s,i}}(\theta_{s,i}, \phi_{s,i})$ — единичный вектор, задающий направление колебаний вектора \mathbf{D} излучения СПР, рассеянного под полярным углом $\theta_{s,i}$ и азимутальным углом $\phi_{s,i}$ (см. рис. 1), $\hat{a}^{\dagger}(\mathbf{p}_{k_{s,i}}, \mathbf{k}_{s,i})$ — бозонный оператор рождения фотона в моде с поляризацией $\mathbf{p}_{k_{s,i}}$ и волновым вектором $\mathbf{k}_{s,i}$. Индексы « s » и « i » отвечают сигнальной и холостой волнам соответственно.

Для нахождения направления колебаний вектора \mathbf{D} излучения в сигнальной \mathbf{p}_{k_s} и холостой \mathbf{p}_{k_i} волнах в системе координат $\{XYZ\}$ достаточно найти координаты волновых векторов \mathbf{k}_s и \mathbf{k}_i . Сделать это можно с помощью последовательности из четырех поворотов (рис. 1), совмещающих орт вдоль Z системы координат XYZ с единичным вектором, направленным вдоль $\mathbf{k}_{s,i}$:

$$\mathbf{k}_{s,i} = |\mathbf{k}_{s,i}| R_z(\phi_p) R_y(\theta_p) R_z(\phi_{s,i}) R_y(\theta_{s,i}) \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (24)$$

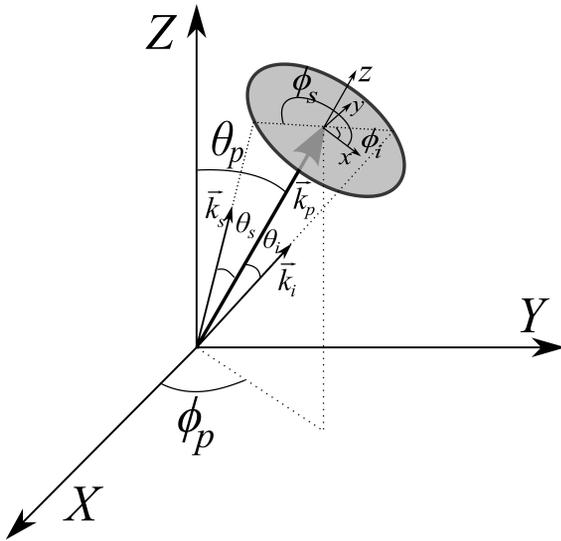


Рис. 1. Геометрия СПР относительно кристаллофизической системы координат $\{XYZ\}$ и системы координат $\{xyz\}$, связанной с накачкой

где R_y и R_z определены в (17), (18). Подставив (24) и (12) в (11) и взяв полюсь с большей длиной, получим направление вектора \mathbf{D} излучения СПР, необходимое для вычисления квантового состояния (22).

3.3. Численные расчеты

Согласно приведенным выше выражениям, осуществлен расчет направления вектора \mathbf{D} в кристаллах ВВО (β -борат бария) и ВиВО (триборат висмута). Для расчетов использовались уравнения Селлмейера для ВВО [42] и ВиВО (с коррекцией на показатель преломления воздуха, см. [43]). Расчеты проводились для накачки на длине волны 405 нм, в вырожденном по частоте режиме. Рассматривались углы рассеяния $0^\circ, 3^\circ, 10^\circ, 17^\circ$ и 30° снаружи кристалла, для двусосного кристалла ВиВО угол рассеяния считался для $\phi_s = 0$. Для кристалла ВиВО расчеты проведены для $\phi_p = 45^\circ$ и $\phi_p = 90^\circ$. Расчеты для одноосного кристалла ВВО не зависят от угла ϕ_p в силу симметрии эллипсоида волновых нормалей. Соответствующие углы θ_p приведены в таблице. Проведен расчет угла девиации поляризации СПР $\gamma(\theta_{s,i}, \phi_{s,i})$, определяемого как угол между направлением колебаний вектора \mathbf{D} излучения в неколлинеарном режиме и направлением колебаний вектора

Таблица 1. Параметры кристаллов, используемые при расчете. Расчеты проведены для кристаллов ВВО и ВиВО (с фиксированным значением $\phi_p = 45^\circ$ и $\phi_p = 90^\circ$) с различными значениями θ_p , соответствующими значениям угла рассеяния θ_s^{out} ($0^\circ, 3^\circ, 10^\circ, 17^\circ$ и 30°) снаружи кристалла при $\phi_s = 0$

	θ_s^{out} , град.	θ_p , град.	$\arccos s_1$, град.	$\arccos s_2$, град.
ВВО	0	28.82	90.0	90.0
	3	29.24	86.8	86.8
	10	33.32	81.0	81.0
	17	41.15	78.6	78.6
	30	67.86	83.0	83.0
ВиВО, $\phi_p = 45^\circ$	0	141.39	90.0	90.0
	3	141.06	89.4	89.2
	10	137.74	88.4	86.8
	17	131.09	87.4	84.6
	30	104.84	88.8	87.5
ВиВО, $\phi_p = 90^\circ$	0	152.08	90	90
	3	151.71	88.5	88.5
	10	148.06	85.2	85.2
	17	141.05	82.8	82.8
	30	118.38	83.5	83.5

\mathbf{D} волны того же типа с $\mathbf{k}_{s,i} \parallel \mathbf{k}_p$ при тех же параметрах θ_p, ϕ_p и длине волны.

На рис. 2 показаны зависимости от азимутального направления рассеяния ϕ_s угла γ девиации поляризации СПР при переходе от коллинеарного режима к неколлинеарному и угла δ между векторами \mathbf{D} сигнальной и холостой волн СПР. На рис. 2 видно, что значение угла девиации поляризации может принимать значения, превышающие 15° , при этом значение угла между векторами \mathbf{D} сигнальной и холостой волн превышает 30° .

Отметим, что в одноосном кристалле ВВО существуют направления ($\phi_s = 0, 180^\circ$), при которых угол девиации поляризации равен нулю. Это связано с тем, что кристалл ВВО — одноосный и отрицательный, вследствие чего генерируемые в результате СПР волны — обыкновенные. При указанных положениях направление векторов \mathbf{D} перпендикулярно одной и той же главной плоскости. В двусосном кристалле ВиВО, напротив, в неколлинеарном режиме направление вектора \mathbf{D} не совпадает с направлением вектора \mathbf{D} в коллинеарном режиме. Также от-

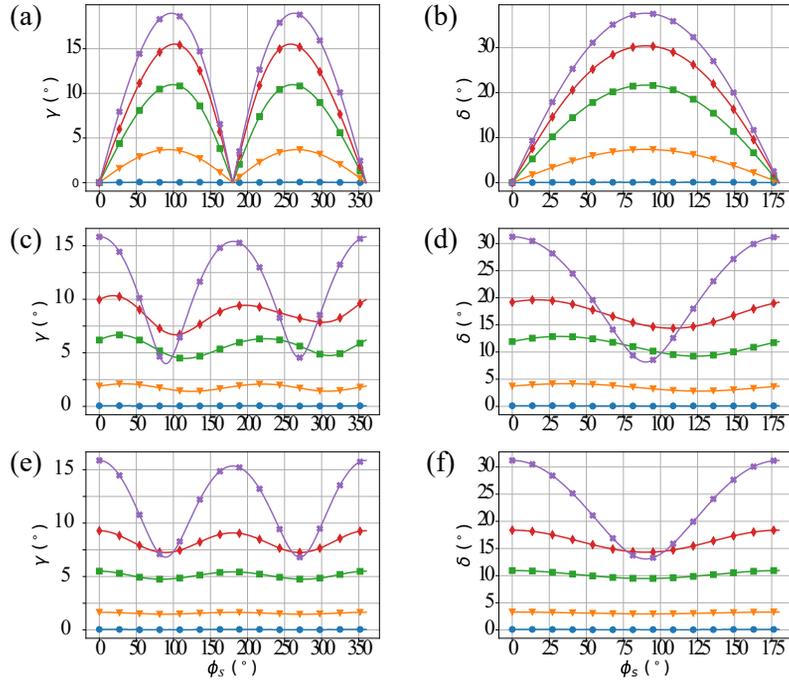


Рис. 2. *a, c, e* — Зависимости угла γ между вектором \mathbf{D} излучения СПР в неколлинеарном и коллинеарном режимах от азимутального направления рассеяния ϕ_s ; *b, d, f* — зависимости угла δ между векторами \mathbf{D} сигнальной и холостой волн от азимутального направления рассеяния ϕ_s . Графики (*a, b*) — для кристалла ВВО; (*c, d*) — для кристалла ВиВО, $\phi_p = 45^\circ$; (*e, f*) — для кристалла ВиВО, $\phi_p = 90^\circ$. Синие кружки, оранжевые треугольники, зеленые квадраты, красные ромбы и пурпурные крестики соответствуют углам рассеяния $0^\circ, 3^\circ, 10^\circ, 17^\circ$ и 30° снаружи кристалла

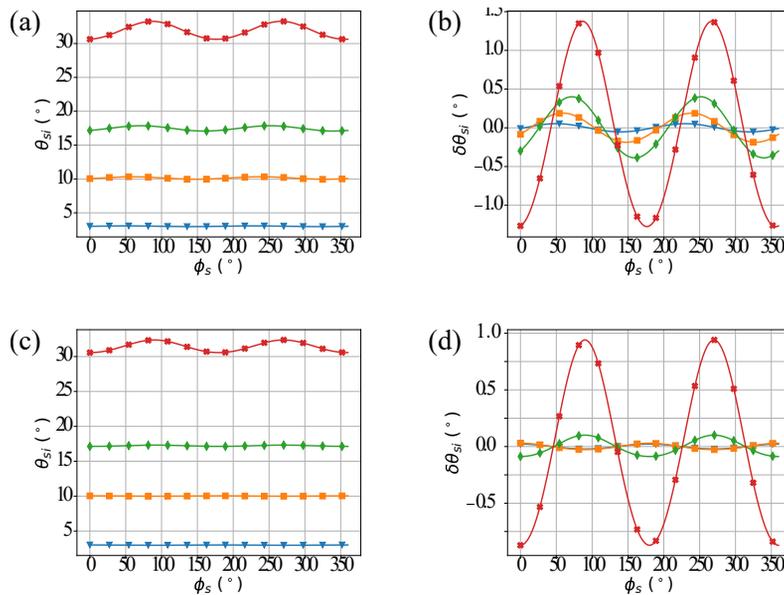


Рис. 3. *a, c* — Зависимости угла неколлинеарности (снаружи кристалла) от азимутального направления рассеяния ϕ_s ; *b, d* — зависимости отклонения угла рассеяния от среднего значения по азимутальному направлению от азимутального направления рассеяния ϕ_s . Графики (*a, b*) — для кристалла ВиВО, $\phi_p = 45^\circ$; (*c, d*) — для кристалла ВиВО, $\phi_p = 90^\circ$. Синие треугольники, оранжевые квадраты, зеленые ромбы, красные крестики соответствуют углам рассеяния $3^\circ, 10^\circ, 17^\circ$ и 30° снаружи кристалла (при $\phi_s = 0$)

метим, что графики для ВВО и ВиВО при $\phi_p = 90^\circ$ симметричны при $\phi_s \leftrightarrow 360^\circ - \phi_s$, что связано с симметричностью сечений эллипсоида волновых нормалей. При $\phi_p = 45^\circ$ эта симметрия теряется, что также сказывается и на симметрии направления вектора \mathbf{D} .

В одноосном кристалле ВВО излучение СПР является обыкновенной волной, и значение показателя преломления не зависит от направления рассеяния. Вследствие этого, условия фазового синхронизма означают, что излучение СПР формирует конус с постоянным углом раствора (углом неколлинеарности). Этот факт широко известен в литературе. Что касается двуосного кристалла ВиВО, то показатель преломления для излучения СПР зависит от направления рассеяния, и, в принципе, угол рассеяния может зависеть от азимутального направления рассеяния. Соответствующих оценок в литературе сделано не было.

На рис. 3 показаны зависимости угла неколлинеарности (снаружи кристалла) от азимутального направления рассеяния для кристалла ВиВО при $\phi_p = 45^\circ$ и $\phi_p = 90^\circ$. Из рис. 3 видно, что для углов рассеяния до 17° значение отклонения угла рассеяния сравнительно мало. В то же время при $\theta_s \approx 30^\circ$ угол рассеяния изменяется в пределах около 2° , причем для случая $\phi_p = 45^\circ$ отклонение немного больше, чем для $\phi_p = 90^\circ$. Так же, как и у направления вектора \mathbf{D} , при $\phi_p = 45^\circ$, в отличие от $\phi_p = 90^\circ$, отсутствует симметрия $\phi_s \leftrightarrow 360^\circ - \phi_s$.

4. ВЛИЯНИЕ ДЕВИАЦИИ ПОЛЯРИЗАЦИИ СПР НА ЗАПУТАННОСТЬ БИФОТОНОВ, ГЕНЕРИРУЕМЫХ В ДВУХКРИСТАЛЬНОЙ СХЕМЕ

Явление девиации поляризации в неколлинеарном режиме СПР приводит к ухудшению степени квантовой поляризационной запутанности фотонных пар. Одной из наиболее известных схем получения поляризационно-запутанных фотонных пар является так называемая двухкристальная схема (рис. 4), состоящая из двух последовательно расположенных одинаковых нелинейных кристаллов, ориентированных ортогонально. Падая на нелинейные кристаллы, накачка делится по поляризации: ее вертикальная составляющая в первом кристалле участвует в рождении фотонных пар, а горизонтальная — не участвует и проходит практически без взаимодействия, так как условия фазового синхронизма для данной компоненты не выполнены. Во втором кристалле, наоборот, горизонтальная

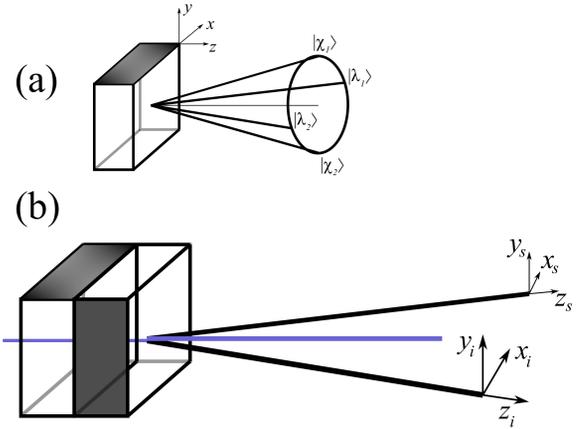


Рис. 4. *a* — Один из кристаллов двухкристальной схемы. Схематично показаны квантовые поляризационные состояния одиночных фотонов, соответствующие направлениям сбора в двухкристальной схеме. *b* — Оптическая схема источника — двухкристальная схема. Показано расположение скрещенных нелинейных кристаллов

составляющая участвует в рождении фотонной пары, а вертикальная составляющая накачки — нет. При этом квантовое состояние на выходе двухкристальной схемы в приближении плоских сигнальной, холостой волн и волны накачки имеет вид [44]

$$|\Psi\rangle \propto \cos \varphi |\lambda_1\rangle \otimes |\lambda_2\rangle + \sin \varphi e^{i\phi} |\chi_1\rangle \otimes |\chi_2\rangle, \quad (25)$$

где первое слагаемое — амплитуда квантового поляризационного состояния, генерируемого в первом нелинейном кристалле, а второе — в следующем нелинейном кристалле, ϕ — фаза между амплитудами, регулируемая с помощью эллиптичности поляризации накачки, \otimes означает тензорное произведение, φ — параметр, описывающий долю квантового состояния, генерируемого в каждом из нелинейных кристаллов, в квантовом состоянии $|\Psi\rangle$. Состояние $|\lambda_1\rangle$ является поляризационным состоянием фотона в сигнальной моде, рассеянного под азимутальным углом $\phi_s = 0$, $|\lambda_2\rangle$ — поляризационное состояние фотона в холостой моде при $\phi_i = 180^\circ$, $|\chi_1\rangle$ — поляризационное состояние фотона в сигнальной моде при $\phi_s = 90^\circ$, $|\chi_2\rangle$ — поляризационное состояние фотона при $\phi_i = 270^\circ$. Зависимостью угла СПР $\theta_{s,i}$ от азимутального направления пренебрегается. Каждая амплитуда является произведением поляризационных состояний фотона в сигнальной и холостой модах соответственно. В лабораторном базисе для сигнального и холостого пучка состояния

поляризации одиночного фотона имеют вид

$$\begin{aligned} |\lambda_1\rangle &= \begin{pmatrix} \cos \theta_1^s \\ \sin \theta_1^s \end{pmatrix}, |\lambda_2\rangle = \begin{pmatrix} \cos \theta_1^i \\ \sin \theta_1^i \end{pmatrix}, \\ |\chi_1\rangle &= \begin{pmatrix} \cos \theta_2^s \\ \sin \theta_2^s \end{pmatrix}, |\chi_2\rangle = \begin{pmatrix} \cos \theta_2^i \\ \sin \theta_2^i \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (26)$$

$\theta_{1,2}^{s,i}$ — значение угла между направлением вектора \mathbf{D} и ортом $x_{s,i}$ в сигнальном и холостом пучках СПР. Индексы «1» и «2» отвечают излучению СПР, формирующемуся соответственно в первом и втором кристаллах схемы. Отметим, что поляризационное состояние каждого фотона описывается в двумерном комплексном гильбертовом пространстве, а поляризационное состояние фотонной пары — в пространстве размерностью 2×2 . Для описания запутанности двухчастичной системы, состоящей из двумерных подсистем, существует целый набор метрик [45], таких как «Concurrence», «Tangle» (сцепленность), перепутывание формирования. Мы используем сцепленность, так как она наиболее чувствительна к изменению квантового состояния в области больших степеней квантовой запутанности [46]. Для чистого квантового состояния сцепленность можно выразить в виде [44]

$$T(|\Psi\rangle) = |\langle \Psi | \hat{\sigma}_2 \otimes \hat{\sigma}_2 | \Psi^* \rangle|, \quad (27)$$

где * означает комплексное сопряжение, а

$$\hat{\sigma}_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (28)$$

— матрица Паули. Сцепленность принимает значение 1 для максимально запутанного квантового состояния и 0 для факторизованного квантового состояния.

Сцепленность для квантового состояния (25) принимает значение

$$T(|\Psi\rangle) = \frac{\sin^2 2\alpha (1 - |s_1|^2)(1 - |s_2|^2)}{1 + \sin 2\alpha \operatorname{Re}(s_1 s_2 e^{i\phi})}, \quad (29)$$

где

$$s_{1,2} = \langle \lambda_{1,2} | \chi_{1,2} \rangle.$$

Значение $T(|\Psi\rangle) = 1$, если $s_1 = s_2 = 0$, либо

$$\begin{aligned} |s_1| &= |s_2|, \\ \alpha &= \pi/4 + n\pi, \\ \phi &= \pi - \arg(s_1 s_2) + n\pi, \end{aligned} \quad (30)$$

где n — целое число. Первое условие означает, что углы между векторами \mathbf{D} $|\lambda_1\rangle$, $|\chi_1\rangle$ и $|\lambda_2\rangle$, $|\chi_2\rangle$

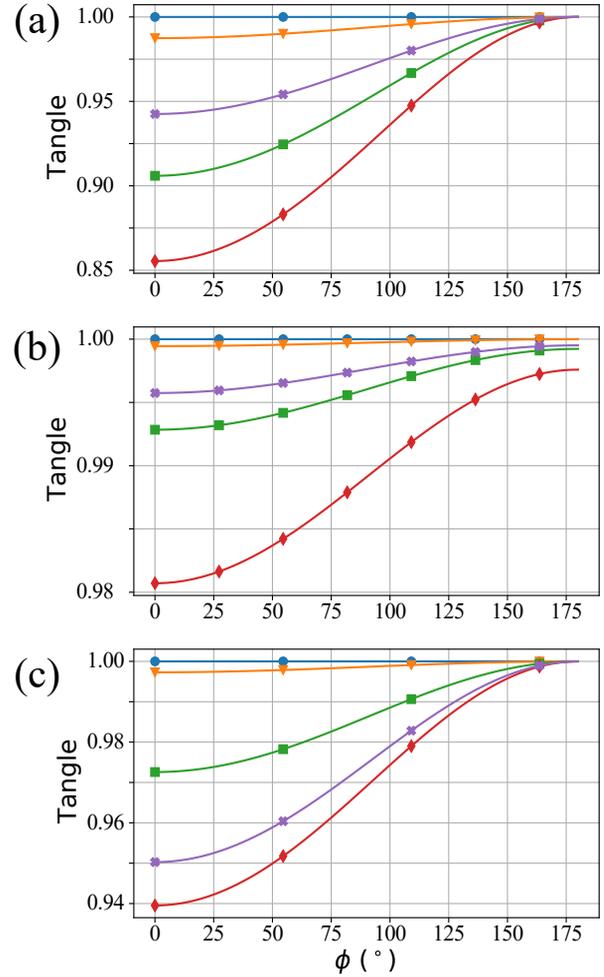


Рис. 5. Зависимости сцепленности (Tangle) от фазы ϕ для кристалла ВВО (а), кристалла BiVO при $\phi_p = 45^\circ$ (b), кристалла BiVO при $\phi_p = 90^\circ$ (c). Синие кружки, оранжевые треугольники, зеленые квадраты, красные ромбы и пурпурные крестики соответствуют углам рассеяния 0° , 3° , 10° , 17° и 30° снаружи кристалла. Соответствующие углы θ_p приведены в таблице

должны быть равны. Следующее условие означает, что модули амплитуд квантового состояния, соответствующие первому и второму кристаллу, должны быть равны. Третье условие говорит о том, что для получения квантового состояния с максимально возможной степенью запутанности необходимо задать оптимальное значение фазы между излучением, формируемым в первом и втором кристаллах схемы.

На рис. 5 представлены зависимости сцепленности от фазы ϕ для кристалла ВВО и кристалла BiVO при $\phi_p = 45^\circ$ и $\phi_p = 90^\circ$. Вычисления проведены для углов рассеяния 0° , 3° , 10° , 17° и 30°

снаружи кристалла. Из рис. 5 видно, что для кристалла BiVO_4 при $\phi = 0$ при увеличении угла рассеяния от 0 до 30° сцепленность уменьшается с 1 до 0.85 . При этом для двуосного кристалла BiVO_4 при $\phi_p = 45^\circ$ по мере увеличения угла рассеяния сцепленность уменьшается на меньшую величину (с 1 до 0.98). При $\phi_p = 90^\circ$ уменьшение сцепленности более выражено по сравнению с $\phi_p = 45^\circ$. В то же время при использовании кристаллов VVO и кристаллов BiVO_4 с $\phi_p = 90^\circ$ значение сцепленности может быть полностью восстановлено до значения 1 при $\phi = 180^\circ$. При $\phi_p = 45^\circ$ полного восстановления сцепленности не происходит. Это связано с тем, что из-за симметрии в кристалле VVO и кристалле BiVO_4 $|s_1| = |s_2|$, а в кристалле BiVO_4 при $\phi_p = 45^\circ$ $|s_1| \neq |s_2|$ (см. таблицу).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе даны аналитические выражения для направления колебаний векторов \mathbf{D} и \mathbf{E} излучения, распространяющегося в одноосных и двуосных нелинейно-оптических кристаллах, а также значения показателя преломления. Полученные выражения использованы для вычисления значения угла девиации поляризации СПР γ , а также угла между поляризацией сигнальной и холостой волн δ в кристаллах VVO и BiVO_4 . Показано, что значение γ может превышать 15° , а значение $\gamma - 30^\circ$. Полученные оценки свидетельствуют о важности учета девиации поляризации СПР в неколлинеарном режиме при создании источников поляризационно-запутанных фотонных пар. Также учет девиации поляризации СПР требуется при расчете значения эффективной нелинейности в неколлинеарном СПР. Эти результаты также могут быть использованы при создании фантомных поляриметров, в которых систематическая ошибка из-за явления девиации поляризации устранена.

Впервые сделаны оценки для отклонения формы конуса СПР. Показано, что при угле рассеяния $\approx 30^\circ$ при изменении азимутального направления угол рассеяния изменяется в пределах 2° . При этом при направлении $\phi_s = 0; 180^\circ$ угол рассеяния уменьшается, а при $\phi_s = 90^\circ; 270^\circ$ угол рассеяния, наоборот, увеличивается. Это означает, что в двухкристальной схеме с большими углами рассеяния требуется оценка отклонения формы конуса СПР для того, чтобы излучение, генерируемое в двух последовательно расположенных нелинейных кристаллах, пространственно совпадало.

Получено, что негативное влияние девиации поляризации на степень квантовой запутанности (сцепленность) в двухкристальной схеме при использовании двуосных кристаллов может быть улучшено с помощью выбора оптимального параметра ϕ , определяемого эллиптичностью поляризации накачки. При этом при $|s_1| = |s_2|$ можно достичь максимальной степени квантовой запутанности, а при $|s_1| \neq |s_2|$ сцепленность может быть восстановлена лишь частично. Этот результат позволит в будущем создавать источники поляризационно-запутанных фотонных пар со степенью запутанности, близкой к максимальной.

Благодарности. Авторы благодарят А. С. Чиркина за полезные обсуждения и неоценимую поддержку на всех этапах работы.

Финансирование. Работа выполнена за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 21-12-00155).

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Клышко, Письма в ЖЭТФ **6**, 490 (1967) [D. N. Klyshko, JETP Lett. **6**, 490 (1967)].
2. C. Zhang et al., Adv. Quant. Technol. **4**, 2000132 (2021).
3. S. V. Vintskevich, D. A. Grigoriev, and M. V. Fedorov, Laser Phys. Lett. **16**, 065203 (2019).
4. G. Brida, M. Genovese, and M. Gramegna, Laser Phys. Lett. **3**, 115 (2005).
5. A. N. Penin and A. V. Sergienko, Appl. Opt. **30**, 3582 (1991).
6. П. П. Гостев, Д. П. Агапов, А. В. Демин, Измерительная техника **12**, 27 (2018) [P. P. Gostev, D. P. Agapov, A. V. Demin et al., Measurement Techniques **61**, 1166 (2019)].
7. P. A. Prudkovskii, P. A. Safronenkov, and G. Kh. Kitaeva, Opt. Lett. **47**, 4842 (2022).
8. J. Matthews, X.-Q. Zhou, H. Cable et al., NPJ Quant. Inf. **2**, 1 (2016).
9. C. Couteau, Contemp. Phys. **59**, 291 (2018).
10. D. Bouwmeester, J.-W. Pan, M. Daniell et al., Phys. Rev. Lett. **82**, 1345 (1999).
11. H.-S. Zhong, Y. Li, W. Li et al., Phys. Rev. Lett. **121**, 250505 (2018).
12. P.-G. Kwiat, E. Waks, and A. G. White, Phys. Rev. A **60**, R773 (1999).

13. C. E. Kuklewicz, M. Fiorentino, G. Messin et al., *Phys. Rev. A* **69**, 013807 (2004).
14. F. N. C. Wong, J. H. Shapiro, and T. Kim, *Laser Phys.* **16**, 1517 (2006).
15. M. Barbieri, C. Cinelli, F. de Martini et al., *Laser Phys.* **16**, 1439 (2006).
16. K. A. Kuznetsov, E. I. Malkova, and R. V. Zakharov, *Phys. Rev. A* **101**, 053843 (2020).
17. К. Г. Катамадзе, С. П. Кулик, *ЖЭТФ* **139**, 26 (2011) [K. G. Katamadze and S. P. Kulik, *JETP* **112**, 20 (2011)].
18. N. A. Borshchevskaya, F. Just, K. G. Katamadze et al., *Laser Phys. Lett.* **16**, 085207 (2019).
19. М. В. Чехова, О. А. Шумилкина, *Письма в ЖЭТФ* **91**, 718 (2010) [M. V. Chekhova and O. A. Shumilkina, *JETP Lett.* **91**, 649 (2010)].
20. R. Rangarajan, L. E. Vicent, A. B. U'Ren, and P. G. Kwiat, *J. Mod. Opt.* **58**, 318 (2011).
21. M. V. Fedorov, *Phys. Rev. A* **93**, 033830 (2016).
22. M. Reichert, H. Defienne, and J. W. Fleischer, *Scientific Reports* **8**, 7925 (2018).
23. F. Just, A. Cavanna, M. V. Chekhova, and G. Leuchs, *New J. Phys.* **15**, 083015 (2013).
24. D. N. Frolovtssev and S. A. Magnitskiy, *Phys. Wave Phenomena* **25**, 180 (2017).
25. D. N. Frolovtssev and S. A. Magnitskiy, *EPJ Web of Conf.* **220**, 03016 (2019).
26. A. Migdall, *JOSA B* **14**, 1093 (1997)
27. Д. Ю. Степанов, В. Д. Шигорин, Г. П. Шипуло, *КЭ* **11**, 1957 (1984) [D. Yu. Stepanov, V. D. Shigorin, and G. P. Shipulo, *Sov. J. Quant. Electron.* **14**, 1315 (1984)].
28. J. Q. Yao and T. S. Fahlen, *J. Appl. Phys.* **55**, 65 (1984).
29. N. Boeuf, D. A. Branning, I. Chaperot et al., *Opt. Eng.* **39**, 1016 (2000).
30. G.-W. Huo, T.-Y. Zhan, R.-G. Wan et al., *Proc. SPIE* **8333**, 261 (2012).
31. R. Akbari and Major, *Laser Phys.* **23**, 035401 (2013).
32. A. S. Chirkin, P. P. Gostev, D. P. Agapov, and S. A. Magnitskiy, *Laser Phys. Lett.* **15**, 115404 (2018).
33. S. A. Magnitskiy, D. P. Agapov, and A. S. Chirkin, *Opt. Lett.* **47**, 754 (2022).
34. Д. А. Балакин, А. В. Белинский, *ЖЭТФ* **160**, 35 (2021) [D. A. Balakin and A. V. Belinsky, *JETP* **133**, 26 (2021)].
35. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Гостехиздат, Москва (1957) [L. D. Landau et al., *Electrodynamics of Continuous Media* Vol. 8, Elsevier (2013)].
36. М. Борн, Э. Вольф, *Основы оптики*, Наука, Москва (1973) [M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*, Elsevier (2013)].
37. В. Г. Дмитриев, Л. В. Тарасов, *Прикладная нелинейная оптика*, Физматлит, Москва (2004) [V. G. Dmitriev and L. V. Tarasov, *Applied Nonlinear Optics: Second-Harmonic Generators and Parametric Light-Generators*, Radio Sviaz, Moscow (1982)].
38. E. Kreuzig, *Advanced Engineering Mathematics*, Wiley (1972).
39. Л. А. Кривицкий, С. П. Кулик, Г. А. Масленников, М. В. Чехова, *КЭ* **35**, 69 (2005) [L. A. Krivitskii, S. P. Kulik, G. A. Maslennikov, and M. V. Chekhova, *Quant. Electron.* **35**, 69 (2005)].
40. E. W. Weisstein, *Rotation Matrix*, Wolfram Research (2003).
41. Л. Мандель, Э. Вольф, *Оптическая когерентность и квантовая оптика*, Физматлит, Москва (2000) [L. Mandel and E. Wolf, *Optical Coherence and Quantum Optics*, Cambridge University Press, Cambridge (1995)].
42. K. Kato, *IEEE J. Quant. Electron.* **22**, 1013 (1986).
43. H. Hellwig, J. Liebertz, and L. Bohatý, *J. Appl. Phys.* **88**, 240 (2000).
44. D. N. Frolovtssev and S. A. Magnitskiy, *Proc. of ICLO*, 1 (2020).
45. W. K. Wothers, *Quant. Inf. Comput.* **1**, 27 (2001).
46. N. A. Peters, T.-C. Wei, and P. G. Kwiat, *Phys. Rev. A* **70**, 052309 (2004).

КАЗИМИРОВО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОСМИЧЕСКИХ СТРУН: МАССИВНОЕ ПОЛЕ

Ю. В. Грац^{*}, П. А. Спирин^{**}

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Физический факультет
119991, Москва, Россия

Поступила в редакцию 20 августа 2023 г.,
после переработки 24 сентября 2023 г.
Принята к публикации 25 сентября 2023 г.

В рамках tr ln -формализма исследуется влияние массы квантованного поля на эффект вакуумного взаимодействия параллельных космических струн. Рассматривается случай массивного скалярного поля с минимальной связью. Показано, что если на расстояниях между струнами, заметно превышающих комптоновскую длину волны $l_c = m^{-1}$, наличие массы приводит к экспоненциальному подавлению эффекта, то на малых по сравнению с l_c , но заметно превышающих толщину струны, расстояниях влияние массы не является существенным и вклад массивного поля в энергию Казимира становится сравнимым с вкладом безмассового.

DOI: 10.31857/S004445102401005X

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование эволюции сети космических струн в процессе ее формирования в ходе фазовых переходов в ранней Вселенной предполагает изучение процессов, происходящих при близких пролетах струн и при их столкновениях. В этих ситуациях учет вакуумного (казимировского) взаимодействия струн может оказаться существенным [1, 2].

Впервые оценка этого эффекта для случая параллельных бесконечно тонких струн была получена в [3]. Впоследствии допущенная там неточность была исправлена разными методами в работах [4–6]. Во всех перечисленных работах авторы ограничивались случаем безмассового поля.

Ниже рассматривается казимировское взаимодействие струн в относительно простой, но допускающей аналитическое решение, постановке. Как и в перечисленных выше работах, мы ограничимся рассмотрением статической системы параллельных бесконечно тонких струн и действительного скалярно-

го поля, но не будем ограничиваться случаем равной нулю массы поля.

Мотивация для такой постановки задачи следующая. Прежде всего заметим, что отнесенная к единице длины энергия вакуумного взаимодействия струн имеет размерность квадрата обратной длины и из размерных величин может зависеть только от расстояния между струнами d , радиуса струн a и комптоновской длины рассматриваемого квантованного поля $l_c = m^{-1}$. Все перечисленные величины являются размерно зависимыми. Но комптоновская длина для самой тяжелой из известных на настоящее время частиц (t -кварка) $l_c \sim 10^{-15}$ см, а толщина GUT-струн $a \sim 10^{-28}$ см, что на много порядков меньше. При этом расстояние между струнами $d > 2a$. В этой ситуации, если ограничиться расстояниями d , много большими толщины струн, то струны можно рассматривать как бесконечно тонкие. Тогда отнесенная к единице длины струн энергия взаимодействия двух параллельных оси z струн может зависеть только от d и комптоновской длины рассматриваемого поля и, следовательно, всегда может быть представлена в виде

$$\frac{\mathcal{E}_{cas}}{Z} = -\frac{4}{15\pi} \frac{\mu_1 \mu_2}{d^2} \mathcal{F}(md), \quad Z = \int dz, \quad (1)$$

где $\mu_{1,2}$ — масса струны на единицу длины, \mathcal{F} — некоторая функция со значениями в числах. Стоящий перед \mathcal{F} коэффициент определяется сообра-

* E-mail: grats@phys.msu.ru

** E-mail: pspirin@physics.uoc.gr

жениями размерности и для удобства в дальнейшем выбран таким образом, чтобы он совпадал с энергией казимировского взаимодействия бесконечно тонких струн в случае скалярного поля с минимальной связью при равной нулю массе поля.

Рассмотрим поведение функции $\mathcal{F}(z)$ при стремлении $z = md$ к нулю. Этот предел может рассматриваться как переход к случаю безмассового поля при конечных значениях d и, следовательно, при нашем выборе коэффициента в (1) в этом пределе $\mathcal{F} = 1$. С другой стороны, с равными основаниями этот предел может рассматриваться и как предельный переход $d \rightarrow 0$ при конечных значениях массы. Таким образом, масштабом, на котором влияние массы будет существенным, является комптоновская длина, и на расстояниях между струнами, меньших или порядка комптоновской длины (но больших поперечного размера струн), влияние массы не будет существенным и парциальный вклад массивных мод в энергию вакуумного взаимодействия струн будет сравним с вкладом безмассового поля.

В работе используется система единиц $G = \hbar = c = 1$ и метрика пространства-времени с сигнатурой $(+, -, -, -)$.

2. МЕТРИКА ФОНОВОГО ПРОСТРАНСТВА

Рассмотрим четырехмерное пространство-время, которое представляет собой прямое произведение двумерного пространства Минковского на двумерную риманову поверхность. Как известно, в этом случае соответствующим выбором координат метрику рассматриваемого пространства-времени всегда можно привести к виду

$$ds^2 = dt^2 - dz^2 - e^{-\sigma(\mathbf{x})} (dx_1^2 + dx_2^2), \quad (2)$$

где $\mathbf{x} = (x_1, x_2)$.

Пусть

$$\sigma(\mathbf{x}) = \sum_a \sigma_a (|\mathbf{x} - \mathbf{x}_a|), \quad (3)$$

$$|\mathbf{x} - \mathbf{x}_a| = [(x_1 - x_{a1})^2 + (x_2 - x_{a2})^2]^{1/2},$$

где \mathbf{x}_a — набор фиксированных точек. В этом случае скалярная кривизна имеет вид

$$R = \sum_a R_a = \sum_a e^{\sigma} \Delta_E \sigma_a, \quad (4)$$

где Δ_E — двумерный евклидов лапласиан. И если носители парциальных вкладов $\Delta_E \sigma_a$ компактны и не перекрываются, то мы получаем ультрастатическое пространство-время, кривизна которого в

плоскости $(x_1 x_2)$ отлична от нуля только в наборе неперекрывающихся компактных окрестностей точек \mathbf{x}_a .

Выберем функции σ_a в виде

$$\sigma_a = 2(1 - \beta_a) \ln |\mathbf{x} - \mathbf{x}_a|, \quad (5)$$

где $0 < \beta_a < 1$ для всех a . Как было показано в работе [7], полученная таким образом метрика является решением уравнения Эйнштейна, в правой части которого стоит тензор энергии-импульса вида

$$T_{\mu\nu}(t, z, \mathbf{x}) = e^{\sigma(\mathbf{x})} \sum_a \mu_a \delta^2(\mathbf{x} - \mathbf{x}_a) \text{diag}(1, 1, 0, 0), \quad (6)$$

$$\mu_a = \frac{1 - \beta_a}{4},$$

и соответствующее решение отвечает пространству-времени системы параллельных бесконечно тонких космических струн. При этом двумерная поверхность $(x_1 x_2)$ представляет собой локально плоскую гиперповерхность с набором конических особенностей, локализованных в точках \mathbf{x}_a , а параметр μ_a имеет смысл линейной плотности энергии a -й струны и определяет связанный с a -й конической особенностью дефицит угла

$$\delta\varphi_a = 8\pi \mu_a = 2\pi(1 - \beta_a).$$

В случае одной бесконечно тонкой струны особенностями пространства-времени являются отсутствие в метрике каких-либо размерных параметров и высокая степень симметрии. Первое позволяет утверждать, что в случае безмассового поля вакуумное среднее оператора тензора энергии-импульса может зависеть только от расстояния до особенности и в четырех пространственно-временных измерениях

$$\langle T_{\mu\nu} \rangle_{vac}^{ren} \sim r^{-4}.$$

Второе позволяет разделить переменные в полевом уравнении, построить аналитическое выражение для соответствующей функции Грина и вычислить перенормированное вакуумное среднее оператора тензора энергии-импульса [8–12]. В случае двух и более струн и массивных полей последнее не представляется возможным и заставляет использовать методы теории возмущений [4–6]. При этом возможность работать в рамках теории возмущений обеспечивается малостью параметров $(1 - \beta)$. Предполагается, что для космических струн, рассматриваемых в рамках Теории великого объединения, величина параметров $(1 - \beta)$ имеет порядок 10^{-6} .

3. ВАКУУМНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Случай массивного действительногозначного скалярного поля ϕ соответствует выбору действия в виде

$$S_\phi = -\frac{1}{2} \int d^4x \phi(x) L(x, \partial) \phi(x),$$

где оператор поля

$$L(x, \partial) = \sqrt{-g} (\square + m^2),$$

$$\square = \nabla_\mu \nabla^\mu$$

— оператор Лапласа – Бельтрами.

Мы ограничились случаем скалярного поля с минимальной связью. Это обусловлено тем, что в рассматриваемом ниже случае метрики (2) с конформным фактором (5) неминимальная связь приводит к появлению в уравнении поля потенциала с δ -образными особенностями. Появление таких особенностей у потенциала требует отдельного рассмотрения, и результаты вычислений могут различаться в зависимости от того, как такие особенности интерпретируются [13, 14].

Представим оператор $L(x, \partial)$ в виде

$$L(x, \partial) = (\partial^2 + m^2) + \delta L(x, \partial), \quad (7)$$

$$\partial^2 = \partial_t^2 - \partial_1^2 - \partial_2^2 - \partial_z^2.$$

Здесь и далее скалярные произведения 4-векторов понимаются в смысле метрики пространства Минковского. При этом соответствующий метрике (2) оператор $\delta L(x, \partial)$ имеет вид

$$\delta L(x, \partial) = \Lambda(\mathbf{x}) (\partial_t^2 - \partial_z^2 + m^2) \quad (8)$$

$$\Lambda(\mathbf{x}) = e^{-\sigma(\mathbf{x})} - 1.$$

Величиной, которая часто используется при исследовании вакуумной энергии, является эффективное действие. В подходе Швингера – де Витта оно может быть представлено в виде

$$W_{eff} = \frac{i}{2} \text{tr} \ln L = \frac{i}{2} \ln \det L,$$

где под L понимается оператор в абстрактном гильбертовом пространстве, где базисные векторы $|x\rangle$ являются собственными векторами коммутирующего набора эрмитовых операторов \hat{x}^μ с условиями нормировки

$$\langle x|x'\rangle = \delta^{(4)}(x - x')$$

и полноты

$$\sum_x |x\rangle \langle x| = \mathbf{1}.$$

При этом след оператора определен как

$$\text{tr} Q = \int d^4x \langle x|Q|x\rangle,$$

и в координатном представлении матричный элемент имеет вид

$$\langle x|L|x'\rangle = L(x, \partial_x) \delta^{(4)}(x - x'),$$

см. [15–17].

Определенный таким образом след при вычислении позволяет перейти к другому ортонормированному базису, в качестве которого мы выберем базис Фурье.

Далее, известно, что случае, когда внешние факторы (метрика, границы, внешние поля и т. д.) не зависят явно от времени, эффективное действие W_{eff} пропорционально полной вакуумной энергии \mathcal{E}_{vac} , а именно:

$$W_{eff} = -T \mathcal{E}_{vac},$$

где T — полное время [18] (см. также [19]) и, следовательно, в рамках $\text{tr} \ln$ -формализма

$$\mathcal{E}_{vac} = -\frac{i}{2T} \ln \det L. \quad (9)$$

Если входящий в (7) оператор δL может рассматриваться как малое возмущение, то мы имеем

$$\begin{aligned} \ln \det L &= \ln \det (\partial^2 + m^2 + \delta L) = \\ &= \ln \det (\partial^2 + m^2) + \ln \det [1 + (\partial^2 + m^2)^{-1} \delta L] = \\ &= \text{tr} \ln (\partial^2 + m^2) + \text{tr} \ln [1 + (\partial^2 + m^2)^{-1} \delta L] = \\ &= \text{tr} \ln (\partial^2 + m^2) + \text{tr} [(\partial^2 + m^2)^{-1} \delta L] - \\ &\quad - \frac{1}{2} \text{tr} [(\partial^2 + m^2)^{-1} \delta L (\partial^2 + m^2)^{-1} \delta L] + \dots \quad (10) \end{aligned}$$

Однако полученное формальное выражение является хорошо определенным, только если входящие в него операторы являются операторами со следом [20]. В нашем случае это не так, и при вычислении следов потребуется регуляризация, в качестве которой мы выберем размерную регуляризацию.

В базисе Фурье имеющиеся в (10) следы сводятся к стандартным для квантовой теории поля выражениям. В частности, не представляющие интереса первые два члена в рамках метода размерной регуляризации сводятся к выражению

$$\begin{aligned} \text{tr} \ln (\partial^2 + m^2) + \text{tr} ((\partial^2 + m^2)^{-1} \delta L) &= \\ &= -iT Z m^D \frac{\Gamma[-D/2]}{(4\pi)^{D/2}} \int (\Lambda(\mathbf{x}) + 1) d^2x = \\ &= -iT Z m^D \frac{\Gamma[-D/2]}{(4\pi)^{D/2}} \int \sqrt{-g(\mathbf{x})} d^2x, \quad (11) \end{aligned}$$

$$D = 4 - 2\varepsilon.$$

Соответствующий вклад в эффективное действие совпадает с первым членом разложения Швингера – де Витта и отбрасывается при перенормировке [17].

Таким образом, для выделения казимировского вклада в полную вакуумную энергию в первом исчезающем порядке теории возмущений мы должны ограничиться третьим членом разложения (10):

$$\mathcal{E}_{vac} = \frac{i}{4T} \text{tr} \left((\partial^2 + m^2)^{-1} \delta L (\partial^2 + m^2)^{-1} \delta L \right). \quad (12)$$

В базисе Фурье это выражение приобретает вид

$$\mathcal{E}_{vac} = \frac{i}{4T} \int \frac{d^4k}{(2\pi)^4} \frac{d^4p}{(2\pi)^4} \frac{\delta L(k, i(p+k)) \delta L(-k, ip)}{[p^2 - m^2][(p+k)^2 - m^2]}, \quad (13)$$

где

$$\delta L(k, ip) = \int d^4x e^{ikx} \left[\delta L(x, \partial) \Big|_{\partial \rightarrow -ip} \right]. \quad (14)$$

В нашем случае из (8) получим

$$\delta L(k, ip) = -\Lambda(k) (p_0^2 - p_z^2 - m^2) \quad (15)$$

и, таким образом, вакуумная энергия определяется выражением

$$\mathcal{E}_{vac} = \frac{i}{4T} \int \frac{d^4k}{(2\pi)^4} \frac{d^4p}{(2\pi)^4} \frac{(p_0^2 - p_z^2 - m^2)^2}{[p^2 - m^2][(p+k)^2 - m^2]} \times \Lambda(k) \Lambda(-k). \quad (16)$$

При получении выражения (16) было учтено, что

$$\Lambda(k) = 4\pi^2 \delta(k^0) \delta(k^z) \Lambda(\mathbf{k}), \quad (17)$$

где $\Lambda(\mathbf{k})$ – двумерный фурье-образ функции $\Lambda(\mathbf{x})$, $\mathbf{k} = (k^1, k^2)$. Следовательно, $k^0 = k^z = 0$.

Интеграл по d^4p в выражении (16) расходится, но имеет стандартный для метода размерной регуляризации вид.

Поворот Вика

$$p^0 = i p_E^0, \quad d^4p = i d^4p_E, \quad p^2 = -p_E^2$$

и дальнейшая замена d^4p на $\tilde{\mu}^{4-D} d^D p_E$, $D = 4 - 2\varepsilon$, приводят выражение (16) к виду

$$\mathcal{E}_{vac}^{reg} = -\frac{\tilde{\mu}^{4-D}}{4T} \int \frac{d^4k}{(2\pi)^4} \Lambda(k) \Lambda(-k) \times \int \frac{d^D p_E}{(2\pi)^D} \frac{(p_0^2 + p_z^2 + m^2)_E^2}{(p^2 + m^2)_E [(p+k)_E^2 + m^2]}, \quad (18)$$

где $\tilde{\mu}$ – произвольный масштаб с размерностью массы, который вводится для сохранения размерности регуляризованного выражения (18).

Внутренний интеграл по $d^D p_E$ имеет типичный для квантовой теории поля вид и вычисляется с использованием фейнмановской параметризации (см., например, [21]). При последующем интегрировании по d^4k мы столкнемся с тем, что подынтегральное выражение содержит квадрат $\Lambda(k)$ (11), т. е. квадраты $\delta(k^0)$ и $\delta(k^z)$. С ними мы поступаем стандартным способом:

$$\begin{aligned} [\delta(k^0)]^2 &= \delta(k^0) \delta(0) = \\ &= \frac{\delta(k^0)}{2\pi} \int e^{ik^0 t} dt \Big|_{k^0=0} = \frac{T}{2\pi} \delta(k^0). \end{aligned}$$

Аналогично для интегрирования k^z :

$$[\delta(k^z)]^2 = \frac{Z}{2\pi} \delta(k^z).$$

В результате для регуляризованной энергии вакуума мы получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{vac}^{reg} &= -\frac{Z}{4(4\pi)^{D/2}} \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \Lambda(\mathbf{k}) \Lambda(-\mathbf{k}) \times \\ &\times \int_0^1 d\alpha \left[2\Gamma(-2 + \varepsilon) \Delta^2 + 2m^2 \Gamma(-1 + \varepsilon) \Delta + m^4 \Gamma(\varepsilon) \right] \times \\ &\times \left(\frac{\Delta}{\tilde{\mu}^2} \right)^{-\varepsilon}, \quad (19) \end{aligned}$$

где

$$\Delta = \alpha(1 - \alpha) \mathbf{k}^2 + m^2.$$

Тогда, разлагая $(\Delta/\tilde{\mu}^2)^{-\varepsilon}$ по малому ε ,

$$\left(\frac{\Delta}{\tilde{\mu}^2} \right)^{-\varepsilon} = 1 - \varepsilon \ln \frac{\Delta}{\tilde{\mu}^2} + \mathcal{O}(\varepsilon^2), \quad (20)$$

и отбрасывая расходящиеся при снятии регуляризации члены, мы получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{vac}^{ren} &= \frac{Z}{4(4\pi)^2} \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \Lambda(\mathbf{k}) \Lambda(-\mathbf{k}) \times \\ &\times \int_0^1 d\alpha (\Delta - m^2)^2 \ln \frac{\Delta}{\tilde{\mu}^2} = \\ &= \frac{Z}{4(4\pi)^2} \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \Lambda(\mathbf{k}) \Lambda(-\mathbf{k}) |\mathbf{k}|^4 \times \\ &\times \int_0^1 d\alpha \alpha^2 (1 - \alpha)^2 \ln \frac{\Delta}{\tilde{\mu}^2}. \quad (21) \end{aligned}$$

Предполагая, что показатель экспоненты σ в (8) мал и справедлива замена

$$\Lambda(\mathbf{x}) \longrightarrow -\sum_a \sigma_a(\mathbf{x}),$$

приходим к выражению

$$\mathcal{E}_{vac}^{ren} = \frac{Z}{4(4\pi)^2} \sum_{a,b} \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \sigma_a(\mathbf{k}) \sigma_b(-\mathbf{k}) |\mathbf{k}|^4 \times \\ \times \int_0^1 d\alpha \alpha^2 (1-\alpha)^2 \ln \frac{\Delta}{\tilde{\mu}^2}, \quad (22)$$

где при выборе σ_a в виде (5) фурье-образ парциального конформного фактора равен

$$\sigma_a(\mathbf{k}) = -\frac{16\pi\mu_a}{\mathbf{k}^2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_a}. \quad (23)$$

Мы видим, что казимировскому (зависящему от относительных расстояний между струнами) вкладу в (22) отвечают члены суммы с $a \neq b$, и при сделанном предположении казимировское взаимодействие между струнами приближенно можно рассматривать как парное. Поэтому достаточно ограничиться двумя параллельными струнами, находящимися на расстоянии d друг от друга. При этом интегрирование по α с учетом (19) приводит выражение для казимировской энергии к виду

$$\mathcal{E}_{cas} = \frac{8Z\mu_1\mu_2}{15} \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}} \times \\ \times \left[\ln \frac{m}{\tilde{\mu}} + A(x) \left(1 - \frac{2}{x^2} + \frac{6}{x^4} \right) - \left(\frac{47}{60} - \frac{3}{2x^2} + \frac{6}{x^4} \right) \right], \quad (24)$$

где

$$x = \frac{|\mathbf{k}|}{m}, \quad A(x) = \sqrt{1 + (2/x)^2} \operatorname{Arsh} \frac{x}{2}.$$

Таким образом, дальнейшее преобразование выражения (24) сводится к вычислению двумерного интеграла Фурье от достаточно громоздкого выражения. Понимаемые в смысле обобщенных функций фурье-образы членов подынтегрального выражения, которые не содержат функции $A(x)$, известны [22]:

$$\int d^2k \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}}}{|\mathbf{k}|^{2\lambda}} = \frac{(-1)^{\lambda}\pi}{2^{2\lambda-3} \Gamma^2(\lambda)} |\mathbf{d}|^{2(\lambda-1)} \ln |\mathbf{d}|, \quad \lambda \in \mathbb{N}. \quad (25)$$

При $\lambda = 0$ результат пропорционален $\delta^2(\mathbf{d})$ и, следовательно, равен нулю.

Оставшиеся интегралы имеют вид

$$c_n = \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}}}{|\mathbf{k}|^{2n}} A(|\mathbf{k}|/m), \quad n = 0, 1, 2. \quad (26)$$

Поскольку эти интегралы представляют собой фурье-образы цилиндрически-симметричных функций переменной $k = |\mathbf{k}|$, то результат преобразования будет цилиндрически-симметричной функцией переменной $d = |\mathbf{d}|$. Это позволяет выполнить интегрирование по полярному углу φ в плоскости (k_1, k_2) с помощью интеграла [23]

$$\int_0^{2\pi} d\varphi e^{iqr \cos \varphi} = 2\pi J_0(qr). \quad (27)$$

Но остающиеся одномерные интегралы по dk

$$c_n = \int \frac{dk}{2\pi} J_0(kd) k^{1-2n} A(k/m), \quad n = 0, 1, 2, \quad (28)$$

если понимать их как интегралы Римана, расходятся либо на верхнем (c_0), либо на нижнем (c_1, c_2) пределах.

Предлагаемый нами метод заключается в том, чтобы представить их в виде суммы сходящихся римановых интегралов и известных фурье-образов, определенных в терминах обобщенных функций.

Для выяснения характера расходимости интегралов (28) нам нужно знать поведение $A(x)$ при малых и больших значениях аргумента.

При малых значениях аргумента

$$A(x) = 1 + \frac{1}{12}x^2 - \frac{1}{120}x^4 + \frac{1}{840}x^6 + \mathcal{O}(x^8), \quad (29)$$

а асимптотическое разложение ($x \gg 1$) дается выражением

$$A(x) = \ln x + \frac{2 \ln x + 1}{x^2} - \frac{2 \ln x - 1/2}{x^4} + \\ + \mathcal{O}\left(\frac{\ln x}{x^6}\right). \quad (30)$$

Тогда для регуляризации каждого из интегралов c_n , в зависимости от характера неинтегрируемой особенности, вычтем из подынтегрального выражения и добавим нужное число соответствующих членов разложений (контрчлены), следя за тем, чтобы вычитаемые контрчлены позволили убрать расходимость на том пределе, где она имеется, но при этом не возникало новой расходимости на другом пределе интегрирования, и чтобы интеграл от разности сходил в смысле Римана. Понятно, что это имеет смысл, только если известны определенные в смысле обобщенных функций фурье-образы контрчленов.

В этом случае вычитаемые контрчлены будут регуляризовывать неинтегрируемую особенность подынтегрального выражения, и мы получим

хорошо определенное как риманов интеграл интегральное выражение, к которому прибавляются известные, определенные в смысле обобщенных функций фурье-образы отдельно взятых контрчленов.

Особенность предложенной процедуры заключается в том, что вычитаемые контрчлены будут определяться сходимостью одномерного интеграла (28), а проводить соответствующее тождественное преобразование вычитания–добавления мы будем в двумерном фурье-интеграле (26).

Применяя описанную процедуру, мы получим следующее выражение для казимировской энергии:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{cas} = & \frac{4Z\mu_1\mu_2}{15\pi} \int_0^\infty dk k J_0(kd) \times \\ & \times \left[A\left(\frac{k}{m}\right) \left(1 - 2\frac{m^2}{k^2} + 6\frac{m^4}{k^4}\right) - \ln \frac{k}{m} + \frac{3}{2} \frac{m^2}{k^2} - 6\frac{m^4}{k^4} \right] - \\ & - \frac{4Z\mu_1\mu_2}{15d^2}. \end{aligned} \quad (31)$$

Обратим внимание на то, что внеинтегральный член в (26) совпадает с известным результатом для безмассового скалярного поля. Таким образом, интересующая нас зависимость эффекта Казимира от массы целиком определяется стоящим в (26) интегральным членом, и для формально введенной в (1) функции $\mathcal{F} = \mathcal{E}_{vac}(m)/\mathcal{E}_{vac}(0)$ мы получаем явное выражение

$$\begin{aligned} \mathcal{F} = & -d^2 \int_0^\infty dk k J_0(kd) \times \\ & \times \left[A\left(1 - 2\frac{m^2}{k^2} + 6\frac{m^4}{k^4}\right) - \ln \frac{k}{m} + \frac{3}{2} \frac{m^2}{k^2} - 6\frac{m^4}{k^4} \right] + 1, \end{aligned} \quad (32)$$

где интеграл уже сходится по Риману.

После замены переменной $s = k/2m$ интеграл разбивается на три:

$$\mathcal{F}(z) = 1 - z^2 \left[h_0(z) - \frac{1}{2} h_1(z) + \frac{3}{8} h_2(z) \right], \quad z = 2md,$$

где $h_n(z)$ определены как

$$\begin{aligned} h_0(z) &= \int_0^\infty ds J_0(sz) \left[\sqrt{1+s^2} \operatorname{Arsh} s - s \ln 2s \right], \\ h_1(z) &= \int_0^\infty ds \frac{J_0(sz)}{s^2} \left[\sqrt{1+s^2} \operatorname{Arsh} s - s \right], \\ h_2(z) &= \int_0^\infty ds \frac{J_0(sz)}{s^4} \left[\sqrt{1+s^2} \operatorname{Arsh} s - s - \frac{s^3}{3} \right]. \end{aligned} \quad (33)$$

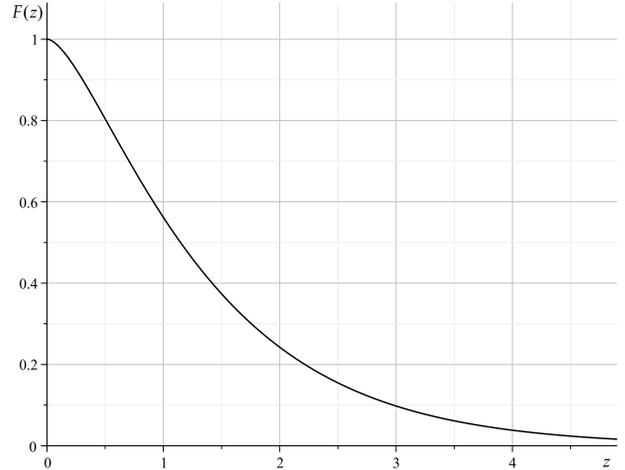


Рис. 1. График $\mathcal{F}(z)$

Они представляют собой интегралы, к которым сводятся регуляризованные двумерные интегралы Фурье c_n . Эти интегралы могут быть вычислены в явном виде:

$$\begin{aligned} h_0(z) &= \frac{1}{z^2} + \frac{1}{4} \left[K_0^2\left(\frac{z}{2}\right) - K_1^2\left(\frac{z}{2}\right) \right], \\ h_1(z) &= \frac{z}{2} U(z), \\ h_2(z) &= -\frac{z^2}{9} \left[K_0^2\left(\frac{z}{2}\right) - K_1^2\left(\frac{z}{2}\right) \right] - \\ & - \frac{z^3}{18} U(z) - \frac{z}{6} K_0\left(\frac{z}{2}\right) K_1\left(\frac{z}{2}\right), \end{aligned} \quad (34)$$

где $K_n(\cdot)$ — функции Макдональда, $U(\cdot)$ — специальная интегральная функция Макдональда следующего вида:

$$U(z) = \int_z^\infty \frac{dx}{x^2} K_0^2\left(\frac{x}{2}\right), \quad (35)$$

которая также может быть записана через G -функцию Мейера [24]:

$$U(z) = \frac{\sqrt{\pi}}{8} G_{1,3}^{3,0} \left(-1/2, -1/2, -1/2 \mid \frac{z^2}{4} \right). \quad (36)$$

В результате для функции $\mathcal{F}(z)$ окончательно получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(z) = & \frac{z^2}{4} \left[\left(\frac{z^2}{6} - 1\right) \left[K_0^2\left(\frac{z}{2}\right) - K_1^2\left(\frac{z}{2}\right) \right] + \right. \\ & \left. + \left(\frac{z^2}{12} + 1\right) z U(z) + \frac{z}{4} K_0\left(\frac{z}{2}\right) K_1\left(\frac{z}{2}\right) \right]. \end{aligned} \quad (37)$$

График $\mathcal{F}(z)$ представлен на рис. 1.

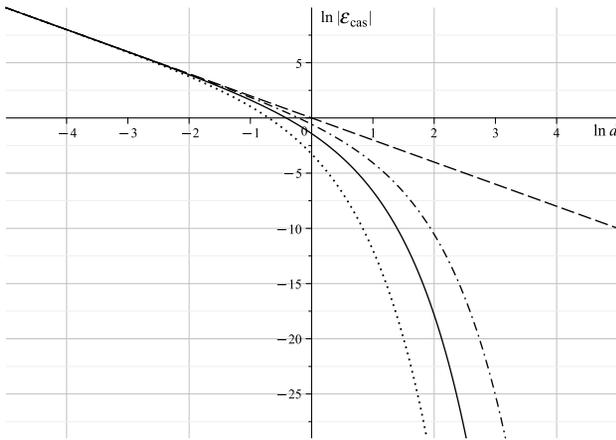


Рис. 2. Энергия казимировского притяжения двух струн как функция расстояния (в единицах $l_c^{(m=1)} = 1$) в двойном логарифмическом масштабировании: для массивных полей с $m = 0.5$ (штрихпунктирная кривая), $m = 1$ (сплошная), $m = 2$ (пунктирная) и для безмассового поля (штриховая, с тангенсом угла наклона к горизонтали -2)

Из полученного выражения следует, что при $z \gg 1$

$$\mathcal{F}(z) = \frac{\pi}{16} e^{-z} \left(15 - \frac{75}{2z} + \frac{25031}{128z^2} + \mathcal{O}(z^{-3}) \right).$$

Таким образом, на больших по сравнению с комптоновской длиной массивного поля расстояниях эффект подавлен экспоненциально.

В противоположном предельном случае при $z \ll 1$

$$\mathcal{F}(z) = 1 + \frac{5}{8} z^2 \left(\ln \frac{z}{4} + \gamma + \frac{1}{3} \right) + \mathcal{O}(z^4 |\ln z|),$$

где γ — постоянная Эйлера–Маскерони, и мы видим, что при $d \ll l_c$ вклад массивных мод в казимировскую энергию, как это и следовало из качественных соображений, сравним с вкладом безмассового поля.

График зависимости энергии Казимира

$$\mathcal{E}_{cas} = -\frac{4Z\mu_1\mu_2}{15d^2} \mathcal{F}(2md) \tag{38}$$

от расстояния между взаимодействующими струнами в двойном логарифмическом масштабе представлен на рис. 2. Штриховая линия соответствует безмассовому пределу.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках tr ln -формализма рассмотрено вакуумное взаимодействие космических струн в приближе-

нии, когда их поперечным размером можно пренебречь, но масса квантованного поля не предполагается равной нулю. Основным результатом можно считать то, что на расстояниях, меньших комптоновской длины, но заметно превышающих радиус струн, парциальный вклад массивных полей в энергию казимировского взаимодействия струн сравним с вкладом безмассового поля. Таким образом, на малых, в указанном смысле, расстояниях массой в первом приближении можно пренебречь. Однако если это расстояние уже нельзя считать большим по сравнению с поперечным размером струн, то пренебрегать радиусом струн уже нельзя. В этом случае у нас снова имеется два параметра с одинаковой размерностью, но только теперь это радиус струн a и расстояние между ними d . В результате оценочная формула (1) заменяется на

$$\frac{\mathcal{E}_{cas}}{Z} = -\frac{4}{15\pi} \frac{\mu_1\mu_2}{d^2} \Phi\left(\frac{a}{d}\right). \tag{39}$$

Отсюда следует, что масштабom, на котором сказывается поперечный размер струн, является их радиус. Как и в рассмотренном во Введении случае, при $\tilde{z} = a/d \rightarrow 0$ функция $\Phi(\tilde{z})$ должна стремиться к единице. Действительно, если этот предел понимать как предельный переход $d \rightarrow \infty$, то достаточно очевидно, что на таких расстояниях струны должны взаимодействовать как бесконечно тонкие. Следовательно, результат должен совпадать с энергией взаимодействия двух бесконечно тонких струн, т.е. с коэффициентом при Φ . Точно так же должен выглядеть ответ и при стремлении к нулю a , но в случае толстых струн $d \geq 2a$. Поэтому заметное отличие Φ от единицы и, следовательно, заметная зависимость энергии Казимира от поперечного размера струн будет иметь место, если расстояние между струнами не намного превышает $2a$. В работе [25] мы показали, что это действительно так. Более того, на этих расстояниях энергия вакуумного взаимодействия толстых струн может даже заметно превосходить аналогичную величину для бесконечно тонких струн с той же массой на единицу длины.

Полученные результаты могут оказаться полезными при исследовании взаимодействия струн при близком пролете, их столкновении и происходящем при этом их перепутывании и перезамыкании.

Финансирование. Исследование выполнено в рамках научной программы Национального центра физики и математики, направление № 5 «Физика частиц и космология».

ЛИТЕРАТУРА

1. *The Formation and Evolution of Cosmic Strings*, ed. by G. W. Gibbons, S. W. Hawking, and T. Vachaspati, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1990).
2. A. Vilenkin and E. P. S. Shellard, *Cosmic Strings and Other Topological Defects*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1994).
3. M. Bordag, Ann. Phys. (Berlin) **47**, 93 (1990).
4. Д. В. Гальцов, Ю. В. Грац, А. Б. Лаврентьев, ЯФ **58** 570 (1995) [D. V. Gal'tsov, Yu. V. Grats, and A. B. Lavrent'ev, Phys. Atom. Nucl. **58**, 516 (1995)].
5. J. M. Muñoz-Castañeda and M. Bordag, Phys. Rev. D **89**, 065034 (2014).
6. Yu. V. Grats, Theor. Math. Phys. **186**, 205 (2016).
7. P. C. Letelier, Class. Quant. Grav. **4**, L75 (1987).
8. T. M. Helliwell and D. A. Konkowski, Phys. Rev. D **34**, 1918 (1986).
9. V. P. Frolov and E. M. Serebriany, Phys. Rev. D **35**, 3779 (1987).
10. B. Linet, Phys. Rev. D **35**, 536 (1987).
11. J. S. Dowker, Phys. Rev. D **36**, 3095 (1987).
12. J. S. Dowker, Phys. Rev. D **36**, 3742 (1987).
13. Y. V. Grats and P. Spirin, Eur. Phys. J. C **77**, 101 (2017).
14. Y. V. Grats and P. Spirin, Int. J. Mod. Phys. A **35**, 2040030 (2020).
15. B. S. De Witt, Phys. Rep. C **19**, 297 (1975).
16. Б. С. де Витт, *Динамическая теория групп и полей*, Наука, Москва (1987) [B. S. DeWitt, *Dynamical Theory of Groups and Fields*, Gordon and Breach, New York (1965)].
17. Н. Биррелл, П. Девис, *Квантованные поля в искривленном пространстве-времени*, Мир, Москва (1984) [N. D. Birrell and P. C. W. Davies, *Quantum Fields in Curved Space*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1982)].
18. М. Пескин, Д. Шредер, *Введение в квантовую теорию поля*, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Ижевск (2001) [M. E. Peskin and D. V. Schroeder, *An Introduction to Quantum Field Theory*, Addison-Wesley, Reading (1995)].
19. M. Bordag, G. L. Klimchitskaya, U. Mohideen, and V. M. Mostepanenko, *Advances in the Casimir Effect*, Oxford Univ. Press, Oxford (2009).
20. М. Рид, Б. Саймон, *Методы современной математической физики*, т. 3, Мир, Москва (1982) [M. Reed and B. Simon, *Methods of Mathematical Physics III: Scattering Theory*, Academic Press, New York (1979)].
21. К. Ицксон, Ж.-Б. Зюбер, *Квантовая теория поля*, т. 2, Мир, Москва (1984) [S. Itzykson and J. B. Zuber, *Quantum Field Theory*, McGraw-Hill (1980)].
22. И. М. Гельфанд, Г. Е. Шилов, *Обобщенные функции и действия над ними*, т. 1, Физматгиз, Москва (1958) [I. M. Gel'fand and G. E. Shilov, *Generalized Functions: Properties and Operations*, Academic Press, Waltham (1964)].
23. А. П. Прудников, Ю. А. Брычков, О. И. Маричев, *Интегралы и ряды*, т. 2, Наука, Москва (1983) [A. P. Prudnikov, Yu. Brychkov, and O. Marichev, *Integrals and Series, Vol. 2, Special Functions*, Gordon and Breach Science Publishers, New York (1990)].
24. Г. Бейтмен, А. Эрдейи, *Высшие трансцендентные функции*, тт. 1–3, Наука, Москва (1965–1967) [H. Bateman and A. Erdelyi, *Higher Transcendental Functions*, McGraw-Hill (1953)].
25. Y. V. Grats and P. Spirin, Phys. Rev. D **108**, 045001 (2023).

МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВАЯ ЭПИТАКСИЯ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ НА ВИЦИНАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ (001): КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ СОСТАВА В АНИОННОЙ ПОДРЕШЕТКЕ

*М. А. Путьято**, *Е. А. Емельянов*, *М. О. Петрушков*, *А. В. Васев*, *Б. Р. Семягин*,
В. В. Преображенский

*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 12 февраля 2022 г.,
после переработки 12 апреля 2023 г.
Принята к публикации 12 апреля 2023 г.

Предложена кинетическая модель процесса формирования состава в анионной подрешетке твердого раствора $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ при молекулярно-лучевой эпитаксии на вицинальной поверхности (001) с использованием потоков молекул As_2 и P_2 . В основу модели положен двумерно-слоевой механизм роста, при котором террасы, имеющие реконструированную поверхность, последовательно достраиваются в областях роста, локализованных в изломах ступеней. Рассмотрены элементарные процессы массопереноса в областях роста, на поверхности террас, а также на их краях. Путем сравнения расчетных значений x с экспериментальными данными определены кинетические константы модели. Включение в рассмотрение обменных процессов в анионном слое на поверхности и краях террас вне областей роста позволило объяснить влияние температуры подложки, скорости роста и величины угла отклонения поверхности подложки от грани (001) на состав твердого раствора в подрешетке элементов пятой группы.

DOI: 10.31857/S0044451024010061

1. ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ являются материалами зонной инженерии с широким спектром возможных применений. На их основе создаются приборные гетероструктуры и объекты для фундаментальных исследований. Одним из основных способов формирования тонкопленочных гетероструктур на основе твердых растворов соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ является молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ). В случае выращивания данным методом слоев твердых растворов замещения по пятой группе возникают сложности, обусловленные тем, что состав в анионной подрешетке зависит от температуры подложки T_s , плотности молекулярных потоков, скорости роста V_g , ориентации и сверхструктурного состояния поверхности, а также мо-

лекулярной формы элементов пятой группы. Этими же параметрами контролируются свойства и качество эпитаксиальных слоев и гетеропереходов. Поэтому приходится согласовывать условия роста, необходимые для формирования заданного состава, с условиями роста, которые обеспечивают требуемые структурные, электрофизические и оптические свойства слоев твердого раствора. Для выращивания методом МЛЭ гетероструктур на основе соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ используются преимущественно подложки с малым углом отклонения от сингулярной грани (001) ($\alpha \leq 0.5^\circ$). Это обусловлено физико-химическими и технологическими свойствами данной поверхности. Но в ряде случаев для подавления процессов сегрегации и развития морфологии (шероховатости) поверхности используют подложки, отклоненные к грани (111) на угол более 2° [1, 2]. Также в настоящее время активно ведутся поисковые работы, направленные на создание технологии выращивания эпитаксиальных гетероструктур на основе соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ на подложках $\text{Si}(001)$.

* E-mail: e2a@isp.nsc.ru

Интерес к этой теме обусловлен перспективностью монолитной интеграции оптоэлектронной элементной базы $A^{III}B^V$ и кремниевой электроники. По ряду причин эпитаксия $A^{III}B^V$ на Si выполняется, в том числе, на подложках, отклоненных от грани (001) к (111) на 2° и более [3]. В работе [4] представлены результаты исследования влияния разориентации подложки на состав пленок $GaAs_{1-x}Sb_x$ (001). Было показано, что состав твердого раствора зависит от величины угла разориентации, который является одним из параметров роста, влияющих как на свойства эпитаксиальных слоев, так и на процесс формирования состава твердых растворов в подрешетке пятой группы.

Оптимизация работ по выбору условий выращивания слоев твердых растворов замещения по пятой группе с заданными составом и свойствами является одной из задач развития методологической базы технологии выращивания гетероструктур методом МЛЭ. Определение значений потоков молекул элементов пятой группы, обеспечивающих требуемый состав твердых растворов в выбранных условиях роста, выполняется опытным путем. С этой целью выращиваются тестовые образцы, определяется их состав и при необходимости проводится коррекция значений молекулярных потоков. Такой подход вполне точен и надежен, но трудоемок и дорогостоящ. Поэтому необходимо иметь возможность выполнять априори оценку состава твердого раствора в подрешетке пятой группы в зависимости от условий роста. Создать такую методику можно на основе моделей, в которых рассматривается баланс процессов массопереноса при условии сохранения стехиометрии соединения.

Процесс МЛЭ материалов $A^{III}B^V$ осуществляется в неравновесных условиях, тем не менее построение подобных моделей возможно с использованием как кинетического [5–15], так и термодинамического [16–21] подходов. Хотелось бы отметить, что эти способы теоретического рассмотрения ростовых процессов не являются конкурирующими. Их выбор обуславливается целями и задачами проводимого исследования. Области применимости термодинамического подхода, основанного на уравнениях действующих масс в сочетании с сохранением массы взаимодействующих элементов, обсуждаются в обзорной работе [19]. Привлекательность кинетического подхода обусловлена возможностью проведения теоретических исследований на уровне элементарных процессов массопереноса, протекающих на поверхности роста [12]. Кинетические модели в совокупности с экспериментальными данными позво-

ляют анализировать адекватность предположений о механизмах поверхностных процессов при МЛЭ. Достоверность такого анализа, а также применимость кинетического рассмотрения с целью получения количественных зависимостей в значительной мере определяются объемом и уровнем детализации базы экспериментальных данных. Это обусловлено необходимостью априорного определения множества параметров, которые могут быть только приблизительно оценены из первых принципов. В этой связи востребованы относительно простые кинетические модели, включающие минимальное количество параметров. Они строятся на допущении, что при росте устанавливается стационарное соответствие между процессами массопереноса, составом поверхности и составом объема пленки. При этом явных предположений о механизмах установления стационарных значений составов не делается [11].

К сожалению, непротиворечиво объяснить совокупность представленных в литературных источниках экспериментальных данных в рамках какой-либо одной из имеющихся простых кинетических моделей затруднительно [15]. В работе [15] нами была предложена кинетическая модель, описывающая процесс формирования состава твердого раствора $A^{III}P_xAs_{1-x}$ (001) в подрешетке пятой группы при МЛЭ из потоков молекул As_2 и P_2 на подложках со значением α менее 0.1° . Она построена на основе анализа экспериментальных данных о влиянии условий эпитаксии на долю фосфора в релаксированных пленках GaP_xAs_{1-x} , AlP_xAs_{1-x} и InP_xAs_{1-x} и включает в себя рассмотрение обменных процессов в анионном слое на поверхности террас вне областей роста. Модель адекватно описывает зависимость x от плотности молекулярных потоков, температуры подложки T_s и стехиометрии поверхности, но она не учитывает влияния величины α на состав в анионной подрешетке твердого раствора. В настоящей статье представлена модель, в которой данное ограничение устранено.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

При построении модели использованы как экспериментальные данные [15], так и вновь полученные данные о влиянии величины угла отклонения подложки от сингулярной грани (001) в направлении [110] на долю фосфора в пленках GaP_xAs_{1-x} . Все образцы были выращены на установке МЛЭ «Штат» из потоков молекул As_2 и P_2 , оснащенной апретурными тигельными источниками элементов третьей группы и двузонными вентильными ис-

точниками мышьяка и фосфора. Контроль температуры подложки T_s осуществлялся по показаниям управляющей термопары нагревателя подложки. Калибровка термопары проводилась для каждого образца по температурам переходов поверхностных сверхструктур (ПС) на GaAs(001) в отсутствие потока мышьяка [22]. Плотности потоков молекул As_2 (J_{As_2}) и P_2 (J_{P_2}) определялись по значениям ионного тока ионизационного манометрического преобразователя, вводимого при измерениях на позицию подложки в прямые потоки веществ [23]. Среднее относительное отклонение от исходно установленного значения потоков для обоих элементов составляло $\delta J \approx \pm 5.5\%$. Плотность потоков атомов Ga (J_{Ga}) определялась по осцилляциям интенсивности зеркального рефлекса картины дифракции быстрых электронов на отражение. В работе [15] образцы с пленками твердых растворов GaP_xAs_{1-x} были выращены на подложках GaAs, отклоненных от сингулярной грани (001) на угол α менее 0.1° . Параметры условий роста варьировались в следующих диапазонах: T_s от 400 до $600^\circ C$; V_g от 0.25 до 2.5 мкм/ч; отношение $2J_{As_2}/J_{Ga}$ от 0.5 до 10; отношение $2J_{P_2}/J_{Ga}$ от 1 до 16. Толщина образцов составляла 0.5–1 мкм. Следует отметить, что GaP_xAs_{1-x} не согласован по постоянной решетки с GaAs. Чем больше значение x , тем значительнее рассогласование. При достижении растущей пленкой GaP_xAs_{1-x} критической толщины начинается процесс ее пластической релаксации. В работе [15] все пленки твердых растворов имели толщину, превышающую критическое значение, что обусловило их релаксацию в пределах от 3 до 80% в зависимости от состава и толщины. Малую степень релаксации имели пленки, имеющие рассогласование с GaAs менее 0.65%.

В данной работе эпитаксиальные пленки GaP_xAs_{1-x} толщиной 1 мкм были выращены в одном процессе на шести подложках GaAs, отклоненных от грани (100) в направлении [110] на угол $\alpha = 0.1^\circ, 1^\circ, 2^\circ, 3^\circ, 5^\circ, 7^\circ$ при $V_g = 1$ МС/с (монослой в секунду) и $T_s = 500^\circ C$. Образцы исследованы методом рентгеноструктурного анализа, что позволило определить средний по толщине состав твердого раствора.

3. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Модель базируется на следующих представлениях о процессе МЛЭ соединений $A^{III}B^V$ на грани (001). Поверхность эпитаксиального слоя реконструирована. ПС образована хемосорбированными димерами элементов пятой группы (DV). Каждой

ПС соответствует степень покрытия θ димерами DV. Сверхструктура поверхности может содержать дефекты в виде вакансий. Области существования и состояние каждой ПС (состав + дефектность) при росте являются функциями T_s , величины и отношения потоков молекул пятой группы (MV) и атомов третьей группы. Каждая ПС сохраняется в определенных диапазонах условий эпитаксии, которые легко контролируются методом дифракции быстрых электронов на отражение. Молекулы MV и атомы Ga, сталкиваясь с поверхностью, переходят в состояние, обусловленное физической адсорбцией (далее физосорбированное). В этом состоянии они перемещаются по поверхности. Взаимодействие молекул и атомов между собой в физосорбированном слое не рассматривается. Упругое рассеяние частиц при столкновении с поверхностью не учитывается. Атомы Ga из физосорбированного слоя переходят в хемосорбированное состояние только в изломах ступеней, формируя места для хемосорбции молекул MV, которые из физосорбированного состояния могут либо десорбироваться, либо хемосорбироваться в виде димеров (переход $MV \rightarrow DV$). Под действием тепловых колебаний решетки DV способны покинуть хемосорбированные позиции в виде двухатомных молекул. В общем виде данные переходы будут обозначаться как $DV \rightarrow MV$, а в частном — $DAs \rightarrow As_2$ и $DP \rightarrow P_2$. При переходе $DV \rightarrow MV$ в ПС образуются вакансии, которые могут быть заняты в результате хемосорбции молекул как As_2 , так и P_2 (переходы $As_2 \rightarrow DAs$ и $P_2 \rightarrow DP$ соответственно). В данной модели принято, что молекулы, образующиеся при переходе $DV \rightarrow MV$, десорбируются без промежуточной локализации в физосорбированном состоянии.

Вицинальная поверхность (001) террасирована. В модельном приближении ширина w всех террас одинакова и связана с величиной α выражением

$$w = \frac{a_{ss}}{2 \operatorname{tg} \alpha}, \quad (1)$$

где a_{ss} — постоянная кристаллической решетки твердого раствора. На ступенях, ограничивающих террасы, есть изломы (рис. 1). Для упрощения восприятия изображены изломы только с ориентацией $[\bar{1}10]$, но это не влияет на общность дальнейших рассуждений. Механизм образования изломов и статистика их распределения вдоль краев террас в модели не рассматриваются. Ниже будет показано, что важно лишь их наличие. Процесс роста представлен как встраивание атомов третьей и пятой групп в узлы кристаллической решетки в областях роста, ло-

кализованных в изломах ступеней. Анионная подрешетка заполняется как атомами As и P, входящими в состав ПС в виде димеров, так и атомами из молекул As₂ и P₂, которые хемосорбируются непосредственно в области роста. В результате хемосорбции атомов Ga, молекул As₂ и P₂ в области роста формируется новый реконструированный участок поверхности террасы, сдвигающий излом вдоль ступени. Последовательное перемещение изломов обуславливает смещение краев террас в направлении [110] (см. рис. 1). За один проход областей роста край террасы дискретно перемещается в направлении [110] на ширину излома B . Ширина излома принята равной размеру элементарной ячейки ПС в направлении [110].

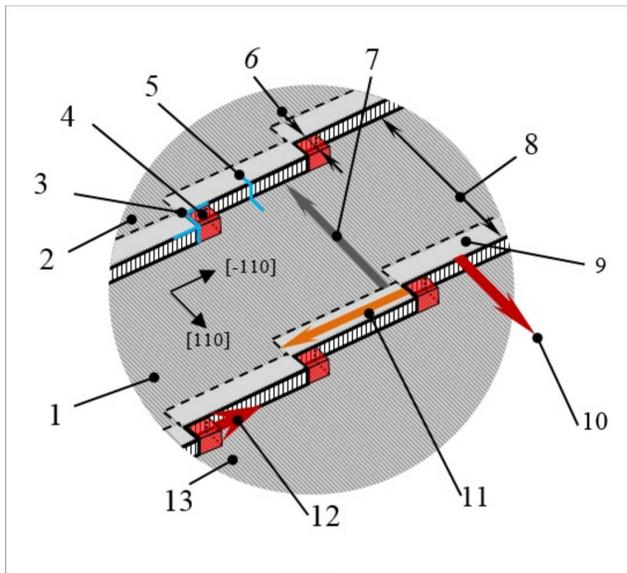


Рис. 1. Схема вицинальной поверхности роста: 1 — поверхность террасы; 2 — поверхность верхней террасы; 3 — излом ступени; 4 — область роста; 5 — ступень; 6 — ширина излома B ; 7 — градиент x_a (доли атомов фосфора в ПС) на поверхности террас; 8 — ширина террасы w ; 9 — область влияния края террасы; 10 — направление роста террас; 11 — градиент x_a вдоль краев террас (вдоль ступеней); 12 — направление движения областей роста; 13 — поверхность нижней террасы

Время формирования одного монослоя (τ_m) обратно пропорционально J_{Ga} :

$$\tau_m = \frac{2}{a_{ss}^2 J_{Ga}}. \quad (2)$$

Из логики механизма двумерно-слоевого роста следует, что за время τ_m край террасы, лежащей выше, смещается на расстояние, равное ширине террасы, лежащей ниже. В таком случае период следова-

ния областей роста (время обновления края террасы) описывается выражением

$$\tau = \frac{B\tau_m}{w}. \quad (3)$$

Таким образом, время обновления края террасы τ является функцией τ_m и угла разориентации поверхности подложки и не зависит от плотности и характера распределения изломов вдоль ступеней. Данное заключение позволило предположить, что процессы на краях террас могут быть ответственны за влияние α на долю фосфора x .

Принято во внимание, что при переходе с террасы на террасу происходит сбивка трансляционной симметрии ПС. Это приводит к тому, что свободная энергия краевых элементарных ячеек ПС отличается от свободной энергии ячеек, удаленных от края террасы, что обуславливает различие значений энергии активации переходов $MV \rightarrow DV$ и процессов перехода димеров в молекулярное состояние на краю террасы и ее поверхности. В изломе происходит не просто сбивка трансляционной симметрии. В нем локально меняется структура слоев атомов нижней террасы. Это создает условия для более эффективного взаимодействия атомов и молекул физсорбированного слоя с центрами хемосорбции по сравнению с краем и поверхностью террас. Здесь и далее под краем террасы понимается полоса поверхности, ориентированная вдоль ступени, на которой сказывается влияние краевых эффектов. Принято, что ширина края террасы равна ширине излома B . Обменные процессы на поверхности и краях террас, реализующиеся в результате перехода DV из ПС в молекулярное состояние и хемосорбции молекул на образующихся вакансиях, меняют состав ПС, сформировавшийся в области роста. Это оказывает влияние на итоговое значение x .

На основании изложенных выше положений формирование состава твердого раствора в анионной подрешетке можно описать следующей последовательностью событий.

I. В момент времени t_s в области роста формируется бездефектная ПС нового участка террасы. Состав ПС определяется параметрами роста и константами процессов хемосорбции молекул элементов пятой группы в областях роста.

II. С момента образования ПС начинается изменение ее состава в результате обменных адсорбционно-десорбционных процессов в условиях влияния края террасы. Это изменение длится до прихода очередной области роста в момент времени t_e . После прохождения области роста

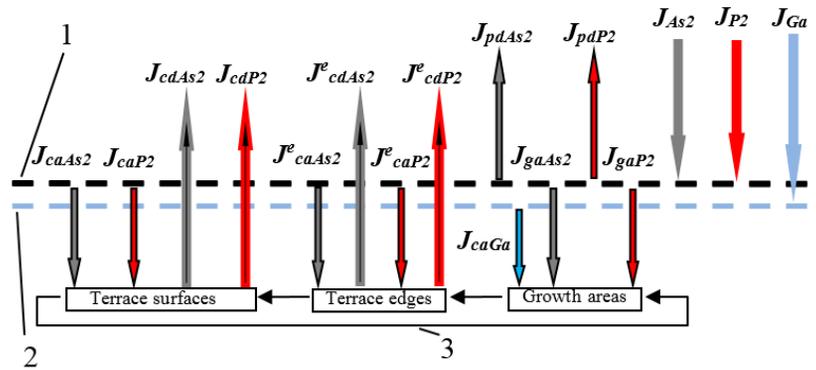


Рис. 2. Схема процессов массопереноса на поверхности роста: 1 — слой физосорбированных молекул As_2 и P_2 ; 2 — слой физосорбированных атомов Ga; 3 — последовательность изменения состава ПС

рассматриваемый участок изолируется от влияния края террасы и становится частью ее поверхности. Изменение ПС в результате обменных адсорбционно-десорбционных процессов на поверхности террасы длится с момента t_e и до момента t_f прихода области роста террасы, лежащей выше. В каждый момент времени на краях террас имеется повторяющийся от излома к излому градиент состава ПС, а на поверхности террас — от их края до основания террасы, лежащей выше (см. рис. 1). В процессе изменения состава в ПС также накапливаются вакансионные дефекты.

III. В момент времени t_f в области роста происходит заполнение пустых анионных позиций, обусловленных строением ПС (напомним, что степень покрытия димерами $\theta < 1$), а также образовавшихся вакансионных дефектов. Этим процессам сопутствует процесс заполнения катионных позиций атомами галлия. Именно формирование катионного слоя в области роста фиксирует состав твердого раствора в подрешетке пятой группы. За этапом III неразрывно следует этап I — на катионном подслое формируется ПС очередного участка поверхности террасы, лежащей выше. Схема процессов массопереноса на поверхности роста представлена на рис. 2.

В табл. 1 приведены наименования процессов, обозначенных на рис. 2 стрелками, и соответствующие им формулы. Верхний индекс «e» в символах процессов означает, что процессы протекают на краях террас (terrace edge).

В табл. 1 используются следующие обозначения: n_{As_2} и n_{P_2} — концентрации молекул мышьяка и фосфора в физосорбированном слое; n_{cAs} и n_{cP} — концентрации димеров мышьяка и фосфора в составе ПС на поверхности террас; n_{cAs}^e и n_{cP}^e — кон-

центрации димеров мышьяка и фосфора в составе ПС на краях террас; ν — концентрация центров хемосорбции, обусловленных переходами $DV \rightarrow MV$; ν_g — концентрация центров хемосорбции, обусловленных поступлением на поверхность атомов Ga; n_0 — концентрация димеров при $\theta = 1$; A — параметр с размерностью s^{-1} ; E — энергия активации процесса; R — универсальная газовая постоянная. Отметим, что в обсуждаемой модели не учтено влияние упругих напряжений в эпитаксиальных пленках на кинетику рассматриваемых процессов. В противном случае пришлось бы вводить предположения о законах, связывающих, например, параметры A и E с упругими напряжениями, что на данном этапе развития модели представляется избыточным.

В области роста процессы протекают быстро и носят завершённый характер. Их длительностью можно пренебречь. Длительность же изменения состава ПС вне областей роста определяется V_g . Теоретически в зависимости от V_g и T_s время установления стационарного состояния ПС может быть как меньше, так и больше τ_m . В последнем случае длительность этих процессов следует учитывать, так как она будет влиять на состав x . Все процессы согласуются между собой через слой физосорбированных молекул As_2 и P_2 . Пространственное разнесение процессов обуславливает неоднородность распределения концентраций молекул в физосорбированном слое.

При моделировании реальный слой физосорбированных молекул As_2 и P_2 был заменен на равномерно распределенный эквивалентный слой на следующих основаниях. Молекулы As_2 и P_2 обладают высокой латеральной мобильностью, что обусловлено малой глубиной потенциальных ям и, как след-

Таблица 1. Процессы на поверхности роста и их характеристики

№	Наименование процесса	Формула	Константа скорости процесса
1	Десорбция физосорбированных молекул P ₂	$J_{pdP_2} = n_{P_2} k_{pdP_2}$	$k_{pdP_2} = A_{pdP_2} \exp\left(\frac{-E_{pdP_2}}{RT_s}\right)$
2	Десорбция физосорбированных молекул As ₂	$J_{pdAs_2} = n_{As_2} k_{pdAs_2}$	$k_{pdAs_2} = A_{pdAs_2} \exp\left(\frac{-E_{pdAs_2}}{RT_s}\right)$
3	Переход димеров фосфора в молекулярное состояние с десорбцией в вакуум, DP→P ₂ (поверхность террасы)	$J_{cdP} = n_{cP} k_{cdP}$	$k_{cdP} = A_{cdP} \exp\left(\frac{-E_{cdP}}{RT_s}\right)$
4	Переход димеров мышьяка в молекулярное состояние с десорбцией в вакуум, DAs→As ₂ (поверхность террасы)	$J_{cdAs} = n_{cAs} k_{cdAs}$	$k_{cdAs} = A_{cdAs} \exp\left(\frac{-E_{cdAs}}{RT_s}\right)$
5	DP→P ₂ с десорбцией в вакуум (край террасы)	$J_{cdP}^e = n_{cP}^e k_{cdP}^e$	$k_{cdP}^e = A_{cdP}^e \exp\left(\frac{-E_{cdP}^e}{RT_s}\right)$
6	DAs→As ₂ с десорбцией в вакуум (край террасы)	$J_{cdAs}^e = n_{cAs}^e k_{cdAs}^e$	$k_{cdAs}^e = A_{cdAs}^e \exp\left(\frac{-E_{cdAs}^e}{RT_s}\right)$
7	Хемосорбция молекул P ₂ → DP (поверхность террасы)	$J_{caP_2} = n_{P_2} \frac{\nu}{n_0} k_{caP_2}$	$k_{caP_2} = A_{caP_2} \exp\left(\frac{-E_{caP_2}}{RT_s}\right)$
8	Хемосорбция молекул As ₂ → DAs (поверхность террасы)	$J_{caAs_2} = n_{As_2} \frac{\nu}{n_0} k_{caAs_2}$	$k_{caAs_2} = A_{caAs_2} \exp\left(\frac{-E_{caAs_2}}{RT_s}\right)$
9	P ₂ →DP (край террасы)	$J_{caP_2}^e = n_{P_2} \frac{\nu_c}{n_0} k_{caP_2}^e$	$k_{caP_2}^e = A_{caP_2}^e \exp\left(\frac{-E_{caP_2}^e}{RT_s}\right)$
10	As ₂ →DAs (край террасы)	$J_{caAs_2}^e = n_{As_2} \frac{\nu_c}{n_0} k_{caAs_2}^e$	$k_{caAs_2}^e = A_{caAs_2}^e \exp\left(\frac{-E_{caAs_2}^e}{RT_s}\right)$
11	Хемосорбция молекул P ₂ в области роста	$J_{gaP_2} = n_{P_2} \frac{\nu_g}{n_0} k_{gaP_2}$	$k_{gaP_2} = A_{gaP_2} \exp\left(\frac{-E_{gaP_2}}{RT_s}\right)$
12	Хемосорбция молекул As ₂ в области роста	$J_{gaAs_2} = n_{As_2} \frac{\nu_g}{n_0} k_{gaAs_2}$	$k_{gaAs_2} = A_{gaAs_2} \exp\left(\frac{-E_{gaAs_2}}{RT_s}\right)$

ствие, низкой энергией активации диффузии. Длины диффузии молекул достигают нескольких микрометров [24]. Все это обуславливает сглаживание возможных флуктуаций значений концентраций молекул As₂ и P₂ на поверхности.

Модель реализована с использованием имитационного подхода. Имитировались процессы массопереноса с участием молекул As₂, P₂, а также димеров DAs и DP с учетом локализации этих процессов и во взаимосвязи с состоянием поверхности, а также с сохранением логической структуры и последователь-

ности их протекания во времени и пространстве. Алгоритм вычисления доли фосфора в твердом растворе разбит на два этапа: 1) вычисление значений концентраций n_{As₂} и n_{P₂}; 2) при известных n_{As₂} и n_{P₂} для каждого этапа формирования состава твердого раствора (I, II и III) последовательно рассчитываются значения других зависимых переменных модели, необходимые для вычисления доли фосфора. Доля x складывается в области роста как из атомов, уже входящих в состав ПС в виде димеров DV, так и из атомов молекул n_{As₂} и n_{P₂}, хемособирующихся на

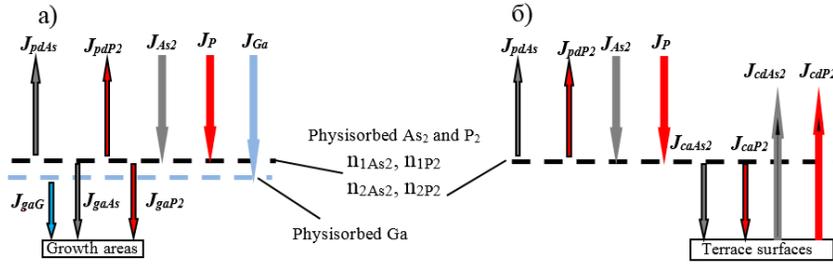


Рис. 3. Схемы процессов массопереноса для расчета n_{As_2} и n_{P_2} . а — схема S1, б — схема S2

пустых анионных позициях:

$$x = \frac{(n_0 - n_{fP} - n_{fAs})x_{a_0} + n_{fP}}{n_0}, \quad (4)$$

где x_{a_0} — доля атомов фосфора, встраивающихся в анионные позиции в области роста; n_{fAs} и n_{fP} — концентрации димеров мышьяка и фосфора, оставшихся в составе ПС к моменту прихода области роста террасы, расположенной выше. Разность $n_0 - n_{fP} - n_{fAs}$ дает суммарную концентрацию вакансионных дефектов в ПС и свободных анионных позиций, обусловленных строением ПС. И вакансионные дефекты, и структурно-обусловленные пустые анионные позиции заполняются на этапе III атомами As и P в пропорциях, обусловленных соответствующими константами хемосорбции и концентрациями n_{As_2} и n_{P_2} . Доля фосфора в ПС, которая формируется на этапе I, также равна x_{a_0} . Значения n_{fAs} и n_{fP} находятся из решения систем уравнений (5) и (6):

$$\begin{aligned} \frac{\theta n_0 - n_{cP}^e - n_{cAs}^e}{n_0} n_{P_2} k_{caP}^e \partial t - n_{cP}^e k_{cdP}^e \partial t &= \\ = \partial n_{cP}^e, \\ \frac{\theta n_0 - n_{cAs}^e - n_{cAs}^e}{n_0} n_{As_2} k_{caAs}^e \partial t - n_{cAs}^e k_{cdAs}^e \partial t &= \\ = \partial n_{cAs}^e, \end{aligned} \quad (5)$$

где n_{cP}^e и n_{cAs}^e — концентрации димеров мышьяка и фосфора на сформированном участке поверхности в текущий момент времени из интервала от t_s до t_e . Значение n_{cAs}^e меняется от $n_{sAs} = n_0 \theta (1 - x_{a_0})$ и до n_{fAs}^e , а n_{cP}^e — от $n_{sP} = n_0 \theta x_{a_0}$ и до n_{fP}^e . Значения n_{fAs}^e и n_{fP}^e служат начальными условиями для системы

$$\begin{aligned} \frac{\theta n_0 - n_{cP} - n_{cAs}}{n_0} n_{P_2} k_{caP_2} \partial t - n_{cP} k_{cdP} \partial t &= \\ = \partial n_{cP}, \\ \frac{\theta n_0 - n_{cP} - n_{cAs}}{n_0} n_{As_2} k_{caAs_2} \partial t - n_{cAs} k_{cdAs} \partial t &= \\ = \partial n_{cAs}, \end{aligned} \quad (6)$$

где n_{cP} и n_{cAs} — концентрации димеров мышьяка и фосфора на сформированном участке поверхности в текущий момент времени из интервала от t_e до t_f . При этом n_{cAs} меняется от n_{fAs}^e до n_{fAs} , а n_{cP} — от n_{fP}^e до n_{fP} .

Значения n_{As_2} и n_{P_2} находятся численным методом путем имитации установления стационарных концентраций в приближении неограниченной подвижности молекул As₂ и P₂. Учитываются все процессы массопереноса, оказывающие влияние на n_{As_2} и n_{P_2} , кроме процессов на краях террас, которые оказывают незначительное влияние на концентрацию молекул в физисорбированном состоянии. Во внимание также принимается наличие градиента состава ПС на поверхности террас.

Учтенные процессы массопереноса объединены в две группы. В первую группу включены процессы, протекающие только в областях роста — схема массопереноса S1 (рис. 3 а). Во вторую — только процессы на поверхности террас вне областей роста — схема S2 (рис. 3 б). Задача решается по частям. Сначала рассматривается действие групп процессов S1 и S2 на концентрации n_{As_2} и n_{P_2} по отдельности (приближение полной изоляции). Далее полученные частные значения концентраций n_{1As_2} и n_{1P_2} для случая S1 и n_{2As_2} и n_{2P_2} для S2 используются для оценки значений концентраций n_{As_2} и n_{P_2} в приближении квазиизолированного сосуществования схем S1 и S2 при их взаимодействии через физисорбированный слой.

Рассмотрим схему S1 в приближении полной изоляции. Формирование анионного состава поверхности (формирование доли фосфора x_{a_0}) реализуется за счет хемосорбции молекул As₂ и P₂ на местах, образованных за счет хемосорбции атомов галлия. Анионный состав поверхности и объема твердого раствора идентичны, т.е. $x_{a_0} = x$, где $x_a = n_{cP} / (n_{cAs} + n_{cP}) = n_{cP} / n_0$. С учетом перечисленных условий можно записать систему уравнений,

связывающую баланс процессов массопереноса и состав твердого раствора:

$$\begin{aligned} J_{P_2} &= J_{pdP_2} + J_{caP_2}, \\ J_{As_2} &= J_{pdAs_2} + J_{caAs_2}, \\ xJ_{Ga} &= 2J_{caP_2}, \\ (1-x)J_{Ga} &= 2J_{caAs_2}. \end{aligned} \quad (7)$$

С учетом выражений из табл. 1 (см. строки № 1, 2, 11, 12) система (7) сводится к уравнению

$$\frac{J_{As_2}/(1-x) - 0.5J_{Ga} \frac{k_{pdP_2}}{k_{pdAs_2}} \frac{k_{caAs_2}}{k_{caP_2}}}{J_{P_2}/x - 0.5J_{Ga}} = 1. \quad (8)$$

Решение уравнения (8) относительно $x = x_{a_0}$ дает долю фосфора в твердом растворе GaP_xAs_{1-x} . Зная x_{a_0} , можно вычислить значения концентраций молекул As_2 и P_2 в физосорбированном слое для приближения S1 — n_{1As_2} и n_{1P_2} :

$$\begin{aligned} n_{1P_2} &= \frac{J_{P_2} - 0.5J_{Ga}x}{k_{pdP_2}}, \\ n_{1As_2} &= \frac{J_{As_2} - 0.5J_{Ga}x}{k_{pdAs_2}}. \end{aligned} \quad (9)$$

Теперь рассмотрим схему S2 в приближении полной изоляции. При прохождении области роста на поверхности террасы формируется реконструированный слой мышьяка и фосфора. Состав этого слоя в дальнейшем меняется в результате переходов $DV \rightarrow MV$ и $MV \rightarrow DV$ до момента прихода следующей области роста террасы, лежащей выше. Общее время изменения состава ПС равно времени роста одного монослоя. Локальное изменение состава можно представить как последовательность смены фаз состояния ПС. Будем считать, что на поверхности одновременно присутствует C фаз состояния реконструированного слоя. Каждая фаза вносит свой вклад в формирование концентрации молекул As_2 и P_2 в физосорбированном состоянии. Задача состоит в определении и усреднении этих вкладов. Состояние каждой i -й фазы незначительно отличается от $(i \pm 1)$ -й фазы. Фазы от $i = 1$ до $i = C$ перекрывают весь диапазон изменений состояния ПС от момента t_0 образования исходного состава в области роста до момента времени $t = t_0 + \tau_m$. Доля каждой фазы в составе поверхности равна C^{-1} . Причем области i изолированы друг от друга. В таком приближении значения концентраций молекул As_2 и P_2 для каж-

дой i -й области, а также n_{cAs} и n_{cP} можно найти из решения системы уравнений

$$\begin{aligned} J_{P_2} \partial t - n_{2P_2i} k_{pdP_2} \partial t - \\ - \frac{\theta n_0 - n_{cP_i} - n_{cAs_i}}{n_0} n_{2P_2i} k_{caP_2} \partial t = \\ = \partial n_{2P_2i}, \\ J_{As_2} \partial t - n_{2As_2i} k_{pdAs_2} \partial t - \\ - \frac{\theta n_0 - n_{cP_i} - n_{cAs_i}}{n_0} n_{2As_2i} k_{caAs_2} \partial t = \\ = \partial n_{2As_2i}, \\ - n_{cP_i} k_{cdP} \partial t + \\ + \frac{\theta n_0 - n_{cP_i} - n_{cAs_i}}{n_0} n_{2P_2i} k_{caP_2} \partial t = \\ = \partial n_{cP_i}, \\ - n_{cAs_i} k_{cdAs} \partial t + \\ + \frac{\theta n_0 - n_{cP_i} - n_{cAs_i}}{n_0} n_{2As_2i} k_{caAs_2} \partial t = \\ = \partial n_{cAs_i}. \end{aligned} \quad (10)$$

Решение системы (10) находилось численными методами. Начальные значения концентраций молекул As_2 и P_2 в физосорбированном состоянии, n_{2As_2} и n_{2P_2} , и начальные значения концентраций n_{cP} и n_{cAs} рассчитываются по схеме S1. Решение системы для i -й фазы ищется для отрезка времени, равного $\tau_m C^{-1}$.

Усредненные значения концентраций молекул мышьяка и фосфора в физосорбированном слое рассчитываются как среднее арифметическое:

$$\begin{aligned} n_{2P_2} &= \sum_{i=1}^C \frac{n_{2P_2i}}{C}, \\ n_{2As_2} &= \sum_{i=1}^C \frac{n_{2As_2i}}{C}. \end{aligned} \quad (11)$$

Значения концентраций n_{As_2} и n_{P_2} в условиях взаимодействия квазиизолированных режимов S1 и S2 через слой физосорбированных молекул As_2 и P_2 вычисляются следующим образом. Составляются частные эквивалентные балансовые системы уравнений для S1 и S2, а также эквивалентная система уравнений для совместной реализации режимов S1 и S2.

Система уравнений для схемы S1:

$$\begin{aligned} J_{As_2} &= n_{1As_2} k_{pdAs_2} + n_{1As_2} K_{gaAs_2}, \\ J_{P_2} &= n_{1P_2} k_{pdP_2} + n_{1P_2} K_{gaP_2}, \end{aligned} \quad (12)$$

где K_{gaAs_2} и K_{gaP_2} — эквивалентные константы хемосорбции в областях роста; n_{1As_2} и n_{1P_2} — усред-

ненные концентрации молекул мышьяка и фосфора, найденные по схеме S1.

Система уравнений для схемы S2:

$$\begin{aligned} J_{As_2} &= n_{2As_2} k_{pdAs_2} + n_{2As_2} K_{caAs_2}, \\ J_{P_2} &= n_{2P_2} k_{pdP_2} + n_{2P_2} K_{caP_2}, \end{aligned} \quad (13)$$

где K_{caAs_2} и K_{caP_2} — эквивалентные константы хемосорбции на поверхности террас; n_{2As_2} и n_{2P_2} — усредненные концентрации молекул мышьяка и фосфора, найденные в приближении S2. Совместная реализация режимов S1 и S2 приводит к системе уравнений

$$\begin{aligned} J_{As_2} &= n_{As_2} k_{pdAs_2} + n_{As_2} K_{caAs_2} + n_{As_2} K_{gaAs_2}, \\ J_{P_2} &= n_{P_2} k_{pdP_2} + n_{P_2} K_{caP_2} + n_{P_2} K_{gaP_2}. \end{aligned} \quad (14)$$

Системы уравнений (12) и (13) позволяют найти выражения для K_{gaAs_2} , K_{gaP_2} , K_{caAs_2} и K_{caP_2} , которые после подстановки в систему (14) дадут решение для n_{As_2} и n_{P_2} :

$$\begin{aligned} n_{As_2} &= \\ &= \frac{J_{As_2} n_{1As_2} n_{2As_2}}{J_{As_2} n_{1As_2} + J_{As_2} n_{2As_2} - k_{pdAs_2} n_{1As_2} n_{2As_2}}, \\ n_{P_2} &= \\ &= \frac{J_{P_2} n_{1P_2} n_{2P_2}}{J_{P_2} n_{1P_2} + J_{P_2} n_{2P_2} - k_{pdP_2} n_{1P_2} n_{2P_2}}. \end{aligned} \quad (15)$$

4. ЧИСЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ МОДЕЛИ

4.1. Критерии оценки достоверности моделей

Количественным критерием оценки достоверности модели при описании температурной зависимости доли фосфора x являлась величина δ_T :

$$\delta_T = \frac{1}{h} \sum_{j=1}^h \left| \frac{x_{cj} - x_{ej}}{x_{ej}} \right|, \quad (16)$$

где h — число образцов в соответствующей группе. Оценка проводилась по выборкам данных с фиксированным значением $T_s = 400, 410, 500, 550, 580, 600$ °C и скоростью роста приблизительно 1 МС/с. Количественным критерием оценки достоверности модели при описании зависимости доли фосфора x от скорости роста выбрано значение δ_V :

$$\delta_V = \frac{1}{k} \sum_{j=1}^k \left| \frac{x_{cj} - x_{ej}}{x_{ej}} \right|, \quad (17)$$

где k — число образцов в группе. Рассматривались группы с $V_g = 0.25, 0.49, 0.98, 1.01, 1.4, 2, 2.2$ МС/с при температуре роста $T_s = 500 - 510$ °C.

Количественным критерием оценки достоверности модели при описании зависимости доли фосфора x от угла отклонения подложки было значение δ_α :

$$\delta_\alpha = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \left| \frac{x_{cj} - x_{ej}}{x_{ej}} \right|, \quad (18)$$

где m — число образцов в группе.

4.2. Ошибки определения J_{As_2} и J_{P_2}

Даже в случае полной достоверности математической модели значения x_c будут иметь расхождение с x_e . Это обусловлено рядом причин, в том числе наличием погрешностей определения значений плотности молекулярных потоков и T_s . Влиянием погрешности определения J_{Ga} можно пренебречь, так как методика измерения скорости роста и точность поддержания плотностей потоков дают погрешность не более 1%. Методика определения плотности потока молекул As_2 и P_2 менее точная. Существует также нестабильность источников молекул мышьяка и фосфора. В этой связи проведена оценка возможного отклонения x_c от x_e из-за неточностей определения J_{As_2} , J_{P_2} и T_s . С этой целью вычислялись модельные значения долей фосфора x_{c0} , x_{c1} и x_{c2} при номинальных значениях плотностей J_{0As_2} и J_{0P_2} и диагонально смещенных значениях $J_{maxAs_2} = J_{0As_2}(1+0.055)$ и $J_{minP_2} = J_{0P_2}(1-0.055)$, а также $J_{minAs_2} = J_{0As_2}(1-0.055)$ и $J_{maxP_2} = J_{0P_2}(1+0.055)$ соответственно. При вычислении x_{c0} температура подложки принималась равной T_{s0} . При вычислении x_{c1} и x_{c2} к T_{s0} прибавлялся или вычитался модуль абсолютной погрешности измерения T_s ($\pm 2.5^\circ$) таким образом, чтобы разности $x_{c1} - x_{c0}$ и $x_{c2} - x_{c0}$ имели наибольшее абсолютное значение. Далее вычислялись величины

$$\delta_{c1} = \frac{1}{l} \sum_{j=1}^l \left| \frac{x_{c1j} - x_{c0j}}{x_{c0j}} \right|, \quad (19)$$

$$\delta_{c2} = \frac{1}{l} \sum_{j=1}^l \left| \frac{x_{c2j} - x_{c0j}}{x_{c0j}} \right|, \quad (20)$$

где l — количество пар значений J_{0As_2} и J_{0P_2} . Для J_{0As_2} , J_{0P_2} и T_{s0} использовались значения из массива экспериментальных данных. Наибольшее значение δ_{max} из пары δ_{c1} и δ_{c2} выбиралось как наибольшее возможное относительное отклонение x_c от x_e .

4.3. Кинетические параметры модели

Имеющиеся в литературных источниках данные позволяют провести лишь приблизительную оценку кинетических параметров моделей. Так, в работе [25] приводятся значения энергии активации десорбции молекул As_4 и P_4 из адсорбционного слоя. В случае As_4 энергия активации десорбции составляет 46.30 кДж/моль, а в случае P_4 — 30.80 кДж/моль. Надежные экспериментальные данные по энергии связи молекул As_2 и P_2 с поверхностью $A^{III}B^V(001)$ в физосорбированном состоянии отсутствуют. В качестве исходного значения энергии активации десорбции молекул As_2 и P_2 из физосорбированного состояния приняты значения, полученные в [25] для As_4 и P_4 . Начальные значения энергии активации перехода димеров мышьяка и фосфора в молекулярное состояние были приняты равными 267 кДж/моль [26]. Различия в энергиях активации для переходов $DA_s \rightarrow As_2$ и $DP \rightarrow P_2$ были определены в процессе подбора значений параметров модели. Энергия активации хемосорбции молекул оценивались в долях от энергии активации перехода в молекулярное состояние. Долевой коэффициент варьировался от 0.10 до 0.50. Множители A подбирались из диапазона $10^{12} - 10^{14} \text{ c}^{-1}$. Принято, что процессы хемосорбции в областях роста носят безактивационный характер. Такой подход оправдан, так как, например, процесс МЛЭ GaAs реализуется при 200°C и ниже. Константы скорости хемосорбции для областей роста одинаковы для молекул As_2 и P_2 и во всех случаях равны $6.0 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$.

4.4. Результаты вычислений

На рис. 4 представлены результаты расчета доли фосфора в зависимости от α с использованием обсуждаемой модели в сравнении с экспериментальными данными. Модель удовлетворительно отслеживает тенденцию изменения x с ростом α . В табл. 2 приведены данные по средним арифметическим значениям модулей относительных отклонений x_c от x_e для температурной, скоростной и угловой зависимостей. Предельные отклонения δ_{max} составляют примерно 0.105.

Модель позволяет получить согласованные по температуре и скорости роста значения относительных отклонений меньше δ_{max} для всего массива экспериментальных данных из работы [15], а также для вновь полученных данных по влиянию α . В табл. 3 приведены найденные значения кинетических параметров модели.

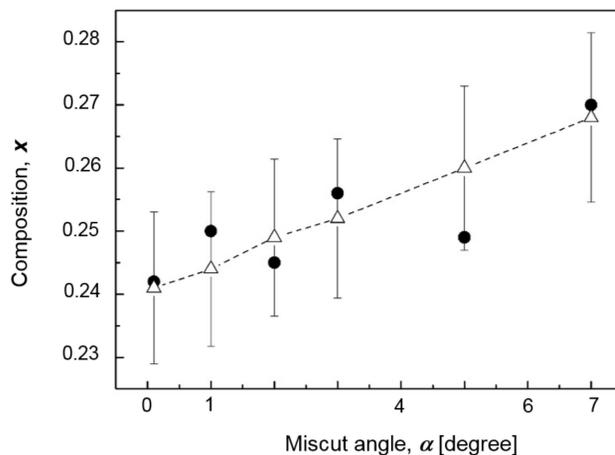


Рис. 4. Зависимости доли фосфора x в твердом растворе GaP_xAs_{1-x} от угла α отклонения подложки от грани (001). Черные кружки — экспериментальные данные; белые треугольнички — расчетные значения. Точки, соответствующие модельным значениям x , соединены линиями с целью облегчения восприятия графической информации

Таблица 2. Средние арифметические значения модулей относительных отклонений x_c от x_e

Зависимость от T_s		Зависимость от V_g		Зависимость от α	
$T_s, ^\circ\text{C}$	δ_T	$V_g, \text{MC/c}$	δ_V	α	δ_α
400	0.039	0.25	0.023	0.1°	0.013
410	0.06	0.50	0.069	1°	0.029
450	0.061	0.98	0.063	2°	0.01
500	0.058	1.01	0.038	3°	0.018
550	0.014	1.38	0.015	5°	0.039
580	0.054	1.98	0.024	7.5°	0.014
600	0.039	2.20	0.085	7.5°	0.014

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Прежде чем приступить к обсуждению результатов, напомним, что при построении модели в рассмотрение взяты нестационарные обменные процессы, протекающие на поверхностях и краях террас. Обменные процессы изменяют анионный состав поверхности, сформированный в областях роста, локализованных в изломах ступеней. Длительность изменения анионного состава на поверхности террас определяется временем формирования одного монослоя, а на краях террас — частотой их обновления. Время формирования одного монослоя однозначно задается плотностью потока атомов галлия, а частота обновления краев террас зависит как от J_{Ga} , так и от величины α . При этом темп реализации

элементарных процессов контролируется температурой подложки. Согласно модели, именно соотношением вкладов перечисленных факторов определяются особенности зависимости x от условий роста. Данные, представленные в табл. 2, позволяют заключить, что модель удовлетворительно описывает зависимость x от J_{Ga} , J_{As_2} , J_{P_2} , T_s , V_g и α .

Учесть влияние α на процесс формирования анионного состава твердого раствора позволило введение в рассмотрение нестационарных обменных процессов на краях террас вне областей роста. Механизм влияния α заключается в следующем. С увеличением α возрастает плотность ступеней, что обуславливает увеличение периода обновления края террасы (см. рис. 1). Возрастает и длительность изменения состава ПС на краю террасы за счет обменных процессов $DV \rightarrow MV$ и $MV \rightarrow DV$, сдвигающих состав в сторону большей доли фосфора. Отметим, что разброс экспериментальных данных на рис. 4 может быть обусловлен отклонением азимута разориентации поверхности подложки от направления $[110]$. На идеальной поверхности это приводит к появлению на ней ступеней, ориентированных как вдоль $[110]$, так и вдоль $\bar{1}\bar{1}0$. По данным работы [27] эффективность встраивания атомов Ga в ступень с ориентацией $[110]$ отличается от эффективности встраивания в ступень с ориентацией $\bar{1}\bar{1}0$. Аналогичный эффект, вероятно, наблюдается и в случае молекул мышьяка и фосфора, которые могут по-разному реагировать на изменение ориентации края террасы, что является предметом отдельного исследования.

Еще одним проявлением наличия нестационарных процессов при МЛЭ GaP_xAs_{1-x} на вицинальной поверхности является зависимость x от V_g как самостоятельного фактора [15]. Сложность выявления экспериментальным путем данного эффекта обусловлена тем, что с изменением плотности потока атомов галлия при прочих равных условиях меняется как общее значение отношения V/III в потоках, так и его парциальные составляющие. Изменение этих отношений вызывает сдвиг состава растущей пленки, который не обусловлен изменением скорости роста [15]. Так, согласно данным [15], при прочих равных условиях повышение как интегрального отношения $(J_{As_2} + J_{P_2})/J_{Ga}$, так и парциальных отношений J_{As_2}/J_{Ga} и J_{P_2}/J_{Ga} ведет к снижению эффективности встраивания фосфора относительно эффективности встраивания мышьяка. На рис. 5 черными кружками обозначены экспериментальные данные из [15], а белыми треугольниками — соответствующие им значения, рассчитанные с по-

мощью обсуждаемой модели. Пары данных эксперимент/модель имеют нумерацию от 1 до 6. В представленном ряду данных от образца к образцу скорость роста дискретно меняется от 0.25 МС/с для 1 до 2.18 МС/с для 6, а соотношение $J_{P_2}/(J_{As_2} + J_{P_2})$ колеблется в пределах от 0.62 до 0.69. При этом соотношение $(J_{As_2} + J_{P_2})/J_{Ga}$ принимает следующие значения: 20.63 для 1; 8.99 для 2; 5.08 для 3; 3.25 для 4; 2.29 для 5; 2.52 для 6.

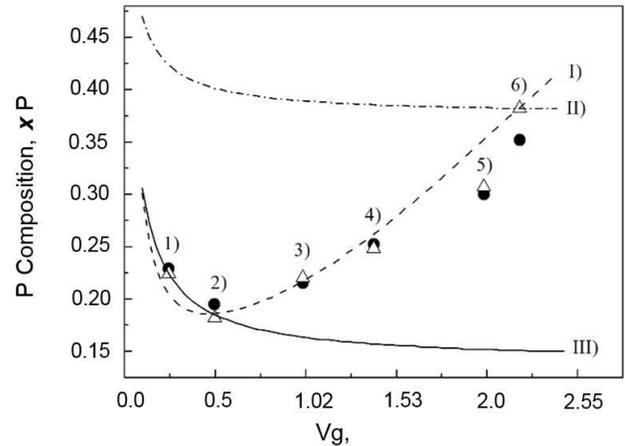


Рис. 5. Зависимости доли фосфора x в твердом растворе GaP_xAs_{1-x} от скорости роста при $T_s = 500^\circ C$ для различных значений соотношений $(J_{As_2} + J_{P_2})/J_{Ga}$ и $J_{P_2}/(J_{As_2} + J_{P_2})$, приведенных в тексте

Линией I представлена модельная зависимость доли фосфора от скорости роста при постоянных значениях J_{As_2} , J_{P_2} и $J_{P_2}/(J_{As_2} + J_{P_2}) = 0.688$. Для данной зависимости с увеличением скорости роста от 0.24 МС/с до 2.35 МС/с секунду соотношение $(J_{As_2} + J_{P_2})/J_{Ga}$ меняется от 22.49 до 2.25. Снижение доли фосфора со снижением скорости роста до $V_g \simeq 0.5$ МС/с обусловлено превалированием влияния изменения соотношения $(J_{As_2} + J_{P_2})/J_{Ga}$. Далее доминировать начинает влияние скорости роста. Наиболее явно влияние V_g на формирование состава твердого раствора проявляется при выполнении условий $(J_{As_2} + J_{P_2})/J_{Ga} = \text{const}$, $J_{P_2}/(J_{As_2} + J_{P_2}) = \text{const}$ и $T_s = \text{const}$. При выполнении указанных требований основной вклад в формирование состава в области малых скоростей роста вносит длительность обменных процессов $DV \rightarrow MV$ и $MV \rightarrow DV$ как на поверхности, так и на краях террас вне областей роста. Чем меньше V_g , тем больше τm и тем дольше идет изменение состава ПС. Модельные зависимости для данных условий представлены линиями II и III на рис. 5. Зависимость II построена для соотношений

$J_{P_2}/(J_{As_2} + J_{P_2}) = 0.69$ и $(J_{As_2} + J_{P_2})/J_{Ga} = 2.52$, а III — для $J_{P_2}/(J_{As_2} + J_{P_2}) = 0.681$ и $(J_{As_2} + J_{P_2})/J_{Ga} = 20.63$. Сдвиг состава в область больших значений x с уменьшением V_g (линии II и III на рис. 5) обусловлен тем, что константа скорости процесса $DA_s \rightarrow As_2$ значительно больше константы скорости процесса $DP \rightarrow P_2$ как на поверхности, так и на краях террас.

Модель описывает поведение x в зависимости от T_s во всем исследованном диапазоне температуры от 400 до 600 °C, причем кривая изменения доли фосфора имеет сложный вид [15]. На рис. 6 кружками представлены экспериментальные данные из [15], а треугольниками — расчетные значения, полученные с помощью обсуждаемой модели для таких же условий роста. Образцы, соответствующие парам данных эксперимент/модель 1–7, выращены при следующих значениях T_s : 1 — 400 °C; 2 — 450 °C; 3 — 500 °C; 4 — 550 °C; 5 — 580 °C; 6 и 7 — 600 °C. Соотношения молекулярных потоков $(J_{As_2} + J_{P_2})/J_{Ga}$ и $J_{P_2}/(J_{As_2} + J_{P_2})$ при выращивании образцов имели соответственно следующие значения: 1 — 6.04 и 0.73; 2 — 5.95 и 0.71; 3 — 5.08 и 0.69; 4 — 5.88 и 0.67; 5 — 4.29 и 0.57; 6 — 3.99 и 0.58; 7 — 5.16 и 0.7. Линиями на рис. 6 обозначены модельные зависимости доли фосфора от температуры подложки. Линия I построена для значений $(J_{As_2} + J_{P_2})/J_{Ga}$ и $J_{P_2}/(J_{As_2} + J_{P_2})$, соответствующих условиям роста образца 7, а II — 5. Изменение соотношения потоков $(J_{As_2} + J_{P_2})/J_{Ga}$ и $J_{P_2}/(J_{As_2} + J_{P_2})$ приводит к смещению модельной зависимости по координатным осям без существенного изменения ее вида.

Наблюдаемая форма кривых объясняется экспоненциальной зависимостью констант скорости процессов массопереноса, протекающих на поверхности и краях террас, от T_s . Определенный вклад вносит и нестационарность этих процессов. Чем выше T_s , тем выше темп процессов. В диапазоне относительно низких значений T_s вклад обменных процессов $DV \rightarrow MV$ и $MV \rightarrow DV$ на поверхности и краях террас в формирование состава твердого раствора с ростом T_s будет меняться незначительно. С дальнейшим повышением T_s эффективность обменных процессов будет возрастать. Энергия активации перехода $DA_s \rightarrow As_2$ ниже энергии активации перехода $DP \rightarrow P_2$. Этим объясняется повышение доли фосфора с ростом температуры. С ростом T_s разница между константами скорости десорбции димеров фосфора и мышьяка начинает уменьшаться (в силу экспоненциальной природы констант). Поэтому в области высоких температур происходит снижение влияния температуры на состав твердого раствора,

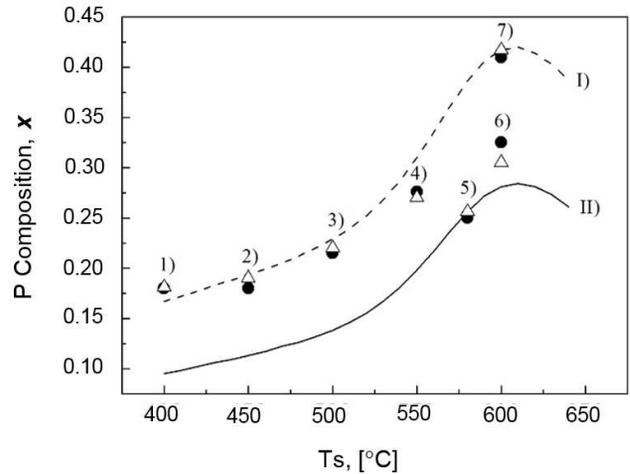


Рис. 6. Зависимости доли x фосфора в твердом растворе GaP_xAs_{1-x} от температуры подложки T_s при скорости роста 1 МС/с. Черными кружками представлены экспериментальные данные из [15], а белыми треугольниками — расчетные значения. Сплошными линиями обозначены расчетные зависимости доли фосфора от T_s . Зависимости различаются значениями $(J_{As_2} + J_{P_2})/J_{Ga}$ и $J_{P_2}/(J_{As_2} + J_{P_2})$, см. текст

что и наблюдалось в работе [15].

Из данных табл. 3 следует, что вне областей роста энергии активации переходов $As_2 \rightarrow DA_s$ и $P_2 \rightarrow DP$, меняясь в зависимости от места локализации, остаются равными друг другу. На поверхности террас энергии активации выше, а на краях террас — ниже. Энергии активации переходов $MV \rightarrow DV$ в модели относительно невелики. В рамках рассмотренных модельных подходов такой уровень энергий активации вполне оправдан. Изменение их значений в сторону заметного увеличения делает невозможным согласование x_c с x_e при 500 °C и выше. Равенство энергий активации переходов $As_2 \rightarrow DA_s$ и $P_2 \rightarrow DP$ обусловлено следующим. Основным источником энергии для преодоления порогов активации диффузии, десорбции и хемосорбции молекул As_2 и P_2 является тепловое колебание решетки. Переход $MV \rightarrow DV$ реализуется, если атомы галлия, входящие в состав вакансионного комплекса, находятся в активированном состоянии. Уровень энергии, необходимый для их активации, может превышать уровень энергии активации десорбции молекул из физисорбированного состояния, что наблюдается в случае фосфора. Но десорбция при этом не реализуется, так как значительная часть энергии локализуется на атомах галлия, химически связанных с поверхностью, а время, необходимое для взаимодействия молекулы и возбужденных атомов галлия, ма-

Таблица 3. Значения параметров констант скорости процессов

Процесс	Константа скорости процесса		Значение параметра	
	E	A	$E, \text{кДж/моль}$	$A, \text{с}^{-2}/10^{12}$
Десорбция молекул из физосорбированного состояния	E_{pdAs_2}	A_{pdAs_2}	43.94	6.37
	E_{pdP_2}	A_{pdP_2}	26.59	6.62
Хемосорбция молекул пятой группы, $MV \rightarrow DV$ (поверхность)	E_{caAs_2}	A_{caAs_2}	34.24	0.20
	E_{caP_2}	A_{caP_2}	34.24	1.27
Хемосорбция молекул пятой группы, $MV \rightarrow DV$ (края террас)	E_{ecaAs_2}	A_{ecaAs_2}	31.33	5.75
	E_{ecaP_2}	A_{ecaP_2}	31.33	6.37
Переход димеров пятой группы в молекулярное состояние, $DV \rightarrow MV$ (поверхность)	E_{cdAs}	A_{cdAs}	206.10	6.37
	E_{cdP}	A_{cdP}	223.10	5.47
Переход димеров пятой группы в молекулярное состояние, $DV \rightarrow MV$ (края террас)	E_{ecdAs}	A_{ecdAs}	195.80	6.37
	E_{ecdP}	A_{ecdP}	212.00	6.37
Хемосорбция в области роста	E_{gaAs_2}	A_{gaAs_2}	0	6.00
	E_{gaP_2}	A_{gaP_2}	0	6.00

ло. В принятом приближении энергия активации вакансии не зависит от того, какая молекула в данный момент находится над вакансией. Вероятность вступить в реакцию с активированной вакансией у молекул меньше единицы и для разных молекул может быть разной. Это находит свое отражение в некотором различии значений A в константах переходов $As_2 \rightarrow DAs$ и $P_2 \rightarrow DP$.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена кинетическая модель формирования состава в анионной подрешетки твердого раствора GaP_xAs_{1-x} при МЛЭ на вицинальной поверхности (001) с использованием потоков молекул As_2 и P_2 . Она отличается от модели из работы [15] учетом нестационарных обменных процессов, протекающих на краях террас. В основу модели положен двумерно-слоевой механизм роста, при котором террасы, имеющие реконструированную поверхность, последовательно достраиваются в областях роста, локализованных в изломах ступеней. В областях роста в узлы анионной подрешетки кристалла встраиваются как атомы элементов пятой группы, входящие в виде димеров в состав поверхностной сверхструктуры террас, так и атомы, поступающие в область роста в виде молекул As_2 и P_2 из физосорбированного состояния. Состав поверхностной сверхструктуры зависит от времени формирования одного монослоя и частоты обновления краев террас.

Время роста одного монослоя является функцией скорости роста. Частота обновления краев террас зависит как от скорости роста, так и от плотности ступеней (величины угла разориентации подложки).

Рассмотрены элементарные процессы массопереноса в областях роста на поверхности террас, а также на их краях. Путем сравнения расчетных значений x доли фосфора с экспериментальными данными определены кинетические константы модели. Влияние скорости роста на x обусловлено процессами переходов димеров элементов пятой группы из ПС в молекулярное состояние и хемосорбцией молекул As_2 и P_2 на образующихся вакансиях на краях и поверхности террас вне областей роста. С уменьшением скорости роста состав твердого раствора смещается в сторону большей доли фосфора. Зависимость состава твердого раствора от угла разориентации подложки α связана с процессами переходов димеров элементов пятой группы из ПС в молекулярное состояние и хемосорбцией молекул As_2 и P_2 на образующихся вакансиях на краях террас вне областей роста. Доля фосфора растет с увеличением α .

Модель позволяет проводить априори оценку состава твердого раствора в зависимости от условий роста, а также осуществлять подбор величин молекулярных потоков элементов пятой группы, обеспечивающих получение требуемого состава твердого раствора при оптимальных значениях температуры, скорости роста, а также сверхструктурного состоя-

ния и угла разориентации поверхности подложки. Модель содержит ряд приближений и предположений. В ней в явном виде не учтены факторы, которые могут иметь место в реальных условиях, например, хемосорбция (десорбция) димеров мышьяка и фосфора во внеструктурное положение, а также их диффузия в этом состоянии.

Возможность локализации молекул в физисорбированном состоянии при переходе $DV \rightarrow MV$ не обсуждалась. Исключены из рассмотрения межслоевая диффузия и роль ступеней в этом процессе. Также отсутствует учет влияния фактора упругих напряжений. Тем не менее модель в достаточно широком диапазоне условий роста непротиворечиво описывает сложное поведение доли фосфора в твердом растворе в зависимости от J_{Ga} , J_{As_2} , J_{P_2} , T_s , V_g и α . Это свидетельствует о правомерности включения в рассмотрение процесса формирования состава твердых растворов $A^{III}B^V$ замещения по пятой группе нестационарных процессов на поверхности роста.

Финансирование Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования (грант №075-15-2020-797 (13.1902.21.0024)).

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Martini, A. A. Quivy, A. Tabata, and J. R. Leite, *Vac. Sci. Technol. B* **18**, 1991 (2000), doi: 10.1116/1.1303851.
2. R. K. Tsui, J. A. Curless, G. D. Kramer, and M. S. Peffley, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 2570 (1985), doi:10.1063/1.335884.
3. Ю. Б. Болховитянов, О. П. Пчеляков, *УФН* **178**, 459 (2008), doi: 10.3367/UFNr.0178.200805b.0459.
4. K. Mochizuki and T. Nishinaga, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 1585 (1988), doi:10.1143/JJAP.27.1585.
5. J. R. Arthur, *Surf. Sci.* **43**, 449 (1974), doi: 10.1116/1.1317818.
6. C. T. Foxon and B. A. Joyce, *Surf. Sci.* **64**, 293 (1977), doi:10.1016/0039-6028(77)90273-4.
7. K. Ploog, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **11**, 171 (1981), doi:10.1146/annurev.ms.11.080181.001131.
8. J. M. Van Hove, P. J. Cohen, and J. Vac. Sci. Technol. **20**, 726 (1982), doi: 10.1063/1.96017.
9. C. E. C. Wood, C. R. Stanley, G. W. Wicks, and M. B. Esi, *J. Appl. Phys.* **54**, 1868 (1983), doi: 10.1063/1.332239.
10. Y. H. Wang, W. C. Liu, C. Y. Chang, and S. A. Liao, *J. Vac. Sci. Technol. B* **4**(1), 30 (1986), doi: 10.1116/1.583319.
11. T. Nomura, H. Ogasawara, M. Miyao, and M. Hagino, *J. Crystal Growth* **111**, 61 (1991), doi: 10.1016/0022-0248(91)90947-4.
12. S. Yu. Karpov and M. A. Maierov, *Surf. Sci.* **393**, 108 (1997), doi: 10.1016/S0039-6028(97)00563-3.
13. E. S. Tok, J. H. Neave, F. E. Allegretti, J. Zhang, T. S. Jones, and B. A. Joyce, *Surf. Sci.* **371**, 277 (1997), doi: 10.1016/S0039-6028(96)01085-0.
14. Yu. G. Galitsyn, S. P. Moshchenko, and A. S. Suranov, *Phys. Low-Dim. Struct.* **7/8**, 81 (1998).
15. Е. А. Емельянов, М. А. Путято, Б. Р. Семягин, Д. Ф. Феклин, В. В. Преображенский, *ФТП* **49**, 163 (2015).
16. R. Heckingbottom, G. J. Davies, and K. A. Prior, *Surf. Sci.* **132**, 375 (1983), doi: 10.1016/0039-6028(83)90548-4.
17. R. Heckingbottom, *J. Vac. Sci. Technol. B* **3**, 572 (1985), doi: 10.1116/1.583182.
18. H. Seki and A. Koukitu, *J. Cryst. Growth* **78**, 342 (1986), doi: 10.1016/0022-0248(86)90070-9.
19. П. С. Копьев, Н. Н. Леденцов, *ФТП* **22**, 1729 (1988).
20. S. V. Ivanov, P. D. Altukhov, T. S. Argunova, A. A. Bakun, A. A. Budza, V. V. Chaldyshev, Yu. A. Kovalenko, P. S. Kop'ev, R. N. Kutt, B. Ya. Meltser, S. S. Ruvimov, S. V. Shaposhnikov, L. M. Sorokin, and V. M. Ustinov, *Semicond. Sci. Technol.* **8**, 347 (1993), doi: 10.1088/0268-1242/8/3/008.
21. А. Ю. Егоров, А. Р. Ковш, А. Е. Жуков, В. М. Устинов, П. С. Копьев, *ФТФ* **31**, 1153 (1997), doi:10.1134/1.1187033.
22. В. В. Преображенский, В. П. Мигаль, Д. И. Лубышев, *Поверхность. Физика, химия, механика* **9**, 156 (1989).
23. В. В. Преображенский, М. А. Путято, Б. Р. Семягин, *ФТП* **36**, 897 (2002).
24. Y. Tatsuoka, H. Kamimoto, T. Kitada, S. Shimomura, and S. Hiyamizu, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 1549 (2000), doi: 10.1116/1.591424.
25. C. T. Foxon, B. A. Joyce, and M. T. Norris, *J. Cryst. Growth* **49**, 132 (1980), doi: 10.1016/0022-0248(80)90073-1.
26. B. W. Liang and C. W. Tu, *J. Appl. Phys.* **72**, 2806 (1992), doi: 10.1063/1.351532.
27. T. Shitara, D. D. Vvedensky, M. R. Wilby, J. Zhang, J. H. Neave, and B. A. Joyce, *Phys. Rev. B* **46**, 6825 (1992), doi: 10.1103/physrevb.46.6825.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНИЗОТРОПИИ ФОРМЫ НАНОКРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ EXAFS-СПЕКТРОСКОПИИ

К. А. Свит^{}, К. С. Журавлев*

*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 3 февраля 2023 г.,
после переработки 6 марта 2023 г.
Принята к публикации 9 марта 2023 г.

На примере модельной системы, представляющей собой множество нанокристаллов (НК), имеющих форму прямоугольного параллелепипеда и кубическую кристаллическую структуру типа цинковой обманки, продемонстрированы возможности определения анизотропии формы НК с помощью методики поляризованных спектров EXAFS. Показано, что эффективное значение координационного числа поглощающих атомов в анизотропном по форме НК зависит от его размеров и ориентации вектора поляризации рентгеновского излучения относительно поверхности НК. Смоделированы эффективные значения координационных чисел первой координационной сферы атомов в НК, имеющих разные размеры и состав поверхности. Проанализированы возможности применимости модели к анализу реальных систем с НК с учетом влияния экспериментальной погрешности метода EXAFS.

DOI: 10.31857/S0044451024010073

1. ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые нанокристаллы (НК) в настоящее время активно применяются для создания оптоэлектронных приборов (дисплеев, солнечных элементов, фотодетекторов и т. д.) [1, 2]. Это обусловлено возможностью получения приборов с большей эффективностью и с лучшими характеристиками. Так, например, применение НК в дисплеях позволяет повысить цветовой охват и снизить энергопотребление. Недавно была показана возможность создания светодиодов на основе НК с внешним квантовым выходом более 20% для красного и зеленого цветов [3]. Для практического применения оптических приборов на основе НК необходимо получать высокий квантовый выход, который определяется соотношением излучательного и безызлучательного времен жизни экситона. Излучательное время жизни определяется тонкой структурой основного состояния экситона, которая обусловлена расщеплением валентной зоны в результате спин-орбитального

взаимодействия, а также влиянием обменного взаимодействия электрона и дырки, кристаллического поля (для случая гексагональной решетки) и анизотропии формы НК. Причем было показано, что добавка к расщеплению энергетических уровней экситона, обусловленная анизотропией формы НК, сравнима с расщеплением за счет обменного взаимодействия и кристаллического поля, что ставит задачу определения формы НК для адекватного анализа их оптических свойств [4, 5].

Оценка формы НК часто проводится оптическими методами, такими как поляризованная спектроскопия поглощения [5] и рамановская спектроскопия [6]. Методики определения формы НК основаны на измерении спектров поглощения и комбинационного рассеяния при разной ориентации образца относительно вектора поляризации электромагнитного излучения (параллельной и перпендикулярной) и определении размера НК в разных проекциях [7]. В настоящее время для получения наиболее точной информации о форме, размере и структуре НК активно используются методы зондовой и электронной микроскопии. Однако их применение в некоторых ситуациях ограничено. Зондовые методы микроскопии не позволяют определять размер и форму НК, заключенных в матрицу другого материала.

^{*} E-mail: svitkirill1989@gmail.com

Для этих целей используется высоко-разрешающая электронная микроскопия (ВРЭМ), что позволило установить форму различных НК, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии [8,9]. Тем не менее, ВРЭМ также не всегда позволяет исследовать форму НК из-за сложности подготовки образцов [10]. Например, не решена задача подготовки для ВРЭМ образцов, в которых НК расположены в органической матрице. Поэтому до сих пор не установлены размеры и форма НК, синтезированных в анизотропной твердой матрице из длинных органических молекул с помощью технологии Ленгмюра–Блоджетт [11].

За последнее десятилетие особую популярность в исследовании структуры и формы наноразмерных материалов получил метод, основанный на анализе парной функции распределения (ПФР), которая представляет собой фурье-образ от данных рентгеновского рассеяния [12, 13]. ПФР содержит в себе полную информацию о структуре наноматериала, а следовательно, и его форме. Определение формы НК из экспериментальной ПФР путем решения обратной задачи требует перебора множества различных вариантов модельных структур, что достаточно трудозатратно. Тем не менее, развитие вычислительной техники, совершенствование расчетных алгоритмов и множество лет работы различных исследовательских групп привели к появлению ряда готовых решений, встраиваемых в программные пакеты обработки данных рентгеновского рассеяния [14]. Предложенные решения позволяют определять форму и размеры исследуемых НК со сравнительно высокой точностью, а сама методика ПФР и по сей день развивается и совершенствуется. Тем не менее, метод ПФР слабо подходит для исследования НК малой концентрации в объеме матрицы ввиду малого соотношения сигнал/шум. Дополнительно ситуация осложняется для НК малых размеров (менее 5 нм в диаметре) с большой дисперсией по размеру. Это обусловлено необходимостью учета зависимости разупорядоченности кристаллической структуры НК от его размера [15].

Более 20 лет назад было показано, что размер НК может быть оценен из тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей (EXAFS) [16]. EXAFS-спектроскопия является методом структурного анализа и применяется для получения информации об атомном строении локального атомного кластера, содержащего несколько координационных сфер около атома, возбуждаемого рентгеновским излучением. EXAFS-спектроскопия позволяет определить позицию атомов, длины связей,

валентные углы и параметры тепловых колебаний (фактор Дебая–Уоллера). В сравнении с ПФР методика EXAFS обладает более высокой чувствительностью, так как направлена на исследование локальной структуры конкретного типа атомов. Данный метод позволяет оценить средний размер НК, используя эффект снижения значения эффективного координационного числа при увеличении отношения числа поверхностных атомов к общему числу атомов в НК [17]. Григор и Литтл предложили модель для определения формы металлических НК по данным EXAFS [18]. Их подход основан на том, что зависимость значения координационных чисел от размера НК отличается для НК различной формы. Модель не рассматривала структуру НК на атомарном уровне, а формулы зависимостей координационных чисел от количества атомов в составе НК были выведены из простых геометрических соображений. Это позволило лишь качественно описать зависимость доли поверхностных атомов при различной форме НК. Впоследствии этот подход был развит Джентисом, который также рассматривал только металлические НК с гранцентрированной кубической решеткой и предложил определять форму НК из отношения координационных чисел для разных координационных сфер [16].

Однако описанные выше подходы имеют ряд ограничений. При сравнительно большом размере НК (более 200 атомов) отличия в координационных числах между НК различной формы становятся сравнимы с погрешностью методики EXAFS (около 10 %), что делает данные модели сложно применимыми для реальных систем, где размеры НК составляют около 1000 атомов и выше. Применение данных моделей НК полупроводниковых соединений (например, A_2B_6 или A_3B_5) осложняется еще и тем, что в них не учитывается степень обогащения поверхности НК тем или иным элементом соединения. В некоторых случаях решение данных проблем возможно за счет применения поляризованной спектроскопии EXAFS. Известно, что спектр EXAFS чувствителен к ориентации вектора поля \mathbf{E} рентгеновского излучения относительно направленных кристаллических связей в кристалле [19]. Это приводит к тому, что нескоординированные атомы на поверхности НК дают различный вклад в значения координационных чисел при различной ориентации вектора электрического поля \mathbf{E} . Поскольку число нескоординированных атомов на поверхности зависит от формы НК, можно оценить степень анизотропии формы НК из сравнения координационных чисел.



Рис. 1. Атомы Cd, окруженные атомами Se. Справа представлен полностью скоординированный атом кадмия (4с), а слева показан трехкоординированный атом Cd (3с)

В данной работе мы предлагаем методику определения анизотропии формы НК из поляризованных спектров EXAFS и применяем ее к НК с кубической решеткой типа цинковой обманки, которая характерна для НК на основе ряда полупроводников A2B6 и A3B5.

2. МЕТОДИКА ПОЛЯРИЗОВАННОЙ EXAFS-СПЕКТРОСКОПИИ

Осцилляции в EXAFS-спектрах обусловлены интерференцией исходной и рассеянной волн на поглощающем атоме. Для получения информации об атомном строении локального атомного кластера в окрестности нескольких координационных сфер около возбужденного атома из EXAFS-спектра определяется функция $\chi(k)$ и сравнивается с расчетом согласно выражениям (1) и (2):

$$\chi(k) = \sum_{i=1}^{\infty} A_i(k) \sin(2kR_i + \phi_i(k)), \quad (1)$$

$$A_i(k) = \frac{N_i}{R_i^2 k} S_0 F_i(k) \exp(-2k^2 \sigma^2) \exp(R_i \lambda_i), \quad (2)$$

где $\phi_i(k)$ — дополнительный сдвиг фаз, обусловленный неупругим рассеянием, R_i — расстояние до i -й координационной сферы, $A_i(k)$ — амплитуда отраженной волны, N_i — координационное число i -ой координационной сферы, S_0 — коэффициент затухания амплитуды EXAFS за счет многоэлектронных эффектов, σ — фактор Дебая–Уоллера, $F_i(k)$ — величина амплитуды обратного рассеяния фотоэлектронов, λ — длина свободного пробега фотоэлектрона без потери импульса. При этом параметрами модели являются количество атомов окружения в i -ой координационной сфере, радиус в i -ой координационной сферы (расстояние между атомами) атома, фактор Дебая–Уоллера и энергия ионизации.

Важной особенностью является высокая степень линейной поляризации рентгеновского синхротрон-

ного излучения. Это позволяет характеризовать исследуемый материал в различных направлениях путем изменения угла между вектором поляризации рентгеновского излучения и плоскостью образца. Для этой цели образец выставляется под разным углом к направлению падающего рентгеновского пучка. Наиболее ярко зависимость от направления вектора поляризации проявляется в изменении координационных чисел первой и второй координационных сфер в кристаллических структурах. Эффективное координационное число N_i для i -ой координационной сферы выражается следующей формулой:

$$N_i^* = 3 \sum_{j=1}^{N_i} \cos^2(\alpha_j), \quad (3)$$

где α_j — угол между вектором электрического поля падающего рентгеновского излучения и вектором направления связи между исследуемым атомом и j -ым атомом в i -ой координационной сфере [16]. Суммирование происходит по всем атомам в i -ой координационной сфере, полное число которых равняется N_i . Применительно к НК бинарных полупроводниковых соединений с кубической решеткой типа цинковой обманки рассмотрим локальный атомный кластер в CdSe, одном из наиболее популярных материалов для синтеза НК: атом Cd с 4 атомами Se (рис. 1).

Согласно формуле (3) для полностью скоординированного атома ($N_i=4$) координационное число первой координационной сферы (N_1) можно выразить как

$$N_i^4 = 3 \sum_{j=1}^4 \cos^2(\alpha_j). \quad (4)$$

Для полностью скоординированного атома координационное число не зависит от направления вектора \mathbf{E} и всегда равно 4. Однако ситуация меняется для некоординированных атомов, например поверхностных. Рассмотрим только 3-координированные поверхностные атомы (3с), так как образование менее координированных атомов

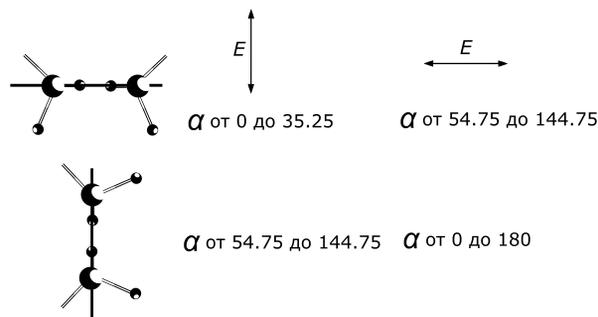


Рис. 2. Сверху показано схематичное изображение атомов Cd на перпендикулярных, а снизу — на параллельных вектору z гранях НК. Для двух направлений вектора E (параллельного и перпендикулярного вектору z) представлены диапазоны возможных углов α между вектором E и оборванными связями на поверхности НК

на поверхности НК не выгодно энергетически [20]. Значение N_1 для 3с зависит от ориентации вектора E из-за отсутствия одной связи. Наименьшее значение N_1 (около 1) будет в случае, когда вектор E параллелен оборванной связи, и, наоборот, N_1 максимально (4), если вектор E перпендикулярен оборванной связи. Поскольку сигнал EXAFS представляет собой сумму сигналов от всех поглощающих атомов, наличие поверхностных атомов приводит к зависимости формы суммарного сигнала от направления вектора E . При этом отличие в сигналах EXAFS, измеренных при различной ориентации вектора E , будет тем сильнее, чем больше отношение числа поверхностных и объемных атомов. Аппроксимация спектров EXAFS формулами (1) и (2) позволяет получить эффективные значения координационных чисел (N_{eff}), которые есть не что иное, как средняя величина N_j по всем поглощающим атомам. Следовательно, N_{eff} для НК будет зависеть от соотношения поверхностных и объемных атомов, а также ориентации поверхностных атомов относительно вектора поляризации E .

3. МОДЕЛЬ

По аналогии с методом ПФР получение информации о форме НК из зависимости поляризованных спектров EXAFS от угла между вектором E и образцом может быть реализовано путем решения обратной задачи с помощью моделирования исследуемых структур и подгонки расчетных спектров к экспериментальным. Моделирование спектров EXAFS с высокой точностью подразумевает знание положений всех поглощающих атомов и атомов их окружения, а сам эксперимент по получению зависимости EXAFS-сигнала от угла между вектором E и образ-

цом требует множества измерений, что достаточно трудоемко. Помимо этого, вклад рассеивающего атома в спектр EXAFS сильно затухает при удалении от поглощающего атома, что позволяет получать информацию лишь в пределах нескольких координационных сфер, что позволяет с высокой точностью получать информацию лишь о локальной структуре поглощающего атома. По данной причине необходимо первоначально рассмотреть более упрощенный подход, из которого можно будет судить о возможностях методики и целесообразности ее дальнейшего усложнения. Мы предлагаем подход, основанный на сравнении координационных чисел первой координационной сферы, полученных из анализа EXAFS-спектров, измеренных при двух (ортогональных) ориентациях вектора E . Данный подход сравнительно легко реализуем, так как требует проведения всего лишь двух измерений. Поскольку синтезируемые НК отличаются многообразием форм и размеров, смоделировать которые крайне трудоемко, рассмотрим простой случай НК в форме прямоугольного параллелепипеда с основанием длиной L , шириной W и высотой H . Это позволит упростить моделирование, но при этом показать принципиальную возможность обнаружения анизотропии формы НК с помощью EXAFS. Примем, что НК не содержит объемных дефектов и имеет кубическую структуру типа цинковой обманки, что соответствует ситуации, когда длины всех связей между атомами бинарного соединения одинаковы. Размерной единицей длины в данном случае будем считать число атомов Cd в том или ином направлении (независимо от их координационного числа). Кроме того, примем, что $L = W$, а $H < L, W$, чтобы приблизиться максимально к анизотропной сфероидальной форме реальных НК. Далее рассмотрим множество данных НК одинаковых размеров, находящихся в

объеме матрицы другого вещества. Примем, что НК в матрице кристаллографически разориентированы относительно вектора \mathbf{z} , но относительно подложки ориентированы так, что высота НК параллельна вектору \mathbf{z} . Для удобства будем указывать ориентацию вектора \mathbf{E} относительно вектора \mathbf{z} . Изначально предположим, что все атомы на поверхности НК являются атомами Cd. Для определения возможных значений, которые может принимать угол α между вектором поляризации \mathbf{E} и оборванными связями на поверхности НК, рассмотрим поверхность НК более детально. На рис. 2 схематично представлены поверхностные атомы Cd на гранях, перпендикулярных и параллельных вектору \mathbf{z} .

Диапазоны значений α могут быть найдены из простых геометрических соображений, принимая, что угол между любыми из двух связей у атома в состоянии sp^3 -гибридизации равняется 109.5° . Для случая, когда вектор \mathbf{E} параллелен вектору \mathbf{z} (параллельная поляризация), диапазон изменения α на гранях НК, перпендикулярных вектору \mathbf{z} , составляет от 0 до 35.25° (верхняя и нижняя грани аналогичны с учетом периодичности функции синуса). Для параллельных вектору \mathbf{z} граней α может принимать значения от 54.75° до 144.75° . В случае, когда вектор \mathbf{E} перпендикулярен вектору \mathbf{z} , диапазоны α изменяются. Для граней, перпендикулярных вектору \mathbf{z} , диапазон изменения α составляет от 54.75° до 144.75° . Для граней, параллельных вектору \mathbf{z} , необходимо учитывать, что НК могут быть повернуты вокруг оси симметрии, параллельной вектору \mathbf{z} под любым углом. Отсюда следует, что α может быть любым в пределах от 0 до 180° .

Определение среднего значения N_1 поверхностного атома в рамках представленной модели может быть получено путем интегрирования выражения (3) ($N_i=3$) по всему диапазону α для данного атома и последующего деления полученного результата на величину диапазона. В табл. 1 представлены средние значения N_1 для атомов на поверхности верхних, нижних и боковых граней НК при параллельной и перпендикулярной ориентации вектора \mathbf{E} .

Когда значение N_1 для поверхностных и объемных атомов известно, остается рассчитать эффективное координационное число от всего множества НК, что, в свою очередь, требует знания количества всех типов атомов. Исходя из размеров параллелепипеда, мы вычислили число объемных и поверхностных атомов Cd по следующим формулам:

$$S_{bulk} = (L - 2)(W - 2)(H - 2), \quad (5)$$

$$S_{vert} = 2LW, \quad (6)$$

$$S_{side} = 4L(H - 2), \quad (7)$$

где S_{bulk} , S_{vert} и S_{side} — число объемных атомов, атомов на верхних, нижних и боковых гранях НК соответственно. Эффективное координационное число для первой координационной сферы от всей группы НК вычислялось по следующей формуле.

$$N_{eff} = \frac{4S_{bulk} + S_{vert}N_{vert} + S_{side}N_{side}}{S_{bulk} + S_{vert} + S_{side}}, \quad (8)$$

где N_{side} и N_{vert} — средние координационные числа первой координационной сферы для поверхностных атомов на боковых и вертикальных гранях. Примем, что максимальный размер НК составляет около 5 нм, что соответствует примерно 30 атомам Cd по ширине и длине основания ($L = W = 30$). Введем понятие коэффициента анизотропии формы НК (C) как отношение его длины к высоте $C = L/H$.

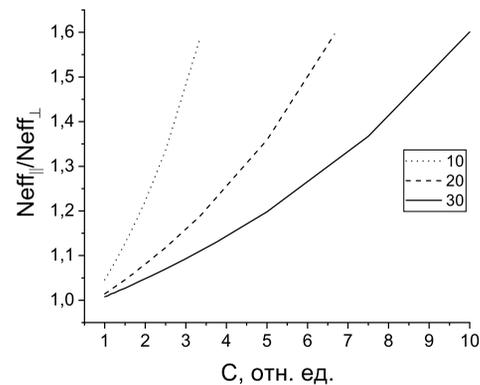


Рис. 3. Зависимость $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ от C для НК с различными размерами основания (L и W равняются 30, 20 и 10)

Для того чтобы понять, каким образом различие координационных чисел связано с анизотропией формы НК, рассмотрим отношение эффективных координационных чисел при параллельной и перпендикулярной ориентациях вектора \mathbf{E} относительно вектора \mathbf{z} ($N_{eff||}/N_{eff\perp}$). На рис. 3 представлены данные расчета зависимости $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ от C для НК с различными размерами основания.

Из полученных зависимостей следует, что $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ нелинейно возрастает с увеличением C . Однако зависимость сравнительно слабая, при увеличении C на порядок величина $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ изменяется чуть более чем в полтора раза. Зависимость $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ от C становится сильнее с

Таблица 1. Средние значения N_1 при различной ориентации вектора \mathbf{E}

Поляризация излучения	Верхняя и нижняя грани	Боковые грани
	1.351	3.4
⊥	3.4	2.5

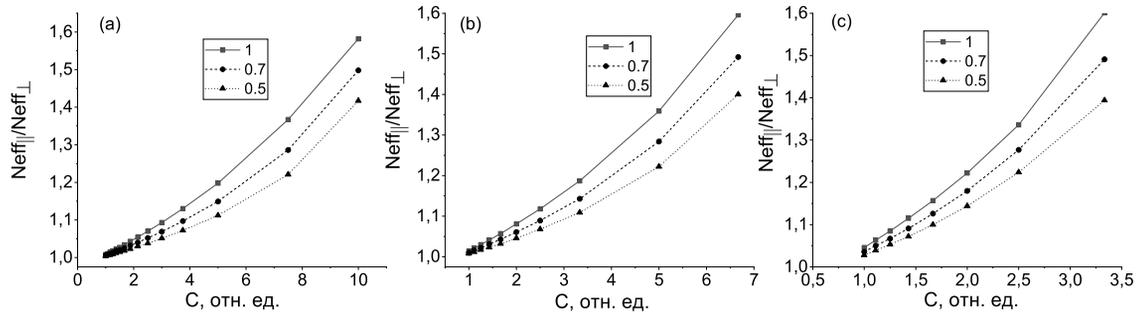


Рис. 4. Зависимость $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ от C для различных Θ_1 : $L = W = 30$ (a), 20 (b) и 10 (c). $\Theta_1=1$ — сплошная линия (квадраты), $\Theta_1=0.70$ — штриховая линия (круги), $\Theta_1=0.50$ — пунктирная линия (треугольники)

уменьшением латеральных размеров НК. Также на рисунке видно, что при $C=1$, когда анизотропия формы отсутствует, $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ не равняется единице и возрастает с уменьшением размеров НК. Это связано с двумя особенностями модели, которые не позволяют полностью компенсировать различие величин $N_{eff||}$ и $N_{eff\perp}$ при приближении формы НК к кубической: (1) число поверхностных атомов на боковых гранях больше, так как боковых граней больше в два раза; (2) диапазон углов для атомов на боковых гранях дополнительно расширен за счет возможности вращения НК вокруг оси симметрии, перпендикулярной плоскости подложки.

Представленные расчеты проводились в предположении, что все поверхностные атомы в моделируемых НК являются атомами Cd, что в реальных системах не гарантировано. Для учета состава поверхности НК мы ввели коэффициент Θ_1 , равный доле атомов кадмия на поверхности. С учетом этого коэффициента N_1 выражается как

$$N_{eff} = \frac{4S_{bulk} + \frac{S_{vert}N_{vert}}{\Theta_1} + \frac{S_{side}N_{side}}{\Theta_1}}{S_{bulk} + \frac{S_{vert}}{\Theta_1} + \frac{S_{side}}{\Theta_1}}. \quad (9)$$

На рис. 4 представлены данные моделирования зависимости величины $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ от C для НК, имеющих различные размеры основания и состав поверхности. Меньшее рассматриваемое значение

Θ_1 составляет 0.5 (половина поверхности покрыта атомами Cd) и выбрано из соображений того, что при более низком его значении следует уже рассматривать атомы Se.

На рисунке видно, что уменьшение доли поглощающих атомов на поверхности НК приводит к ослаблению зависимости $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ от C . Влияние величины Θ_1 возрастает с увеличением C , однако, не приводит к изменению величины $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ более чем на 15%. Ввиду того, что $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ зависит как от Θ_1 , так и от размеров кристалла, определение одной из этих величин требует знание другой. Отметим, что значение Θ_1 может быть определено независимо методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, либо задаваться условиями роста НК [21].

Рассмотрим границы применимости предложенной методики к анализу реальных систем. Модель предсказывает, что у НК в форме куба значение $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ больше единицы. На рис. 5 a представлена рассчитанная зависимость $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ от размера куба. Ясно, что только если экспериментальное значение $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ с учетом погрешности больше значения $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ для куба, то НК анизотропны. Погрешность величины N_i , полученной из спектров EXAFS, обычно находится в пределах от 3 до 10% [22, 23], следовательно, погрешность определения $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ варьируется от 6 до 20%.

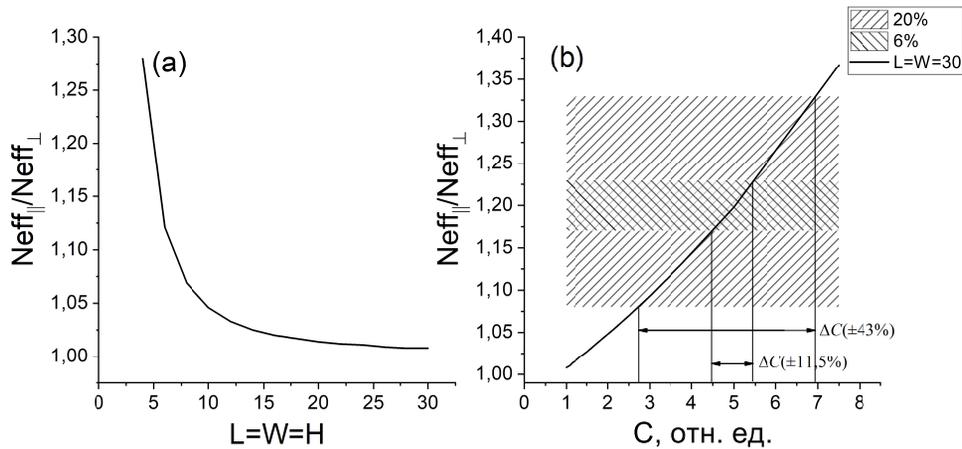


Рис. 5. *a* — Зависимость $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ для НК в форме куба от размера. *b* — Зависимость $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ от C для НК с $L = W = 30$, заштрихованы области экспериментальных значений $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ (среднее значение 1.2) с учетом погрешности в 6% (наклон штрихов влево) и 20% (наклон штрихов вправо). Области экспериментальных значений пересекаются, что приводит к наложению штрихов на рисунке

По зависимостям, представленным на рис. 3 и 5, при известном значении погрешности можно определить минимальное значение C для НК, при котором форма НК по данным EXAFS будет достоверно определяться как анизотропная. Минимальные значения C составляют 1.25, 1.425 и 1.875 при погрешности определения $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ 6% и 2, 2.5 и 3.75 при погрешности 20% для НК с размерами основания 10, 20 и 30 соответственно. Очевидно, что величина погрешности определяет также точность определения самой величины C . Рассмотрим случай, когда разбросом значений L , W и Θ_1 можно пренебречь. На рис. 5 *b* представлена зависимость $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ для НК с $L = W = 30$, а также для примера изображены области значений величины $N_{eff||}/N_{eff\perp}$ (среднее значение 1.2) с учетом погрешности 6 и 20%. Видно, что погрешности определения величины C (δC) тем меньше, чем больше наклон кривой $N_{eff||}/N_{eff\perp}(C)$, который достигается при меньших латеральных размерах НК, больших величинах Θ_1 и C . Для расширения возможностей применения представленной методики необходимо повышать точность эксперимента, что реализуется, в частности, улучшением качества подготовки образцов, повышением их однородности по толщине и составу.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрена методика определения анизотропии формы НК по данным поляризованной EXAFS-спектроскопии. Возможности примене-

ния методики были установлены на примере системы из множества одинаковых по размеру НК в форме прямоугольного параллелепипеда с кубической кристаллической решеткой типа цинковой обманки. Была показана принципиальная возможность использования методики поляризованной EXAFS-спектроскопии для получения информации об анизотропии формы НК. Рассмотрено влияние экспериментальной погрешности методики EXAFS на границы применимости методики, в частности, установлены минимальные значения коэффициента анизотропии, при которых возможно качественно установить из данных EXAFS, что НК анизотропны по форме. Показано, что чувствительность и точность методики возрастают с уменьшением размеров исследуемых НК. Установлены значения погрешности определения величины коэффициента анизотропии формы НК при различных уровнях экспериментальной погрешности метода EXAFS.

Повышение точности предлагаемой методики возможно при ее применении совместно с оптическими методами, методами микроскопии и методами определения состава поверхности. Сама методика может быть полезна для исследования формы НК в органических матрицах, где подготовка образцов для ВРЭМ зачастую затруднена. Дальнейшее развитие модели заключается в учете сфероидальной формы НК, а также дисперсии НК по размеру.

Финансирование. Исследование выполнено при поддержке гранта Президента Российской Федерации № МК-3148.2022.1.2.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. A. Cotta, *ACS Appl. Nano Mater.* **3**, 4920 (2020).
2. D. S. Abramkin and V. V. Atuchin, *Nanomaterials* **12**, 3794 (2022).
3. W. C. Chao, T. H. Chiang, Y. C. Liu, Z. X. Huang, C. C. Liao, C. H. Chu, C. H. Wang, H. W. Tseng, W. Y. Hung, and P. T. Chou, *Commun. Mater.* **2**, 96 (2021).
4. Al. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris, and M. Bawendi, *Phys. Rev. B* **54**, 4843 (1996).
5. E. S. Smotkin, C. Lee, A. J. Bard, A. Campion, M. A. Fox, T. E. Mallouk, S. E. Webber, and J. M. White, *Chem. Phys. Lett.* **152**, 265 (1988).
6. J. J. Shiang, S. H. Risbud, and A. P. Alivisatos, *J. Chem. Phys.* **98**, 8432 (1993).
7. P. Facci and M. P. Montana, *Solid State Commun.* **108**, 5 (1998).
8. A. Aleksandrov, V. G. Mansurov, and K. S. Zhuravlev, *Physica E* **75**, 309 (2016).
9. V. G. Mansurov, Yu. G. Galitsyn, A. Yu. Nikitin, K. S. Zhuravlev, and Ph. Vennegues, *Phys. Stat. Sol. (c)* **3**, 1548 (2006).
10. S. Hovmoller, X. Zou, and T. E. Weirich, *Adv. Imagin Electron Phys.* **123**, 257 (2002).
11. A. V. Nabok, A. K. Ray, and A. K. Hassan, *J. Appl. Phys.* **88**, 1333 (2000).
12. T. M. Usher, D. Olds, J. Liku, and K. Page, *Acta Cryst.* **A74**, 322 (2018).
13. C. L. Farrow, C. Shi, P. Juhas, X. Peng, and S. J. L. Billinge, *J. Appl. Crystallogr.* **47**, 561 (2014).
14. C. Shi, E. L. Redmond, A. Mazaheripour, P. Juhas, T. F. Fuller, and S. J. L. Billinge, *J. Phys. Chem. C* **117**, 7226 (2013).
15. M. Khalkhali, Q. Liu, H. Zeng, and H. Zhang, *Sci. Rep.* **5**, 14267 (2015).
16. A. Jentys, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 4059 (1999).
17. G. Agostini, A. Piovano, L. Bertinetti, R. Pellegrini, G. Leofanti, E. Groppo, and C. Lamberti, *J. Phys. Chem. C* **118**, 4085, (2014).
18. R. B. Gregor and F. W. Lytle, *J. Catal.* **63**, 476, (1980).
19. M. Shirai, T. Inoue, H. Onishi, K. Asakura, and Y. Iwasawa, *J. Catal.* **145**, 159 (1994).
20. C. Giansante and I. Infante, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 8209 (2017).
21. C. J. P. Clark and W. R. Flavell, *Chem. Rec.* **18**, 1 (2018).
22. N. S. Marinkovic, K. Sasaki, and R. R. Adzic, *J. Electrochem. Soc.* **165**, J3222 (2018).
23. D. Kido and K. Asakura, *Acc. Mater. Surf. Res.* **5**, 148 (2020).

НУКЛЕАЦИЯ В НЕИДЕАЛЬНОМ БЫСТРО ОХЛАЖДАЮЩЕМся ПАРЕ

*Е. Е. Перевощикова, Д. И. Жуховицкий**

*Объединенный институт высоких температур Российской академии наук
125412, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 21 августа 2023 г.,
после переработки 26 сентября 2023 г.
Принята к публикации 27 сентября 2023 г.

Решается задача о нестационарной нуклеации пар–жидкость при постоянном числе частиц и фиксированной скорости охлаждения. Разработан аналитический подход к решению кинетических уравнений, в котором корректно учитывается как зависимость работы образования кластера от его размера, так и неидеальность конденсирующегося пара. Сравнение с аналогичным подходом, опирающимся на классическую модель, выявляет качественные различия результатов. Для оценки корректности различных подходов проведено численное моделирование методом молекулярной динамики рассматриваемого процесса, результаты которого находятся в качественном и количественном согласии с предложенной аналитической моделью и гораздо хуже согласуются с остальными подходами. Оценки для нуклеации окиси кремния указывают на то, что существенное отличие уравнения состояния конденсирующегося пара от идеально-газового может быть его универсальным свойством.

DOI: 10.31857/S0044451024010085

1. ВВЕДЕНИЕ

Ввод высокой плотности энергии в конденсированное вещество приводит к формированию областей, где оно быстро расширяется и превращается в плотный пар. Затем пар остывает, что приводит к нуклеации с образованием жидких или твердых микрочастиц. Примером могут служить лазерное испарение [1, 2], абляция вещества в вакуум [3, 4] и жидкость [5, 6], а также процесс образования и эволюции реголита при столкновении микрометеоритов с поверхностью Луны [7].

В этих и ряде других случаев система быстро переходит через бинадаль и движется к спинодали, пока не происходит «конденсационный взрыв», т.е. бурное выделение микрокапель-зародышей жидкой фазы, которое переводит систему в состояние, приближающееся к квазистационарному. При дальнейшем падении температуры возможно «замораживание» процесса конденсации [7]. Наличие в охлаждающемся паре центров, притягивающих мономеры

конденсирующегося пара, в частности, ионов, приводит к усложнению картины процесса по сравнению со случаем гомогенной нуклеации, протекающей при отсутствии примесей. Однако даже теория гомогенной нуклеации в настоящее время далека от завершения вследствие таких объективных трудностей как необходимость описания кластерных объектов, содержащих несколько десятков мономеров, учет неидеальности конденсирующегося пара, неизотермичность кластеров, нестационарность потока образующихся сверхкритических кластеров-зародышей жидкой фазы, и др. Теоретическое описание «конденсационного взрыва» основывается на теории стационарной гомогенной нуклеации и моделировании кинетики нестационарной нуклеации.

В классической теории нуклеации (КТН) [8–10] делается ряд допущений, которые ограничивают ее применимость. Так, поверхности кластера приписывается макроскопическое межфазное натяжение σ , хотя не очевидно, что макроскопические равновесные величины применимы для описания типичного критического кластера размером порядка 50 частиц (мономеров). Современные теоретические подходы [11–16] и результаты экспериментов в ряде случаев плохо согласуются [17–19].

* E-mail: dmr@ihed.ras.ru

В работах [20–27] была предложена и развита двухпараметрическая модель (ДПМ) «горячих» кластеров при температурах между точкой плавления и критической точкой. Она основана на представлении о том, что наиболее легкие кластеры являются системой виртуальных цепей, а кластер произвольного размера представляет собой ядро со свойствами, близкими к свойствам жидкости, окруженное слоем частиц, находящимся практически в том же состоянии, что и в легчайших кластерах. В частности, было показано, что эффективное поверхностное натяжение малых кластеров существенно отличается от этой величины для плоской поверхности (см., например, [20]).

Теория нуклеации, основанная на классических предположениях, ограничивает кинетические пути эволюции кластеров только конденсацией и испарением отдельных частиц. Однако в некоторых системах такие процессы, как слияние и фрагментация целых кластеров, не могут быть исключены из рассмотрения. Это особенно актуально для плотных систем, находящихся вблизи точки «конденсационного взрыва», где рассматриваемые кластеры приобретают фрактальную структуру [27].

Численное моделирование является традиционным подходом к исследованию нестационарной нуклеации, используются методы молекулярной динамики (МД) [28–37] и Монте-Карло [38–41]. Для моделирования нуклеации необходимы ансамбли из большого числа частиц (не менее 10^6), и оно сопряжено с большим объемом вычислений. Поэтому разработка высокоэффективных аналитических подходов к решению данной задачи весьма актуальна, тем более, что эти подходы развиты недостаточно. В работе [7] найдено приближенное решение задачи о взрывной нуклеации при быстром адиабатическом расширении пара в вакуум, а в [42, 43] с использованием того же метода исследована взрывная нуклеация при заданных температуре и давлении пара как функциях времени. В вышеперечисленных работах пар рассматривался как идеальный газ. Однако уже из формулировки модели кластерного пара [21, 26], в которой рассматривается смесь идеальных газов легчайших кластеров, следует, что это, вообще говоря, не так.

В данной работе аналитический подход [42] модифицирован с целью учета как корректной размерной зависимости работы образования кластера, так и неидеальности конденсирующегося пара. Оказывается, что второй фактор более существенно влияет на процесс взрывной нуклеации, чем первый, причем эффект неидеальности весьма существен как

при малых, так и при больших пересыщениях в момент взрывной нуклеации. Учет этого эффекта приводит к качественному отличию от наиболее часто используемых теорий нуклеации, поскольку предсказывает «конденсационный взрыв» в метастабильной области, тогда как при неучете неидеальности система должна была бы оказаться в области лабильности.

Неидеальность конденсирующегося пара обсуждалась в работе [44], где впервые было указано на то, что скорость образования зародышей жидкой фазы из пересыщенного пара определяется не отношением фактического давления пара к давлению насыщения, а отношением парциального давления мономеров в пересыщенном паре к их парциальному давлению на бинодали при той же температуре. Поскольку пар становится неидеальным вследствие образования в нем кластеров, второе отношение оказывается заметно меньшим, чем первое. Однако конкретные способы вычисления парциального давления мономеров в этой работе не обсуждаются. Такой способ был предложен в работе [45], где уравнение состояния неидеального пара описывалось с помощью вириального разложения. Однако, поскольку прямое вычисление интегралов, определяющих вириальные коэффициенты, наталкивается на значительные трудности, авторы вводят дополнительный свободный параметр, определяемый из наилучшего соответствия эксперименту. Заметим, что в модели, используемой в данной работе, введение дополнительного параметра не требуется, поскольку уравнение состояния неидеального пара моделируется на основе ДПМ с использованием тех же параметров, которые определяют размерную поправку к работе образования кластера и, в принципе, могут быть взяты из независимых источников.

В работе проведено МД-моделирование нестационарной нуклеации в леннард-джонсовской системе в тех условиях, когда скорость образования сверхкритических кластеров можно считать квазистационарной, что позволило сопоставить результаты МД-моделирования с результатами предложенного в работе аналитического подхода и продемонстрировать их удовлетворительное согласие.

В разд. 2 сформулированы основные положения модели кластерного пара, основанные на ДПМ, что позволяет вычислить фактор сжимаемости неидеального пара (получить его уравнение состояния). Процедура численного моделирования «конденсационного взрыва» в леннард-джонсовской системе, а также результаты моделирования обсуждаются в разд. 3. Аналитическая теория «конденсационного

взрыва», учитывающая неидеальность пара, излагается в разд. 4, а результаты расчетов на ее основе и сравнение с МД-моделированием, а также результаты расчетов для окиси кремния приведены в разд. 5. Основные выводы сформулированы в разд. 6.

2. МОДЕЛЬ КЛАСТЕРНОГО ПАРА

Неидеальность конденсирующегося пара означает, что средней потенциальной энергией взаимодействия мономеров нельзя пренебречь по сравнению с их средней кинетической энергией. В данной работе рассматривается гомогенная система, в которой как газовая, так и жидкая фаза образована одними и теми же стабильными молекулами, которые и считаются мономерами (частичами). Взаимодействие мономеров может приводить к образованию их связанных состояний, называемых кластерами, среднее время нахождения в составе которых для мономера много больше отношения характерной длины действия межчастичных сил к тепловой скорости мономера. Взаимодействие между мономерами, образующими каждый кластер, назовем связанным взаимодействием, а остальные виды взаимодействия — свободными взаимодействиями. К последним, тем самым, относятся взаимодействия между мономерами, не входящими в состав кластеров, между этими мономерами и кластерами и между различными кластерами. Возможна ситуация, когда средняя энергия связанного взаимодействия существенно превосходит среднюю энергию свободных взаимодействий, причем последняя много меньше средней кинетической энергии мономеров. Тогда можно пренебречь энергией свободных взаимодействий, считая, что все взаимодействие мономеров сводится к образованию молекулярных кластеров, и говорить о смеси идеальных газов мономеров и кластеров, в которой происходят реакции вида $A_k + A_l \rightleftharpoons A_{k+l}$, где A_k означает кластер, состоящий из k мономеров; $k, l = 1, 2, \dots$. При этом пар в целом оказывается неидеальным. Описанная модель пара впервые была предложена в [46, 47], а затем использовалась в различных работах (напр., [26, 44]). Ее применимость в области пересыщенного пара не вызывает сомнений, поскольку там концентрация кластеров неограниченно возрастает при росте пересыщения, а на бинадали и в области ненасыщенного пара она проверяется соответствием модельных расчетов эксперименту, в том числе, численному [26, 27]. Подход к описанию неидеальности пара, предлагаемый моделью смеси идеальных газов кластеров, не противо-

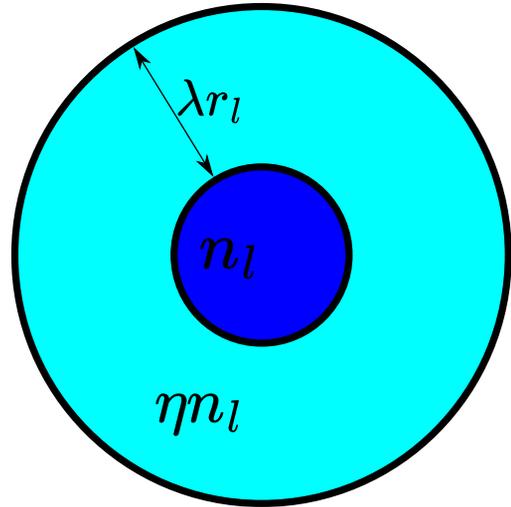


Рис. 1. Модель кластера

речит методу вириального разложения по степеням плотности пара, поскольку можно установить однозначное соответствие между коэффициентами вириального разложения и константами равновесия реакций образования кластеров различных размеров. При этом, хотя вириальное разложение является более общим подходом, учитывающим как связанное, так и свободные взаимодействия, непосредственное вычисление вириальных коэффициентов в системе, содержащей кластеры, наталкивается на существенные трудности.

Рассмотрим пар как идеальную смесь кластеров различных размеров k , фактическую концентрацию которых обозначим n_k , а равновесную концентрацию — \bar{n}_k . Сами кластеры считаются состоящими из ядра, подобного сплошной жидкости, и поверхностного слоя, подобного системе виртуальных цепей. Схематическая иллюстрация такой модели кластера приведена на рис. 1. Поверхностная энергия кластера пропорциональна не площади поверхности, а числу частиц в поверхностном слое k_0 кластера, содержащего k частиц (это число будем также называть размером кластера). Тогда, как было показано в работах [21, 48],

$$\begin{aligned} &\text{при } k \geq (\lambda^2/2)(\lambda + 2\delta) \\ &k_0 = 3\eta\lambda(k - k_0)^{2/3} + 3\eta\lambda^2(k - k_0)^{1/3} + \eta\lambda^3, \\ &\text{а при } k < (\lambda^2/2)(\lambda + 2\delta) \\ &k_0 = k, \end{aligned} \quad (1)$$

где введены безразмерные параметры ДПМ δ и λ , так что $r_\ell\delta$ и $r_\ell\lambda$ — длина Толмена и толщина поверхностного слоя кластера, соответственно; $\eta = \delta/\lambda + 1/2$; $r_\ell = (3/4\pi n_\ell)^{1/3}$ — характерный раз-

мер молекулярной ячейки в жидкости, n_ℓ — концентрация частиц в ядре кластера, совпадающая с концентрацией в сплошной жидкой фазе; ηn_ℓ — концентрация частиц в поверхностном слое (рис. 1). При этом работу образования k -частичного кластера можно записать в виде [21]

$$\Delta\Phi_k = (k_0 - 1)T \ln(Kn_{1s}) - (k - 1)T \ln(S), \quad (2)$$

где $S = n_1/n_{1s}$ — пересыщение пара, n_1 — концентрация мономеров, T — температура в энергетических единицах; здесь и далее величины с индексом s относятся к линии насыщения. В рамках используемой модели кластерного пара S может быть представлено также и как отношение парциальных давлений мономеров в неравновесном состоянии и на линии насыщения при той же температуре. Однако S отличается от отношения давления пара к давлению насыщения тем больше, чем больше степень неидеальности пара. Поскольку определяющая кинетику нуклеации ее скорость, равная числу сверхкритических зародышей, образующихся в единице объема в единицу времени, чрезвычайно чувствительна к величине S , неидеальность пара существенно сказывается, прежде всего, на скорости нуклеации.

Вводя связь константы равновесия димера $K(T) = n_2/n_1^2$ с макроскопическим поверхностным натяжением σ [21],

$$\kappa(T) = \exp\left[-\frac{8\pi\sigma r_\ell^2}{3(\lambda + 2\delta)T}\right] = Kn_{1s}, \quad (3)$$

можно преобразовать (2) к виду

$$\Delta\Phi_k = 4\pi\sigma r_\ell^2 \gamma_k k^{2/3} - (k - 1)T \ln(S), \quad (4)$$

где

$$\gamma_k = \frac{2(k_0 - 1)}{3(\lambda + 2\delta)k^{2/3}}. \quad (5)$$

Выражение для минимальной работы образования кластера может быть использовано для получения равновесного распределения кластеров по размерам

$$\bar{n}_k = n_1 \exp\left[-\frac{\Delta\Phi_k}{T}\right]. \quad (6)$$

Поскольку предполагается, что вклад в уравнение состояния вносят только малые, близкие к равновесию кластеры размера $k < 10$, с учетом (1) имеем

$$\bar{n}_k = n_1^k K^{k-1}, \quad (7)$$

что позволяет вычислить фактор сжимаемости вдали от критической точки, т.е. получить уравнение состояния кластерного пара [21]

$$Z = \frac{\sum_{k=1}^{\infty} n_k}{\sum_{k=1}^{\infty} kn_k} \simeq 1 - \kappa S. \quad (8)$$

Из (8) видно, что, во-первых, всегда $Z < 1$, что типично для используемой модели кластерного пара, а, во-вторых, при любом $\kappa > 0$ пар становится все более неидеальным при росте S . Таким образом, неидеальность пара тем больше, чем больше заход системы в метастабильную область.

Распределение кластеров в пересыщенном паре, размер которых порядка или больше критического g , является неравновесным, и в пространстве размеров появляется поток кластеров, способных к неограниченному росту, равный скорости нуклеации. Его вычисление в рамках ДПМ приводит к выражению [21]

$$I_{TPM} = \alpha n_{vs}^2 r_\ell^2 v \pi \frac{S^2 Z_s^4}{Z^{3/2} \eta^{2/3}} \times \left[\sum_{k=1}^{\infty} k^{-2/3} \exp\left(\frac{\Delta\Phi_k}{T}\right) \right]^{-1} \simeq \frac{\alpha n_{vs}^2 S Z_s^4}{n_\ell \eta^{2/3} Z^{3/2}} \left(\frac{2\sigma}{\pi m}\right)^{1/2} e^{-(3\gamma_{g_{TPM}} - 2)\Phi_*}, \quad (9)$$

где $\alpha \approx 1$ — коэффициент аккомодации, n_v — плотность пара, m — масса мономера, $v = \sqrt{8T/\pi m}$ — его тепловая скорость, g_{TPM} — критический размер зародыша в ДПМ,

$$\Phi_* = (16\pi/3)(\sigma^3/n_\ell^2 T^3 \ln^2 S)$$

— работа образования кластера в КТН.

Неучет зависимости поверхностного натяжения кластера от его размера эквивалентен подстановке $\gamma_k \equiv 1$ в (4). Тогда в пренебрежении неидеальностью пара выражение (9) сводится к классической формуле Зельдовича в КТН [8]:

$$I_{CNT} = \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi m}} \frac{n_v^2}{n_\ell} e^{\Phi_*}, \quad (10)$$

а выражение для критического размера зародыша в КТН можно записать в виде

$$g_{CNT} = \frac{2\Phi_*}{\ln S}. \quad (11)$$

Критический размер g_{TPM} может быть выражен через g_{CNT} :

$$g_{TPM} = \frac{1}{2}(\lambda + 2\delta) \left(3g_c^{2/3} + 3\lambda g_c^{1/3} + \lambda^2\right) + g_c, \quad (12)$$

$$g_c = \lambda^3 \left(\sqrt{1 + \frac{2\lambda}{g_{CNT}^{1/3} - \lambda - 2\delta}} - 1 \right)^{-3}.$$

Альтернативой ДПМ является самосогласованная классическая теория нуклеации (СКТН), в которой благодаря введению поправочного множителя

$$A = \exp(-4\pi\sigma r_\ell^2/T)$$

работа образования мономера оказывается равной нулю. Это эквивалентно подстановке

$$\gamma_k = (k^{2/3} - 1)k^{-2/3}$$

в (4). При этом скорость нуклеации I_{SCCNT} равна

$$I_{SCCNT} = AI_{CNT}, \quad (13)$$

а критический размер по-прежнему выражается формулой (11).

3. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

3.1. Процедура моделирования

Для численного моделирования процесса нуклеации при быстром охлаждении Леннард-Джонсовской системы используем метод молекулярной динамики. МД-моделирование проведено с использованием программного пакета LAMMPS [49]. Взаимодействие двух частиц на расстоянии r описывается потенциалом Леннард-Джонса с обрезанием и смещением

$$u(r) = \begin{cases} w(r) - w(r_c), & r \leq r_c, \\ 0, & r > r_c, \end{cases} \quad (14)$$

$$w(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{a}{r}\right)^{12} - \left(\frac{a}{r}\right)^6 \right],$$

где ϵ — глубина потенциальной ямы, a — расстояние, на котором энергия взаимодействия становится равной нулю, $r_c = 2.5a$ — радиус обрезания. Далее величины будут приведены в безразмерных единицах с масштабами $\tau_0 = a\sqrt{m/24\epsilon}$ по времени, где m — масса частиц, образующих систему; a по расстоянию; ϵ по энергии и температуре. Из определения этих масштабов следует, что при подстановке безразмерных величин в формулы результат также окажется безразмерным, если в них положить $m = 24$. По трем направлениям кубической ячейки установлены периодические граничные условия, для контроля температуры используется термостат Ланжевена с параметром временной релаксации, составляющим 1000 шагов по времени. Термостат в молекулярной динамике является аналогом газа-носителя, обеспечивающего выравнивание температур в реальном процессе. Расчет проводится с шагом по времени 0.005.

Число частиц в системе N было выбрано равным 10^6 . Как показали тестовые расчеты, в которых N изменялось от 10^5 до 10^6 , при выбранном N практически исчезает зависимость всех результатов моделирования, и в частности, максимального размера кластеров в системе, от этого числа.

Полное число частиц в системе N в данном моделировании было постоянным, а полное число частиц в единице объема n_{v0} (полная концентрация), которое не изменялось в каждом запуске, зависело от размера расчетной ячейки $L = \sqrt[3]{N/n_{v0}}$. В проведенных расчетах эта величина изменялась от 319.1 до 351.2. Температура в исходном состоянии T_0 задавалась в виде $T_0 = 1.1T_s(n_{v0})$, т.е. соответствовала равновесному газу выше бинодали. В таком состоянии система выдерживалась некоторое время до ее прихода в равновесное состояние, после следовал этап охлаждения системы по установленному линейному закону

$$T(t) = T_0 - \xi(t + t_b),$$

где ξ — скорость охлаждения, которая варьировалась от $1.4 \cdot 10^{-6}$ до 10^{-5} , t_b — время достижения бинодали из исходного состояния; отсчет времени идет от момента пересечения бинодали.

В данном моделировании не учитывается изменение числа частиц в единице объема n_v , происходящее при расширении парового облака или при нуклеации в потоке. Однако, как показано в [42], «конденсационный взрыв» происходит настолько быстро, что за его характерное время плотность пара меняется мало, и это изменение, в отличие от изменения температуры, принципиально сказывается на величинах, характеризующих точку «конденсационного взрыва».

Для получения распределения кластеров по размерам используется следующее определение кластера: две частицы относятся к одному кластеру, если между ними существует непрерывная цепочка частиц, расстояние между которыми меньше $r_b = 1.5$, при этом одна частица не может одновременно принадлежать двум кластерам. В соответствии с определением, частица, не имеющая соседей на расстоянии меньше r_b , представляет собой отдельный кластер — мономер. На основании данного определения производился кластерный анализ для получения распределения чисел кластеров по их размерам N_k , откуда вычислялась концентрация кластеров $n_k = N_k/L^3$.

Плотность пара в неравновесной двухфазной системе можно определить как суммарную концентра-

цию частиц, относящихся к докритическим кластерам

$$n_v = \sum_{k=1}^g kn_k. \quad (15)$$

При этом под жидкой фазой подразумевается дисперсная система сверхкритических кластеров (капель). Однако данное определение требует знания неизвестного из молекулярной динамики критического размера кластера g . В работах [21, 26] было показано, что основной вклад в сжимаемость вносят малые кластеры с размерами $k_m \lesssim 10$. Поэтому в (15) суммирование до критического размера g можно заменить суммированием до некоторого размера k_m . Значение k_m слабо меняется в различных условиях, и его можно оценить на линии насыщения из соотношения

$$\sum_{k=1}^{k_m} kn_k = \epsilon_g n_{vs}, \quad \epsilon_g = 0.9, \quad (16)$$

причем k_m слабо зависит от $\epsilon_g \lesssim 1$. Таким образом,

$$n_v \approx \sum_{k=1}^{k_m} kn_k. \quad (17)$$

Введем «плотностное» пересыщение $S_\rho = n_v/n_{vs}$ и установим его связь с S . Согласно [21]

$$n_v = \frac{n_1}{(1 - \kappa S)^2}, \quad n_{vs} = \frac{n_{1s}}{(1 - \kappa)^2}, \quad (18)$$

откуда следует искомая связь, проиллюстрированная для различных значений κ на рис. 2

$$S_\rho = S \left(\frac{1 - \kappa}{1 - \kappa S} \right)^2 = S \frac{Z_s^2}{Z^2} = \nu S, \quad \nu = \frac{Z_s^2}{Z^2}, \quad (19)$$

$$S = \frac{\kappa + \beta - \sqrt{2\kappa\beta + \beta^2}}{\kappa^2}, \quad \beta = \frac{(1 - \kappa)^2}{2S_\rho}.$$

Из рис. 2 видно, что в случае, когда неидеальность пара значительна ($\kappa = 0.1$), рост S заметно отстает от роста S_ρ вследствие «дефицита» мономеров в метастабильном паре.

Для расчета плотностного пересыщения S_ρ и истинного пересыщения S необходимы теплофизические свойства леннард-джонсовской системы, а также значения параметров ДПМ, определенные для потенциала межчастичного взаимодействия (14) с радиусом обрезания 2.5, использованного в данной работе. Такие теплофизические свойства приведены

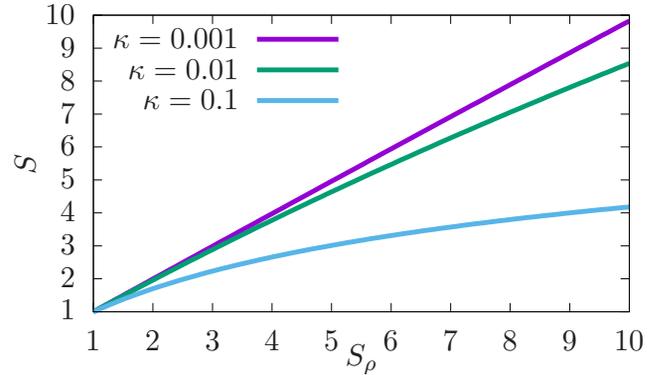


Рис. 2. Зависимость S от S_ρ при различных κ

в работах [21, 50]. Они были интерполированы следующими зависимостями:

$$\begin{aligned} n_\ell &= -0.2166T^2 - 0.2534T + 1.0617, \\ \sigma &= -1.811T + 1.852, \\ n_{vs} &= 40.710 \exp(-q/T), \quad q = 6.090. \end{aligned} \quad (20)$$

Из вида аппроксимации n_{vs} следует, что $q = T^2 (d \ln n_{vs}/dT)$ — теплота испарения для леннард-джонсовской системы. В силу того, что пар на линии насыщения слабо неидеален, будем в дальнейшем также считать, что $q \simeq T^2 (d \ln n_{1s}/dT)$. Параметры ДПМ для потенциала (14) были заимствованы из [21]: безразмерная длина Толмена $\delta = -0.07$ и безразмерная толщина поверхностного слоя кластера $\lambda = 2.1$.

Величина S_ρ рассчитывалась по данным МД-моделирования с использованием (17) и аппроксимации n_{vs} (20), а величина S вычислялась с помощью соотношений (19), термодинамических данных (20) и определения κ (3). Положение максимума S_ρ при охлаждении системы слабо зависит от k_m , что позволяет с большой точностью определить температуру в точке нуклеации и получить оценку критического размера g по аналитическим зависимостям (12) с использованием (19).

Степень конденсации x определяется суммарным количеством частиц в сверхкритических кластерах, отнесенным к общему числу частиц системы

$$x = \sum_{k=g}^{\infty} \frac{kN_k}{N} = 1 - \sum_{k=1}^{g-1} \frac{kn_k}{n_{v0}} \approx 1 - n_{v0}^{-1} \sum_{k=1}^{k_m} kn_k. \quad (21)$$

Важной для практического применения также является концентрация образовавшихся капель n_d , которую по данным молекулярной динамики в момент

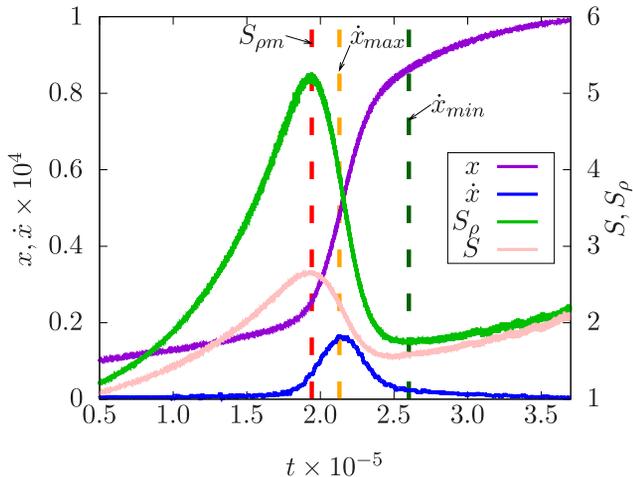


Рис. 3. Эволюция основных параметров системы в ходе МД-моделирования. $\xi = 10^{-6}$, $n_{v0} = 3/130$

достижения максимального пересыщения t_{max}^S можно определить как

$$n_d = \sum_{k=g}^{\infty} n_k. \quad (22)$$

3.2. Результаты моделирования

Изохорно охлаждаемая система вначале достигает линии насыщения, где пересыщение по определению равно единице. Поведение основных параметров в более поздние моменты времени показано на рис. 3. Видно, что пересыщение пара продолжает расти и достигает своего максимального значения $S_{\rho m} = S_{\rho}(t_m)$. В этот момент происходит наиболее интенсивное образование сверхкритических зародышей. Затем пересыщение резко падает, и достигает своего максимума скорость изменения степени конденсации $\dot{x}_{max} = \dot{x}(t_{max}^x)$, когда конденсация частиц на уже образовавшихся зародышах является определяющим процессом. После этого, при $t > t_{st}^x$, степень конденсации практически выходит на стационарное значение ($\dot{x}_{st} \approx \dot{x}(t_{st}^x)$), на рис. 3 момент t_{st}^x обозначен символом \dot{x}_{min}). Можно заметить, что при $t > t_{st}^x$ пересыщение вновь начинает расти. Это связано с тем, что в системе, где практически все вещество находится в жидкой фазе, мала концентрация пара. При этом уменьшается и скорость его конденсации на образовавшихся кластерах, т.е. этот процесс «замораживается», в то время как давление насыщения резко уменьшается при падении температуры. Заметим, что эволюция истинного пересыщения S качественно повторяет эволюцию S_{ρ} (рис. 3).

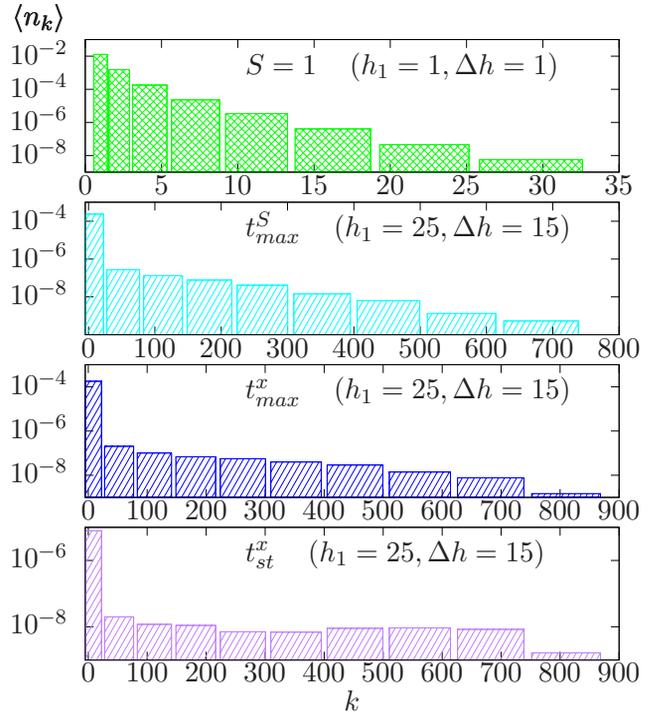


Рис. 4. Распределение кластеров по размерам n_k в моменты времени $S = 1$, t_{max}^S , t_{max}^x и t_{st}^x (см. легенду; в скобках указаны значения параметров h_1 и Δh оконного усреднения (24)). $\xi = 10^{-5}$, $n_{v0} = 3/130$

Поскольку зависимость $\dot{x}(t)$ хорошо описывается кривой Гаусса, момент времени t_{st}^x можно определить как отстоящий от t_{max}^x на $3\sigma_x$, где σ_x — среднеквадратичное отклонение для соответствующей кривой Гаусса:

$$t_{st}^x = t_{max}^x + 3\sigma_x, \quad \sigma_x = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{x(t_{max}^x)}{\dot{x}_{max}}. \quad (23)$$

Таким образом, результаты МД-моделирования качественно соответствуют предположениям о процессе нуклеации, сделанным в [7, 42].

На рис. 4 приведено распределение кластеров по размерам в различные моменты времени. Для построения распределения использовано усреднение со скользящим окном с переменной шириной h

$$\langle n_k \rangle = \sum_{i=k-h_k}^{k+h_k} \frac{n_i}{2h_k + 1}; \quad h_k = h_{k-1} + \Delta h. \quad (24)$$

Из рис. 4 видно, что в состоянии равновесия $S = 1$ распределение кластеров по размерам соответствует формулам (4)–(6). При $t = t_{max}^S$ максимальный размер кластера в системе резко возрастает за счет роста сверхкритических кластеров, достигая почти макроскопической величины. При $t = t_{max}^x$ рост

кластеров продолжается, и их спектр становится почти плоским в широком интервале k , а при $t = t_{st}^x$ в области крупных кластеров заметен максимум. В целом, такая картина также соответствует представлениям работ [7, 42].

4. КИНЕТИКА ВЗРЫВНОЙ НУКЛЕАЦИИ

Целью данного раздела является распространение аналитического подхода к описанию кинетики нестационарной нуклеации [7, 42] на случай неидеального пара с уравнением состояния (8). Скорость роста капли определяется разностью потоков конденсирующихся ψ и испаряющихся частиц ϕ :

$$\frac{1}{\Sigma} \frac{dk}{dt} = \psi - \phi, \quad (25)$$

где

$$\Sigma = 4\pi r_\ell^2 [k_0(k)(\eta^{-1} - 1) + k]^{2/3}$$

— полная площадь кластера [21]. Поскольку можно записать с достаточно большой точностью [21]

$$\sum_{k=1}^{\infty} k^{1/2} n_k = n_1 Z^{-3/2} = n_{vs} S Z_s^2 Z^{-3/2},$$

то

$$\begin{aligned} \psi &= \sum_{k=1}^{\infty} k n_k \frac{v_k}{4} = \frac{v}{4} \sum_{k=1}^{\infty} k^{1/2} n_k = \\ &= \frac{v}{4} n_{vs} S Z_s^2 Z^{-3/2}, \end{aligned} \quad (26)$$

где $v_k = vk^{-1/2}$ — тепловая скорость кластера, содержащего k частиц. Выражение для испаряющегося потока найдем из условия равенства обоих потоков на линии насыщения

$$\phi = \psi \Big|_{S=1} = \frac{v}{4} n_{vs} Z_s^{1/2}. \quad (27)$$

Нетрудно убедиться, что для сверхкритических кластеров отношение $[k_0(k)(\eta^{-1} - 1) + k]^{2/3} / k^{2/3}$ равно 0.3 при $k = 300$ и 0.1 при $k = 1000$. Это позволяет записать скорость роста кластера в упрощенном виде

$$\begin{aligned} \frac{dk}{dt} &= \frac{Z^{1/2} - Z^2 Z_s^{-3/2} S^{-1}}{(\pi n_v v r_\ell^2)^{-1}} \times \\ &\times [k_0(k)(\eta^{-1} - 1) + k]^{2/3} \simeq k^{2/3} \frac{l}{\tau}, \end{aligned} \quad (28)$$

где

$$l = Z^{1/2} - Z^2 Z_s^{-3/2} S^{-1}, \quad \tau = (\pi n_v v r_\ell^2)^{-1}.$$

Проинтегрировав данное выражение, получим число частиц в образовавшемся в момент времени t' кластере к моменту времени t [42]:

$$k^{1/3}(t, t') = g_{TPM}^{1/3}(t') + (l/3\tau)(t - t'). \quad (29)$$

Степень конденсации $x = 1 - n_v/n_{v0}$ определяется интегралом [7]

$$x = \int_0^t k(t, t') I(t') dt', \quad (30)$$

откуда

$$\dot{x} = I(t) g_{TPM}(t) + \int_0^t \frac{dk(t, t')}{dt} I(t') dt'. \quad (31)$$

Далее будем пренебрегать первыми слагаемыми в выражениях (29) и (31) аналогично [42], что справедливо при достаточно большой скорости роста кластеров

$$P_1 = \tau g_{TPM}^{1/3} / \Delta t_m l \ll 1 \quad (32)$$

и малой скорости изменения пересыщения

$$P_2 = \Delta t_m / \Delta t_S \ll 1. \quad (33)$$

Здесь Δt_m и Δt_S — характерные длительность взрывной конденсации и время изменения пересыщения, соответственно. Использование стационарной скорости нуклеации в (30) и (31) оправдано, если Δt_m много больше времени релаксации спектра размеров малых кластеров Δt . Это условие может быть записано в виде [21]

$$P_3 = \frac{\Delta t}{\Delta t_m} = \frac{9\tau\nu}{16\Delta t_m} \frac{T g_{TPM}^{2/3}}{Z_s^2 \sigma r_\ell^2} \ll 1. \quad (34)$$

Выполнение условий (32), (33) и (34) будет рассмотрено в разд. 5.1.

Выражая пересыщение через степень переохлаждения

$$S(t) = \exp[q\theta(t)/T],$$

аналогично [7, 42] разложим скорость нуклеации по t в окрестности точки t_{max}^S , где пересыщение достигает максимума, пренебрегая зависимостью от времени всех величин, кроме S и θ . Тогда для скорости нуклеации $I_{TPM}(t)$ (9) в ДПМ получим

$$\begin{aligned} I_{TPM}(t) &= I_m e^{-\omega(\theta_m - \theta)}, \\ \omega &= \frac{32\pi\sigma^3}{3n_\ell^2 q^2 T \theta_m^2} \left(3\gamma_{g_{TPM}} - 2 \right), \end{aligned} \quad (35)$$

$$\theta(t) = \theta_m - \alpha(t - t_{max}^S)^2, \quad \alpha = -\frac{1}{2} \frac{d^2\theta}{dt^2},$$

где $I_m = I_{TRM}(t_{max}^S)$ — максимальное значение скорости нуклеации. Для скоростей нуклеации, задаваемых выражениями (10) (КТН) и (13) (СКТН) в (35) достаточно положить

$$\omega = \frac{32\pi\sigma^3}{3n_l^2 q^2 T \theta_m^2}.$$

Это дает возможность проинтегрировать выражения (30) и (31) [42]:

$$x = \frac{l^3 I_m}{54\tau^3 \alpha^2 \omega^2}, \quad \dot{x} = \frac{l^3 I_m}{36\tau^2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3 \omega^3}}, \quad (36)$$

$$\ddot{x} = \frac{l^3 I_m}{9\tau^3 \alpha \omega}. \quad (37)$$

Уравнение массового баланса можно записать в виде

$$n_v = (1-x)n_{v0}. \quad (38)$$

Переписывая (19) в виде

$$(1-\kappa S)^2 \dot{S}_\rho = (1-\kappa)^2 S \quad (39)$$

и, пренебрегая временной зависимостью κ , продифференцируем (39) по времени:

$$Z^2 \dot{S}_\rho - 2\kappa Z \dot{S} S_\rho = Z_s^2 \dot{S}. \quad (40)$$

Отсюда найдем, что в точке экстремума S равны нулю обе производные:

$$\dot{S}_\rho = \dot{S} = 0. \quad (41)$$

Продифференцировав (40) еще раз по времени, получим при $t = t_{max}^S$

$$(\kappa S - 1)^2 \ddot{S}_\rho + 2\kappa S_\rho (\kappa S - 1) \ddot{S} = (\kappa - 1) \ddot{S}, \quad (42)$$

откуда

$$\ddot{S}_\rho = \left(\frac{2}{1-\kappa S} - 1 \right) \nu \ddot{S}. \quad (43)$$

Деля уравнение массового баланса на n_{vs} , получим выражение

$$x = 1 - \frac{S_\rho}{\tilde{S}}, \quad \tilde{S} = \frac{n_{v0}}{n_{vs}}, \quad (44)$$

дифференцирование которого по времени с учетом условия $\dot{S} = 0$ и зависимости $n_{vs} = n_0 e^{-q/T}$ (20), позволяет записать

$$\dot{x} \simeq -\frac{S_\rho}{\tilde{S}} \frac{q\dot{T}}{T^2} = (x-1) \frac{q\dot{T}}{T^2}. \quad (45)$$

Дважды дифференцируя (44) с учетом (33), найдем, что при $t = t_{max}^S$

$$\ddot{x} \simeq -\frac{\dot{S}_\rho}{\tilde{S}}. \quad (46)$$

Пренебрегая скоростью изменения температуры по сравнению со скоростью изменения S_ρ , из определения степени переохлаждения θ получим после дифференцирования

$$\dot{\theta} \simeq \frac{T}{q} \dot{S}, \quad \dot{S} = \frac{q}{T} S \dot{\theta}. \quad (47)$$

Повторно дифференцируя данное выражение в точке, где $\dot{S} = 0$, получим с учетом (35)

$$\ddot{S} = \frac{q}{T} S \ddot{\theta} = -2\alpha S \frac{q}{T}. \quad (48)$$

Отсюда с учетом (38) и связи \ddot{S}_ρ и \ddot{S} (43) найдем в точке $t = t_{max}^S$

$$\ddot{S}_\rho = -2\alpha \frac{q}{T} \left(\frac{2}{1-\kappa S} - 1 \right) S_\rho. \quad (49)$$

Подставим данное выражение в (46), учитывая (44):

$$\ddot{x} = 2\alpha \frac{q}{T} (1-x) \left(\frac{2}{1-\kappa S} - 1 \right). \quad (50)$$

С учетом (37) окончательно запишем

$$\alpha = \sqrt{\frac{1}{18} \frac{l^3}{\tau^3} \frac{I_m T}{\omega q (1-x)} \left(\frac{2}{1-\kappa S} - 1 \right)^{-1}}. \quad (51)$$

Из (35) следует, что время действия источника

$$\Delta t_m = \frac{1}{\sqrt{\alpha \omega}}, \quad (52)$$

время изменения пересыщения

$$\Delta t_s = \sqrt{\frac{T}{2\alpha q}}.$$

Концентрация образовавшихся капель в момент $t = t_{max}^S$ находится с помощью (35) [42]

$$n_d = \int_{-\infty}^{\infty} I dt \approx \sqrt{\pi} I_m \Delta t_m, \quad I_m = I(\theta_m). \quad (53)$$

Поскольку речь идет о каплях, образовавшихся в процессе «конденсационного взрыва», а скорость нуклеации I практически равна нулю до и после этой стадии, пределы интегрирования в (53) можно распространить до бесконечности. С учетом предполагаемой симметрии $I(t)$ относительно времени t_{max}^S (см. (35)) можно заключить, что концентрация капель в момент t_{max}^S равна $n_d/2$.

Система уравнений, определяющая величины, характеризующие «конденсационный взрыв», получается подстановкой (45) в (36):

$$\begin{aligned} x(t) &= \frac{l^3 I_m(x, t)}{54\tau^3 \alpha^2 \omega^2}, \\ \frac{l^3 I_m(x, t)}{36\tau^2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3 \omega^3}} &= [x(t) - 1] \frac{q\dot{T}}{T^2}. \end{aligned} \quad (54)$$

Данная система является трансцендентной и может быть решена методом последовательных приближений относительно неизвестных x и t .

5. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ КИНЕТИКИ НУКЛЕАЦИИ

5.1. Нуклеация в леннард-джонсовской системе

Для решения системы уравнений (54) были использованы интерполяционные зависимости (20), параметры ДПМ δ и λ были заимствованы из [21]. Для последующего сравнения аналитических результатов с результатами численного моделирования использованы условие $n_{v0} = \text{const}$, а также линейный закон изменения температуры $T = 1.3 - \xi t$. Система уравнений (54) решалась с использованием выражений для скорости нуклеации в моделях ДПМ, КТН и СКТН (формулы (9), (10) и (13); величины, соответствующие этим моделям, отмечены далее нижними индексами TPM, CNT и SCCNT). При этом в расчетах по моделям КТН и СКТН не учитывалась неидеальность пара, для чего во всех формулах разд. 4 полагалось $\kappa = 0$, $Z = 1$, $S_\rho = S$.

Результаты расчетов для моделей ДПМ и КТН показаны на рис. 5–8. Видно, что ДПМ в сравнении с КТН в точке максимального пересыщения при большой скорости охлаждения предсказывает меньшие пересыщения (рис. 5). Характерной особенностью КТН является отсутствие решения при $\xi \gtrsim 10^{-5}$, что указывает на границу области лабильности. О том же свидетельствует и особенность T_{CNT} на рис. 6 и 10, а также особенность S_ρ на рис. 11. При фиксированной скорости охлаждения особенности S , g и T для КТН проявляются при малых плотностях, а для ДПМ они отсутствуют (рис. 7 и 8). Согласно ДПМ «конденсационный взрыв» находится в метастабильной области и характеризуется отсутствием особенностей, что соответствует данным МД-моделирования (разд. 5.2). Для КТН, напротив, имеется особенность критического размера ($g \rightarrow 0$ при $S \rightarrow \infty$), что видно на рис. 5, причем достигаются значения $g < 10$, при которых кластер

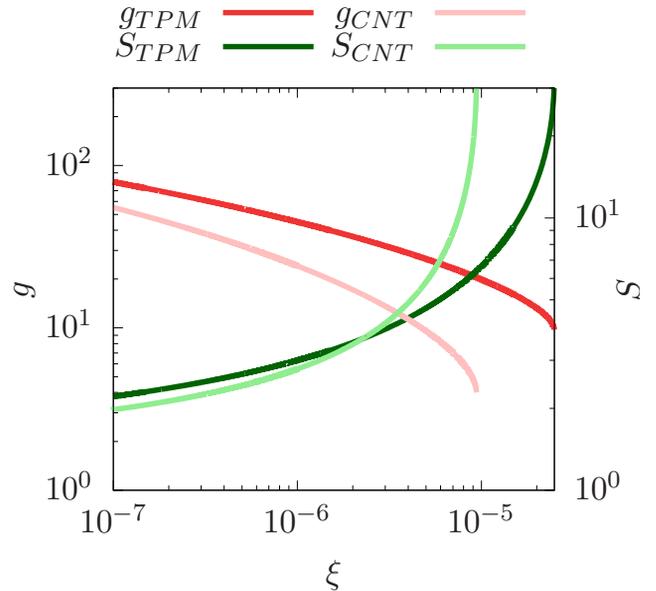


Рис. 5. Зависимость критического размера и пересыщения от скорости охлаждения при $t = t_{max}^S$ и $n_{v0} = 3/130$

заведомо нельзя считать макроскопической каплей. Критический размер в ДПМ оказывается гораздо больше, чем в КТН. На рис. 6 также хорошо заметно, что при увеличении ξ падает Z , при этом пар существенно отличается от идеального.

Рисунки 7 и 8 иллюстрируют результаты расчетов в области параметров, недоступной для численного моделирования (малая скорость охлаждения и полная концентрация частиц). Интересно отметить, что пар становится существенно неидеальным (малые Z) не только при большой полной концентрации частиц n_{v0} , но и при малой (рис. 8), что является следствием резкого роста пересыщения.

Выполнение критериев справедливости приближений (32)–(34), использованных при выводе системы уравнений (54), проанализировано на рис. 9. Для расчета величин критериев как функций ξ все переменные брались в точке максимального пересыщения $t = t_{max}^S$, т.е. использовалось решение системы (54); Δt_m находилось по формуле (52).

Видно, что все критерии нарушаются при достаточно больших ξ , а раньше всего нарушается критерий (34), т.е. проявляется нестационарность скорости образования сверхкритических зародышей. Кроме того, применимость рассматриваемой аналитической модели ограничена слишком малыми значениями $Z < 0.5$, как видно из рис. 6 и 8. Критерии же (32) и (33) достаточно хорошо выполняются во всем рассмотренном интервале значений параметров.

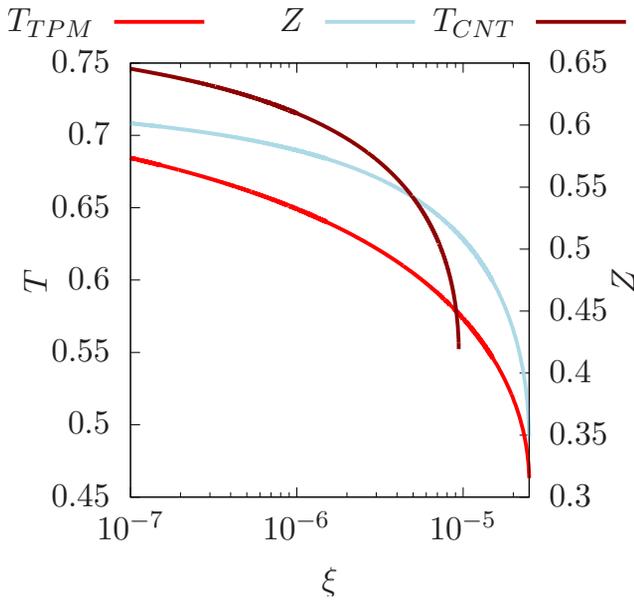


Рис. 6. Величины T и Z при $t = t_{max}^S$ как функции скорости охлаждения; $n_{v0} = 3/130$

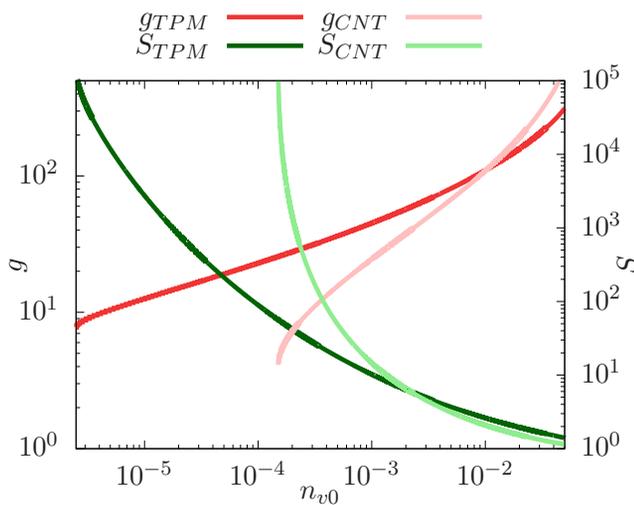


Рис. 7. Зависимость критического размера и пересыщения от полной концентрации частиц при $\xi = 10^{-10}$

5.2. Сравнение результатов МД-моделирования и аналитических расчетов

Параметры «конденсационного взрыва», полученные из данных МД-моделирования при $t = t_{max}^S$, сравниваются с результатами аналитических расчетов для различных полных концентраций пара на рис. 10–12. Как видно из рис. 10, модель ДПМ качественно и количественно соответствует численному моделированию, КТН не соответствует даже качественно, а СКТМ качественно верно воспроизво-

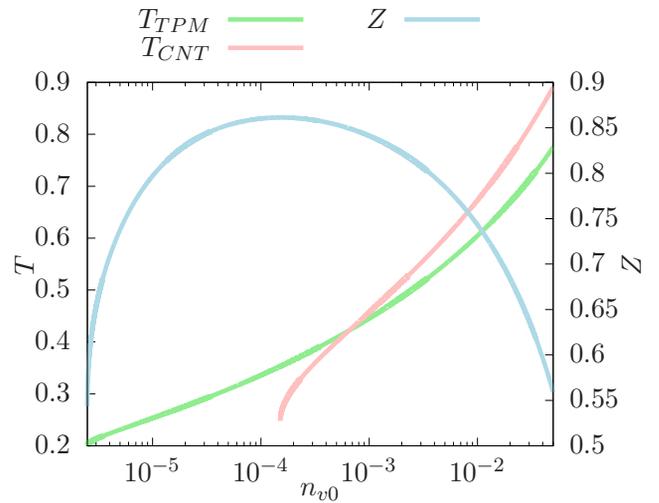


Рис. 8. Зависимость Z и T от полной концентрации частиц при $\xi = 10^{-10}$

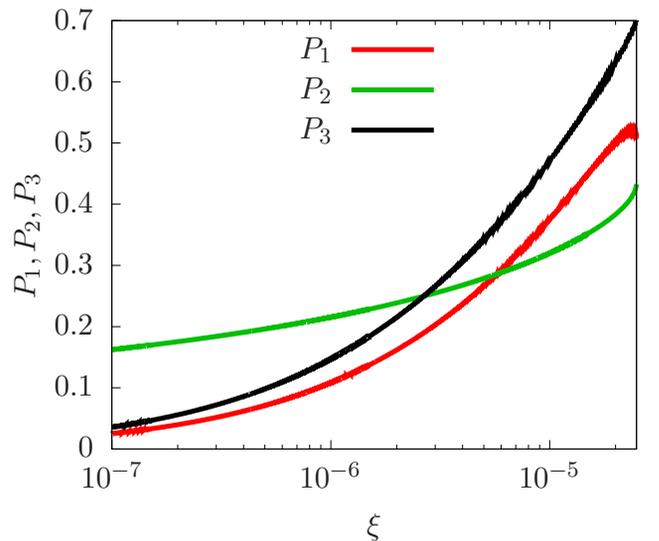


Рис. 9. Выполнение критериев справедливости использованных приближений (32)–(34) при различных скоростях охлаждения для $n_{v0} = 3/130$

дит тенденции зависимостей, но дает существенно завышенные значения температуры. Для величины S_p соответствие модели ДПМ оказывается количественно хуже, но видно, что эта модель все же наилучшим образом описывает результаты МД-моделирования (рис. 11). СКТН в этом случае дает сильно заниженные значения S_p . Расхождение ДПМ с результатами численного моделирования может быть вызвано такими факторами как недостаточная точность оценки плотности пара, близость параметров моделируемой системы к области спиноподобного распада, а также выход за пределы при-

менимости теории при слишком малых Z . Концентрация кластеров в точке максимального пересыщения $n_d/2$ (рис. 12), вычисленная по ДПМ (формула (53)), также демонстрирует удовлетворительное согласие с численными результатами, а СКТН дает существенно завышенные значения. Точность КТН здесь оказывается сравнимой с ДПМ, но последняя лучше описывает тренд результатов моделирования. Отметим довольно слабую зависимость $n_d/2$ от полной концентрации пара, что проявляется как в результатах МД-моделирования, так и в аналитическом расчете.

Значительное расхождение ДПМ и МД в единственной точке при $\xi = 10^{-6}$ (рис. 12 а), возможно, объясняется погрешностями МД-моделирования, поскольку при малых скоростях охлаждения мала и концентрация кластеров критического размера, так что для таких значений ξ статистика для оценки $n_d/2$ могла быть недостаточной, что, как известно, приводит к завышению численной оценки. Не исключено, что для уточнения этой величины нужно увеличить число частиц в расчетной ячейке.

При проведении расчетов по КТН и СКТН не учитывалась неидеальность пара, поэтому представляет интерес оценка фактора сжимаемости, к которому приводит использование этих моделей. Для этого используем соотношение

$$Z \simeq \sum_{k=1}^{10} \bar{n}_k \left(\sum_{k=1}^{10} k \bar{n}_k \right)^{-1}, \quad (55)$$

где \bar{n}_k берется в соответствии с моделями КТН и СКТН (см. разд. 2). Тогда для $n_{v0} = 3/130$ и $\xi = 10^{-5}$, что соответствует значениям параметров на рис. 10–12, получим $Z \simeq 0.16$ для КТН и СКТН (близкие значения Z объясняются тем, что в точке максимального пересыщения для СКТН температура выше, чем для КТН, но меньшее пересыщение компенсирует различие значений). Отсюда можно сделать вывод о том, что обе модели без учета неидеальности пара оказываются внутренне противоречивыми. В КТН и СКТН неучет неидеальности частично компенсирует неточный учет размерной зависимости поверхностного натяжения кластера, что может сближать результаты ДПМ и этих моделей.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что ДПМ в целом наилучшим образом описывает результаты МД-моделирования.

5.3. Нуклеация в паре диоксида кремния

Убедиться в том, что учет уравнения состояния конденсирующегося пара существен не только для

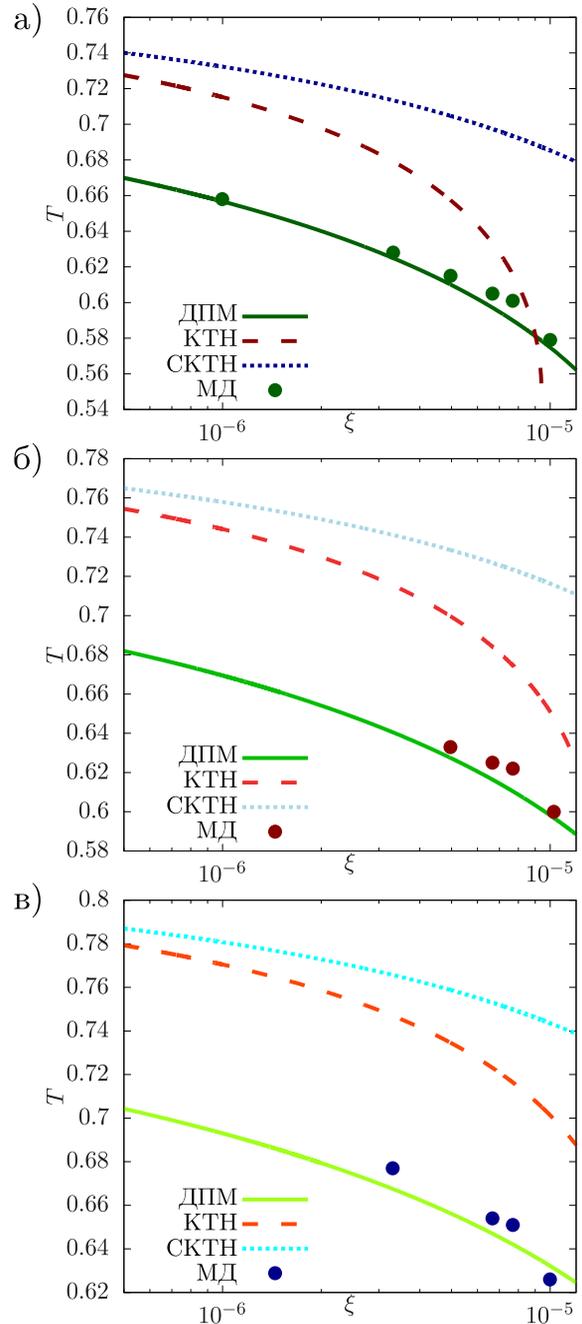


Рис. 10. Сравнение температуры при $t = t_{max}^S$ как функции ξ , вычисленной по аналитическим моделям КТН, СКТН и ДПМ (кривые) и полученной из данных МД-моделирования (точки) (см. легенду). а — $n_{v0} = 3/130$, б — $n_{v0} = 3.5/130$, в — $n_{v0} = 4/130$

леннард-джонсовской системы, можно, рассмотрев нуклеацию в паре SiO_2 . Выбор этого вещества связан, во-первых, с тем, что аналитические расчеты для него с использованием КТН уже были сделаны в [42], а, во-вторых, с уже упоминавшейся задачей

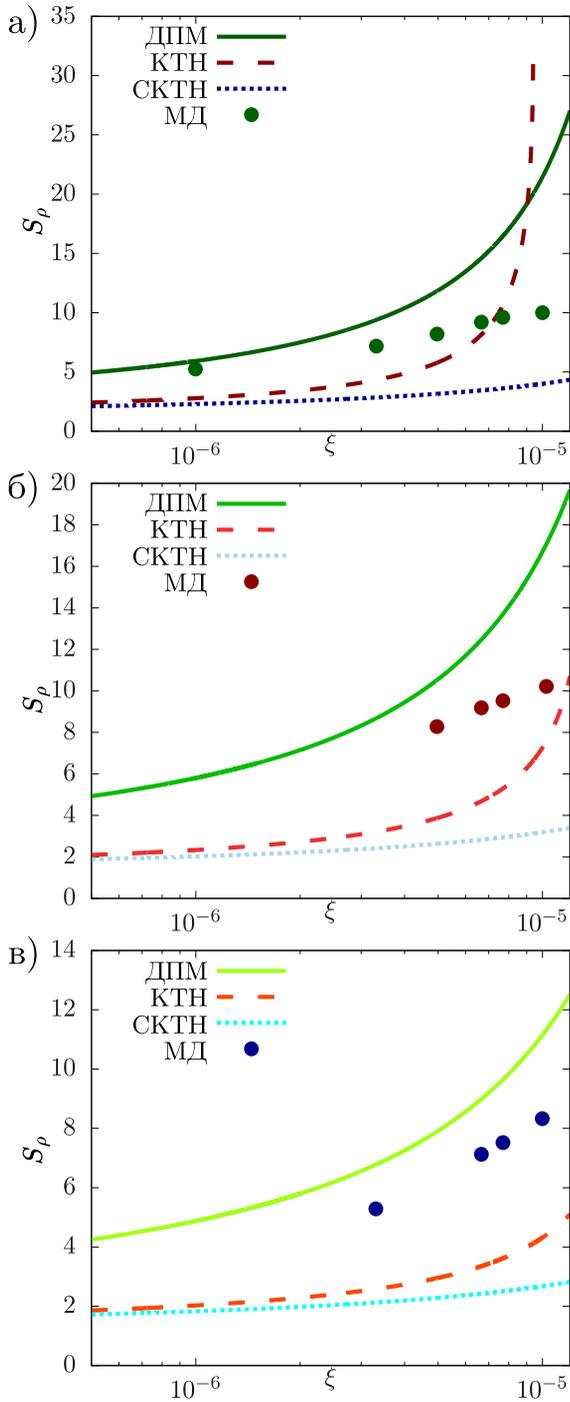


Рис. 11. То же, что на рис. 10, для величины S_p

об образовании и эволюции реголита.

Пренебрегая влиянием изменения давления паров на кинетику нуклеации, для расчетов можно приближенно положить $n_{v0} = \chi p/T$, где χ — доля молекул SiO_2 в газовом потоке, а давление p и температура T этого потока берутся в точке максимума пересыщения. Теплофизические величины, характе-

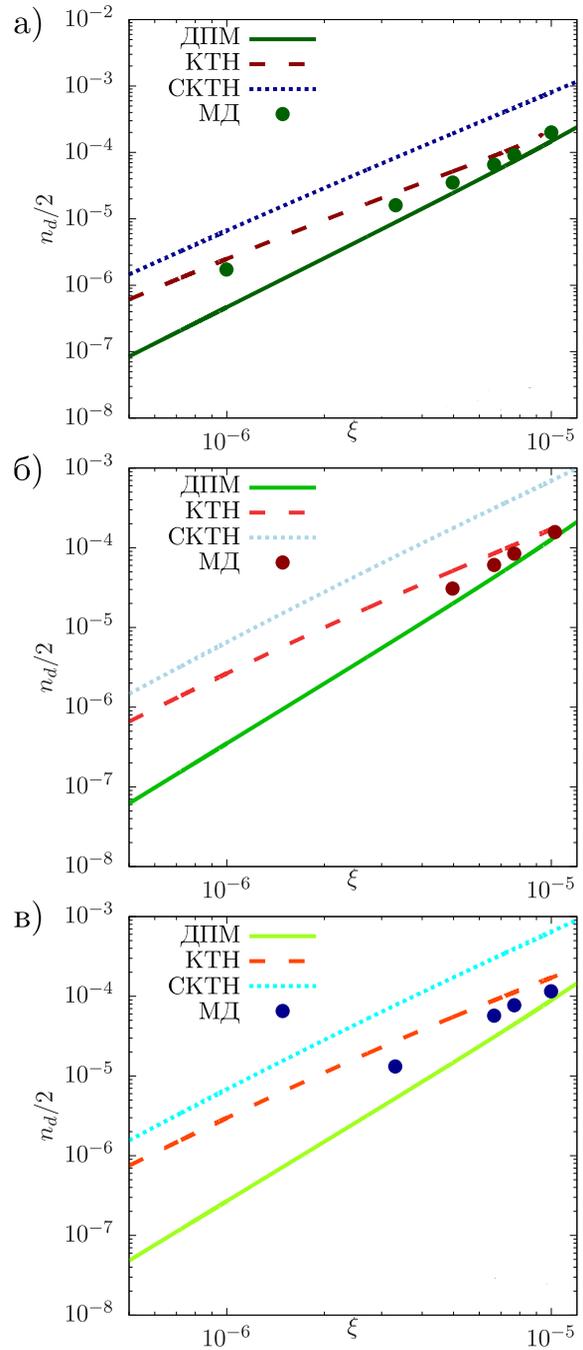


Рис. 12. То же, что на рис. 10, для величины $n_d/2$

ризующие окись кремния и ее пар, а также параметры газового потока заимствованы из [42], а для расчетов по модели ДПМ брались те же значения, что и для леннард-джонсовской системы: $\delta = -0.07$ и $\lambda = 2.1$.

Результаты расчетов, приведенные на рис. 13, качественно схожи с результатами для леннард-джонсовской системы, однако, в отличие от нее, при

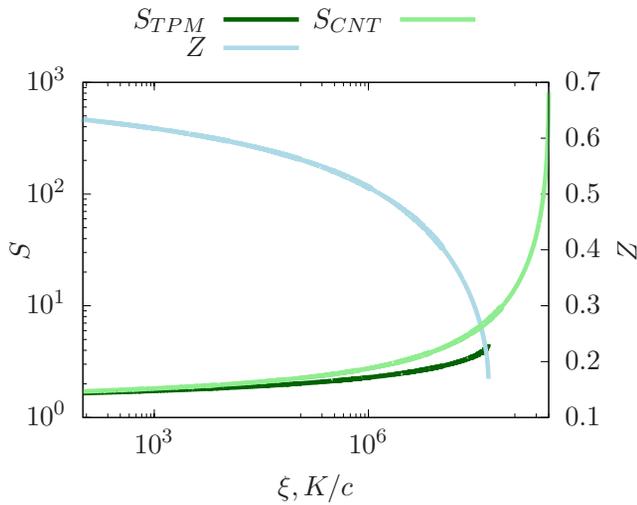


Рис. 13. Зависимость пересыщения и фактора сжимаемости от скорости охлаждения ξ , рассчитанные для моделей КТН и ДПМ для условий [42]

увеличении скорости охлаждения резкое падение Z предшествует выходу в область лабильности. Поэтому со стороны больших значений диапазон ξ ограничен величиной $Z \sim 0.1$, при которой расчетное значение критического размера по КТН становится отрицательным. Аналогично леннард-джонсовской системе, расчет по КТН приводит к гораздо более высоким значениям S и, соответственно, низким g . Заметим, что для КТН при $\xi = 1.4 \cdot 10^3$ К/с, что является скоростью охлаждения в [42], воспроизводятся значения параметров в точке максимума пересыщения, полученные в этой работе.

Отметим также отсутствие подобия результатов, полученных для SiO_2 и леннард-джонсовской системы даже при использовании безразмерных величин. Например, если в качестве единиц энергии и длины для SiO_2 взять $q/5$ и $n_e^{-1/3}$, соответственно, то получим, что резкое падение Z на рис. 13 соответствует безразмерной скорости охлаждения порядка 10^4 . Это более чем на восемь порядков величины превосходит соответствующее значение для леннард-джонсовской системы (рис. 6).

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе рассмотрена задача о нестационарной нуклеации при фазовом переходе пар-жидкость. Развита аналитический подход к описанию кинетики этого процесса, учитывающий неидеальность конденсирующегося пара. Использовано полученное ранее уравнение состояния пара, которое предполагает, что его неидеальность обусловле-

на наличием легчайших кластеров, содержащих менее 10 мономеров. Концентрация таких кластеров велика не только при высокой полной концентрации пара, но и при его низкой плотности, но высоких пересыщениях. В таких состояниях пар является сильно неидеальным, что существенно сказывается на скорости образования сверхкритических кластеров. Найдено самосогласованное аналитическое решение задачи о кинетике нуклеации быстро охлаждаемого пара, основывающееся на трех моделях малых кластеров: КТН, СКТН и ДПМ. Последняя корректно учитывает зависимость работы образования кластера от его размера. Результаты расчетов с использованием этих моделей приводят к качественно различным результатам, а именно, указывают на существование такой области параметров системы, где ДПМ предсказывает метастабильное состояние в точке максимального пересыщения пара, в то время как КТН указывает на состояние его лабильности.

Для численного моделирования рассматриваемого процесса использован метод молекулярной динамики для леннард-джонсовской системы. Предложена методика численного определения основных параметров, характеризующих «конденсационный взрыв», пересыщения и степени конденсации, а также времени начала нуклеации. Определен спектр размеров присутствующих в паре кластеров. Показано, что эволюция всех величин, в частности, колоколообразная зависимость от времени степени пересыщения, полностью соответствует предполагаемой в аналитической модели.

Сравнение результатов МД-моделирования и аналитических расчетов показывает, что вариант расчета с использованием ДПМ наилучшим образом соответствует результатам численного моделирования, имеется удовлетворительное количественное соответствие в точке максимума пересыщения его значения, температуры системы и концентрации сверхкритических кластеров. Таким образом, проведено моделирование нестационарной в целом нуклеации, в ходе которой скорость образования сверхкритических кластеров можно считать квазистационарной. Удовлетворительное согласие результатов МД-моделирования и аналитических расчетов позволяет говорить о корректности модели и достаточной точности получаемых с ее помощью результатов, а также предполагать, что модель дает разумные результаты и вне области параметров, доступных для МД-моделирования.

Аналитические расчеты, проведенные для нуклеации двуокиси кремния, также демонстрируют значительное различие в результатах с

использованием ДПМ и КТН. При этом в точке максимального пересыщения пар оказывается еще более неидеальным, чем в леннард-джонсовской системе. Это указывает на то, что, возможно, неидеальность пара при «конденсационном взрыве» является его универсальным свойством, не зависящим ни от вещества, ни от условий охлаждения системы.

Таким образом, при рассмотрении кинетики нестационарной нуклеации необходимо учитывать не только зависимость работы образования критического кластера от его размера, но и неидеальность конденсирующегося пара. Эта неидеальность может быть учтена с помощью предложенного в работе уравнения состояния, которое должно быть применимо для любого вещества в метастабильной области.

ЛИТЕРАТУРА

1. V. E. Bondybey, J. H. English, *J. Chem. Phys.* **74**, 6978 (1981).
2. T. Masubuchi, J. F. Eckhard, K. Lange et al, *J. Chem. Phys.* **89**, 023104 (2018).
3. S. I. Anisimov, B. S. Luk'yanchuk, *Phys. Usp.* **45**, 293 (2002).
4. B. Chimier, V. T. Tikhonchuk, *Phys. Rev. B* **79**, 184107 (2009).
5. M. E. Povarnitsyn, T. E. Itina, P. R. Levashov, and K. V. Khishchenko, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 3108 (2013).
6. Н. А. Иногамов, В. В. Жаховский, В. А. Хохлов, *ЖЭТФ* **154**, 92 (2018).
7. Ю. П. Райзер, *ЖЭТФ* **37**, 1741 (1959).
8. Я. Б. Зельдович, *ЖЭТФ* **12**, 525 (1942).
9. M. Volmer, A. Weber, *Z. Phys. Chem.* **199**, 277 (1926).
10. R. Becker, W. Döring, *Ann. Phys.* **416**, 719 (1935).
11. J. H. ter Horst, D. Kashchiev, *J. Chem. Phys.* **123**, 114507 (2005).
12. E. N. Chesnokov, L. N. Krasnoperov, *J. Chem. Phys.* **126**, 144504 (2007).
13. M. Horsch, J. Vrabec, H. Hasse, *Phys. Rev. E* **78**, 011603 (2008).
14. I. Napari, J. Julin, H. Vehkamäki, *J. Chem. Phys.* **133**, 154503 (2010).
15. A. S. Abyzov, J. W. P. Schmelzer, A. A. Kovalchuk et al, *J. Non-Cryst. Solids* **356**, 2915 (2010).
16. G. Wilemski, *J. Chem. Phys.* **103**, 1119 (1995).
17. R. H. Heist, H. He, *J. Chem. Phys.* **23**, 781 (1994).
18. E. Ruckenstein, Y. S. Djikaev, *Adv. Colloid Interface Sci.* **118**, 51 (2005).
19. J. D. Gunton, *J. Stat. Phys.* **95**, 903 (1999).
20. D. I. Zhukhovitskii, *J. Chem. Phys.* **101**, 5076 (1994).
21. D. I. Zhukhovitskii, D. I. J. *J. Chem. Phys.* **144**, 184701 (2016).
22. D. I. Zhukhovitskii, *J. Chem. Phys.* **110**, 7770 (1999).
23. Д. И. Жуховицкий, *ЖЭТФ* **109**, 839 (1996).
24. Д. И. Жуховицкий, *ЖЭТФ* **113**, 181 (1998).
25. Д. И. Жуховицкий, *ЖЭТФ* **121**, 396 (2002).
26. D. I. Zhukhovitskii, *J. Chem. Phys.* **142**, 164704 (2015).
27. D. I. Zhukhovitskii, V. V. Zhakhovsky, *J. Chem. Phys.* **152**, 224705 (2020).
28. P. R. ten Wolde, D. Frenkel, *J. Chem. Phys.* **109**, 9901 (1998).
29. S. Toxvaerd, *J. Chem. Phys.* **119**, 10764 (2003).
30. K. K. Tanaka, K. Kawamura, H. Tanaka et al, *J. Chem. Phys.* **122**, 184514 (2005).
31. J. Wedekind, J. Wölk, D. Reguera et al, *J. Chem. Phys.* **127**, 154515 (2007).
32. K. K. Tanaka, H. Tanaka, T. Yamamoto et al, *J. Chem. Phys.* **134**, 204313 (2011).
33. I. Napari, J. Julin, H. Vehkamäki, *J. Chem. Phys.* **131**, 244511 (2009).
34. V. G. Baidakov, A. O. Tipeev, K. S. Bobrov et al, *J. Chem. Phys.* **132**, 234505 (2010).
35. J. Diemand, R. Angéilil, K. K. Tanaka et al, *J. Chem. Phys.* **139**, 074309 (2013).

36. K. K. Tanaka, J. Diemand, R. Angélil et al, J. Chem. Phys. **140**, 194310 (2014).
37. R. Angélil, J. Diemand, K. K. Tanaka et al, J. Chem. Phys. **143**, 064507 (2015).
38. K. J. Oh, X. C. Zeng, J. Chem. Phys. **114**, 2681 (2001).
39. J. Merikanto, H. Vehkamäki, E. Zapadinsky, J. Chem. Phys. **121**, 914 (2004).
40. A. V. Neimark, A. Vishnyakov, J. Phys. Chem. **109**, 5962 (2005).
41. J. Merikanto, E. Zapadinsky, H. Vehkamäki, J. Chem. Phys. **125**, 084503 (2006).
42. Д. И. Жуховицкий, А. Г. Храпак, И. Т. Якубов, ТВТ **21**, 982 (1983).
43. Д. И. Жуховицкий, А. Г. Храпак, И. Т. Якубов, ТВТ **21**, 1197 (1983).
44. J. L. Katz, M. Blander, J. Colloid Interface Sci. **42**, 496 (1973).
45. A. Laaksonen, I. J. Ford, M. Kulmala, Phys. Rev. E **49**, 5517 (1994).
46. W. Band, J. Chem. Phys. **7**, 324 (1939).
47. W. Band, J. Chem. Phys. **7**, 927 (1939).
48. Д. И. Жуховицкий, Журнал физической химии, **67**, 1962 (1993).
49. A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger et al., Comp. Phys. Comm. **271**, 108171 (2022).
50. S. I. Anisimov, D. O. Dunikov, V. V. Zhakhovskii et al, J. Chem. Phys. **110**, 8722 (1999).

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР И ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ФУЛЛЕРЕНОВ C₅₀ И C₇₀ С АТОМАМИ ГАЛОГЕНОВ Cl И Br

А. И. Мурзашиев, А. П. Жуманазаров

Марийский государственный университет, физико-математический факультет
424000, Йошкар-Ола, Россия

Поступила в редакцию 5 сентября 2023 г.,
после переработки 21 сентября 2023 г.
Принята к публикации 21 сентября 2023 г.

В рамках приближения статических флуктуаций для модели Хаббарда вычислен энергетический спектр и спектр оптического поглощения соединений C₅₀Cl₁₀ и C₇₀Br₁₀. Спектры оптического поглощения исследованных систем, вычисленные с учетом того, что углерод в узлах присоединения атомов хлора или брома из гибридного sp^2 -состояния переходит в гибридное sp^3 -состояние. Кривые спектра оптического поглощения, полученные в рамках предложенной модели, на качественном уровне согласуются с экспериментальными данными.

DOI: 10.31857/S0044451024010097

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес исследователей к изучению соединений на основе фуллеренов в определенной степени связан с поиском новых соединений, кандидатов основы элементной базы для микро- и наноэлектроники. Этот интерес поддерживается также и развитием методов молекулярного дизайна [1]. В этом плане в первую очередь интерес вызывают эндоэдральные фуллерены. Эти соединения представляют собой фуллерен с атомом металла внутри его углеродной оболочки. Электронное строение таких систем с хорошей точностью может быть описано как электронная подсистема чистого без примесей фуллерена, на вакантные энергетические уровни которой добавлены избыточные электроны — валентные электроны атома металла. Таким образом, валентные электроны этого атома металла переходят в π -электронную подсистему фуллерена.

Кроме того, давно уже намечается интерес и к другому типу соединений на основе фуллеренов. По аналогии с эндоэдральными их удобно назвать *экзоэдральными* фуллеренами. В этих соединениях примесные атомы располагаются не внутри фуллерено-

вой оболочки, а на ее поверхности. Такими примесными атомами, как правило, являются атомы химических элементов группы галогенов, например Cl, Br и др., а также группы атомов, содержащие атомы галогенов. Хорошим примером такой группы атомов являются так называемые трифторметильные группы CF₃. Такие атомы и группы атомов являются сильными окислителями, и присоединение их к фуллерену происходит путем образования ионной химической связи. При этом с узла фуллерена, к которому присоединяется примесный атом, во внешнюю оболочку этого атома уходят π -электроны. В чистом фуллерене все атомы углерода находятся в гибридном sp^2 -состоянии, три из четырех валентных атомов углерода задействованы в образовании химических связей (σ -связей) с соседними атомами, а четвертый (негибридный) электрон формирует π -зону. Очевидно, что в узле присоединения при образовании химической связи с присоединенным атомом задействуется и четвертый электрон, который ранее относился к π -подсистеме. Вследствие этого в узле присоединения углерод уже будет находиться не в sp^2 -, а в гибридном sp^3 -состоянии. Очевидно, что в результате этого π -электронная подсистема фуллерена теряет не только π -электрон, но и узел, на котором он может находиться. В пользу сказанного говорят результаты работы [2], согласно которым ЯМР-исследования по-

казывают наличие в системе $C_{50}Cl_{10}$ углерода не только в sp^2 -состоянии, но еще и в sp^3 -состоянии.

В ряде наших работ, например в [3–5], показано, что все электронные и оптические свойства фуллеренов почти полностью определяются π -электронной подсистемой. Тогда очевидно, что эти свойства в описанных выше соединениях будут существенным образом зависеть как от количества присоединенных атомов галогенов (или групп атомов), так и от их распределения по поверхности фуллера. Это было убедительно показано нами в работах [6, 7] на примере соединений $C_{60}(CF_3)_{10}$, $C_{70}(CF_3)_{10}$ и $C_{90}Cl_n$. Расчеты в [6, 7] нами были выполнены в приближении статических флуктуаций для модели Хаббарда, подробно описаны в ряде наших работ, например, [3–5, 8–10]. Однако в отличие от чистых или эндоэдральных фуллеренов в работах [6, 7], мы модифицировали использованное в работах [3–5, 8–10] приближение. С учетом того, что в узлах присоединения систем $C_{60}(CF_3)_{10}$, $C_{70}(CF_3)_{10}$ и $C_{90}Cl_n$ углерод находится не в sp^2 -, а в sp^3 -состоянии, энергетический спектр π -электронной подсистемы вычислялся с исключением узлов с sp^3 -гибридизацией. Таким образом, настоящая работа посвящена вычислению энергетического спектра и спектра оптического поглощения соединений $C_{50}Cl_{10}$ и $C_{70}Vr_{10}$. Первое соединение было синтезировано и изучено в работе [2, 11], второе в работе [12]. Тут следует сказать, что имеются две работы — [13, 14], в которых была сделана попытка вычислить энергетический спектр систем $C_{50}Cl_{10}$ и $C_{70}Vr_{10}$; на наш взгляд, результаты, полученные в этих работах, неверны, так как при их получении не учтен тот факт, что в узлах присоединения углерод находится не в sp^2 -, а в sp^3 -состоянии.

2. МОДЕЛЬ И МЕТОД

Известно, что в углеродных системах с sp^2 -гибридизацией внутриузельное кулоновское взаимодействие велико и может достигать значений порядка 10 эВ [15, 16]. Наиболее корректно системы с такими значениями кулоновского интеграла могут быть описаны в рамках модели Хаббарда [17]. Гамильтониан этой модели можно записать следующим образом:

$$H = \varepsilon \sum_{i,\sigma} \hat{n}_{i,\sigma} + B \sum_{i,j,\sigma} (a_{i,\sigma}^\dagger a_{j,\sigma} + a_{j,\sigma}^\dagger a_{i,\sigma}) + U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow}. \quad (1)$$

Здесь первое слагаемое описывает собственную энергию π -электронов, второе учитывает перескоки электронов с узла на узел, а третье — кулоновское взаимодействие электронов на одном узле. Переменные ε , B и U обозначают собственную энергию электронов, интеграл перескока и интеграл кулоновского взаимодействия соответственно. Наконец, $\hat{n}_{i,\sigma} = a_{i,\sigma}^\dagger a_{i,\sigma}$ — оператор числа частиц в узле i со спином σ , а $a_{i,\sigma}^\dagger$, $a_{i,\sigma}$ — операторы рождения и уничтожения электронов со спином σ на i -м узле соответственно. В (1) суммирование по i выполняется по всем атомам системы, а во втором слагаемом по узлам j , соседним с узлами i . Несмотря на простой и понятный вид гамильтониана, задача нахождения энергетического спектра системы с таким гамильтонианом крайне сложна. Существующие приближенные методы работают лишь в пределе, когда интеграл кулоновского взаимодействия $U \gg W$, W — ширина зоны проводимости. Очевидно, что для углеродных систем с sp^2 -гибридизацией эти методы неприменимы, так как согласно [18] $W = 6|B|$, кулоновский интеграл с учетом экранировки $U \approx 7.0$ эВ [16], $B \approx -1.0$ эВ [3].

В работах [3, 4, 19] для нахождения энергетического спектра фуллеренов и углеродных нанотрубок нами было использовано приближение статических флуктуаций (ПСФ). Вкратце суть ПСФ в следующем: для оператора рождения $a_{f\sigma}^\dagger$, взятого в гейзенберговском представлении с мацубаровским временем τ , запишем уравнения движения. После несложных преобразований получаем

$$\frac{da_{f\sigma}^\dagger(\tau)}{d\tau} = \varepsilon_{f\sigma} a_{f\sigma}^\dagger(\tau) + B \sum_{j \neq f} a_{j\sigma}^\dagger(\tau) + U a_{f\sigma}^\dagger(\tau) \Delta n_{f\bar{\sigma}}(\tau). \quad (2)$$

Здесь $\varepsilon_{f\sigma} = \varepsilon + U \langle n_{f\bar{\sigma}} \rangle$, $\bar{\sigma}$ обозначает проекцию спина электрона противоположную σ , $\langle n_{f\bar{\sigma}} \rangle$ — среднее значение оператора $\hat{n}_{f\bar{\sigma}}$, $\Delta n_{f\bar{\sigma}} = \hat{n}_{f\bar{\sigma}} - \langle n_{f\bar{\sigma}} \rangle$. Введя операторы $\tilde{a}_{f\sigma}^\dagger(\tau)$ с помощью представления

$$a_{i\sigma}^\dagger(\tau) = \exp(H_0\tau) \tilde{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau) \exp(-H_0\tau), \quad (3)$$

где

$$H_0 = \sum_{i,\sigma} \varepsilon_{i\sigma} n_{i,\sigma} + B \sum_{i,j,\sigma} (a_{i,\sigma}^\dagger a_{j,\sigma} + a_{j,\sigma}^\dagger a_{i,\sigma}),$$

после простых вычислений, считая, что $[H_0, H] \approx 0$, для оператора рождения в представлении Гейзенберга получаем следующее выражение:

$$a_{k\sigma}^\dagger(\tau) = \tilde{a}_{k\sigma}^\dagger(\tau) \frac{1}{2} \left(e^{\frac{U}{2}\tau} + e^{-\frac{U}{2}\tau} \right). \quad (4)$$

Здесь введено обозначение

$$\bar{a}_{k\sigma}^\dagger(\tau) = e^{H_0\tau} a_{k\sigma}^\dagger(0) e^{-H_0\tau}.$$

Другими словами, для нахождения $a_{f\sigma}^\dagger(\tau)$ необходимо найти $\bar{a}_{f\sigma}^\dagger(\tau)$. Для нахождения $\bar{a}_{f\sigma}^\dagger(\tau)$ запишем уравнения движения:

$$\frac{d\bar{a}_{k\sigma}^\dagger(\tau)}{d\tau} = \varepsilon_k \bar{a}_{k\sigma}^\dagger(\tau) + B \sum_{j \neq k} \bar{a}_{j\sigma}^\dagger(\tau). \quad (5)$$

Таким образом, для нахождения операторов в представлении Гейзенберга необходимо решить (5) — систему линейных дифференциальных уравнений. В применении к конкретному фуллерену число уравнений в системе равно числу узлов фуллерена. Решив (5), находим $\bar{a}_{k\sigma}^\dagger(\tau)$ и с помощью (4) находим операторы рождения в представлении Гейзенберга $a_{k\sigma}^\dagger(\tau)$. Зная эти операторы, находим антикоммутирующие функции Грина

$$G_{k\sigma}(\tau) = \theta(\tau) \left\langle \left[a_{k\sigma}^\dagger(\tau), a_{k\sigma}(0) \right]_+ \right\rangle \quad (6)$$

и корреляционные функции

$$\varphi_{ik\sigma}(\tau) = \theta(\tau) \left\langle \left[a_{i\sigma}^\dagger(\tau), a_{k\sigma}(0) \right]_+ \right\rangle. \quad (7)$$

Здесь квадратные скобки $[\dots]_+$ обозначают антикоммутатор, а $\theta(\tau)$ — известная разрывная функция, равная единице при положительных значениях аргумента и нулю — при отрицательных. Зная функции Грина, можно найти энергетический спектр системы как полюса фурье-образа просуммированной по всем узлам функции Грина. Для каждого конкретного фуллерена просуммированная по всем узлам функция Грина будет иметь вид

$$G(\tau) = \sum_k M_k e^{E_k \tau}, \quad (8)$$

здесь E_k и M_k — значения энергии уровня и кратности вырождения этого уровня соответственно. Очевидно, что все M_k имеют целочисленные значения и их сумма равна числу узлов фуллерена.

Анализ полученных результатов показывает, что суть ПСФ состоит в следующем: выражение (4) получено с точным учетом внутриузельного кулоновского отталкивания в пренебрежении при этом перескоками электронов с узла на узел, а система (5) точно учитывает процессы перескока электронов с узла на узел, при этом внутриузельным кулоновским отталкиванием пренебрегается. Таким образом, ПСФ точно учитывает два основных процесса в системе, но пренебрегает процессами их интерференции. Очевидно, если «включить» интерференцию этих процессов, возникнет необходимость

учета процессов с переворотом спинов электронов. Эти процессы приводят к эффекту Кондо [20], к ферро- и антиферромагнитному упорядочению, к конкуренции зарядового упорядочения и куперовского спаривания (сверхпроводимости) [21]. Все эти процессы имеют место при низких температурах. То есть область применения ПСФ — температуры порядка комнатных.

Применение описанного метода в работах [3–5, 8–10] показало, что энергетический спектр фуллеренов с учетом внутриузельного кулоновского взаимодействия разбивает π -электронную подсистему на две группы уровней — «верхнюю» и «нижнюю» хаббардовские подзоны. Состояния «нижней» хаббардовской подзоны соответствуют состояниям электронов с однократным занятием ими узла, «верхней» — с двукратным занятием узла. «Нижняя» хаббардовская подзона полностью заполнена, «верхняя» — полностью вакантна. В таких системах каждый энергетический уровень кратностью вырождения M уже заполнен не M электронами со спином «вверх» и M электронами со спином «вниз», а M электронами с произвольной ориентацией спина.

Энергетический спектр фуллеренов напрямую невозможно измерить. Более или менее достоверно удастся измерить плотность электронных состояний, которую можно построить из вычисленного энергетического спектра. К сожалению, такие эксперименты сложны и редко встречаются в литературе. Наиболее часто измеряемой характеристикой фуллеренов является их спектр оптического поглощения (СОП). Почти каждая работа, посвященная синтезу того или иного фуллерена, изомера, содержит измеренную кривую СОП.

В связи со сказанным большой практический интерес представляет задача о нахождении зависимости интенсивности поглощения электромагнитного излучения от его частоты. Очевидно, что эта характеристика полностью определяется энергетическим спектром. Зная энергетический спектр и симметрию фуллерена, можно найти правила отбора для разрешенных между различными энергетическими уровнями переходов. Предполагая, что интенсивность каждого перехода не зависит от энергетических уровней E_k и E_i , переход между которыми идет с поглощением фотона энергии $\hbar\omega$, пользуясь правилом Ферми [22], можно найти интенсивность поглощения по формуле

$$\text{In}(\hbar\omega) \sim \sum_{k,i} M_k M_i \frac{\delta}{(E_k - E_i - \hbar\omega)^2 + \delta^2}. \quad (9)$$

Здесь δ — феноменологический параметр, учитывающий затухание электронных состояний, M_k, M_i — кратности вырождения энергетических уровней E_k и E_i соответственно. В (9) суммирование идет по всем переходам между заполненными и вакантными уровнями, переходы между которыми разрешены правилами отбора. В ряде работ [8, 23, 24] мы пользовались именно этим способом нахождения интенсивности поглощения. Несмотря на приближенность этой формулы, наши кривые СОП, полученные этим методом, на хорошем качественном уровне совпадают с экспериментальными данными.

Более точную формулу для нахождения зависимости интенсивности поглощения от частоты поглощаемых электромагнитных волн можно найти, если воспользоваться формулой Кубо, согласно которой обобщенная восприимчивость системы может быть записана:

$$\sigma(\omega) = \text{const} \sum_{i,j,\sigma} \wp_{ik\sigma}(\tau) \wp_{ki\sigma}(\tau) \Big|_{\omega}. \quad (10)$$

Здесь $\Big|_{\omega}$ означает взятие фурье-образа от выражения, стоящего слева. В рамках ПСФ можно получить выражения для корреляционных функций $\wp_{ik\sigma}(\tau)$. Для фуллеренов выражения для этих функций будут иметь вид

$$\wp_{ik}(\tau) = \sum_{\alpha} W_{\alpha}^{(ik)} e^{E_{\alpha}^{(ik)} \tau}, \quad (11)$$

где $W_{\alpha}^{(ik)}$ — числа, различные для каждой конкретной системы и каждой конкретной корреляционной функции, а $E_{\alpha}^{(ik)}$ — значения определенных энергетических уровней изучаемой системы. Учитывая, что мнимая часть обобщенной восприимчивости отвечает за поглощение, для кривой спектра оптического поглощения получаем следующее выражение:

$$\text{Im} \chi(\omega) \sim \sum_{\alpha,\beta} \frac{W_{\alpha}^{(ik)} W_{\beta}^{(ki)} [n(E_{\alpha}^{(ik)}) - n(E_{\beta}^{(ki)})] \delta}{(E_{\alpha}^{(ik)} - E_{\beta}^{(ki)} - \omega)^2 + \delta^2}. \quad (12)$$

Здесь $n(x)$ — функция фермиевского распределения, которая в нашем случае может быть с большой точностью представлена в виде

$$n(x) = \begin{cases} 1, & x < 0, \\ 0, & x > 0, \end{cases} \quad (13)$$

δ — первоначально, в теории функций Грина [25], бесконечно малая величина, обеспечивающая правильный выбор контура интегрирования, в случае

же конкретных систем δ — феноменологический параметр, учитывающий затухание электронных состояний открытой системы. Из (12) видно, что выражение $[n(E_{\alpha}^{(ik)}) - n(E_{\beta}^{(ki)})]$ в числителе обеспечивает отбор, чтобы переходы шли только между заполненными и вакантными состояниями. Отбор по состояниям, между которыми переход возможен, определяется тем, какие слагаемые вошли в выражения для корреляционных функций (11). Множители $W_{\alpha}^{(ik)}$ и $W_{\beta}^{(ki)}$ задают интенсивность каждой линии поглощения. Анализ формулы (12), над которым авторы продолжают работать, свидетельствует о том, что (12) содержит в себе переходы, как разрешенные, так и запрещенные правилами отбора. Первые переходы лежат в коротковолновой области, вторые, запрещенные, — в области длинных волн. Это утверждение, в тот момент еще в качестве гипотезы, было выдвинуто нами в работах [8, 26].

3. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР И ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ СОЕДИНЕНИЯ C₅₀Cl₁₀

В работе [2] сообщается о синтезе соединения C₅₀Cl₁₀. Синтез был осуществлен методом электродугового разряда на угольных электродах в атмосфере гелия с добавлением четырех атомов хлористого углерода. В работе было установлено, что полученное соединение относится к группе симметрии D_{5h} , к которому по «экватору», как показано на рис. 1, присоединены 10 атомов хлора. Авторы ра-

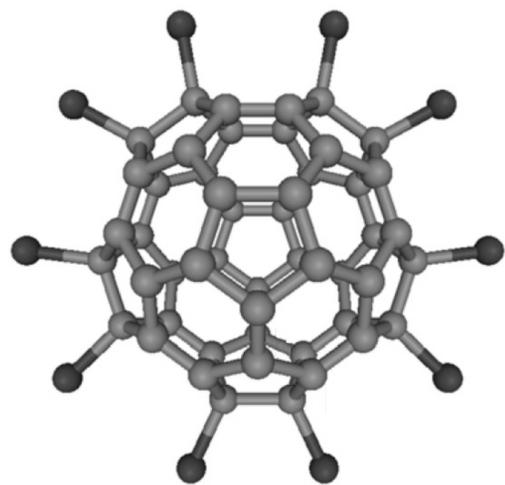


Рис. 1. Изображение соединения C₅₀Cl₁₀. Использованы данные из работы [2]

боты [2] предположили, что синтезированное соеди-

нение, будучи размером меньше чем у C_{60} , должно обладать необычными свойствами, которые должны быть следствием высокой кривизны поверхности. Однако из-за малого количества синтезированного соединения, около 2 мг, каких-либо измерений в работе [2] сделать не удалось. Позднее, почти через 10 лет, соединение $C_{50}Cl_{10}$ удалось исследовать более подробно в работе [11]. СОП этого соединения, измеренный в этой работе, приведен на рис. 2. Видно, что на кривой поглощения имеются полосы

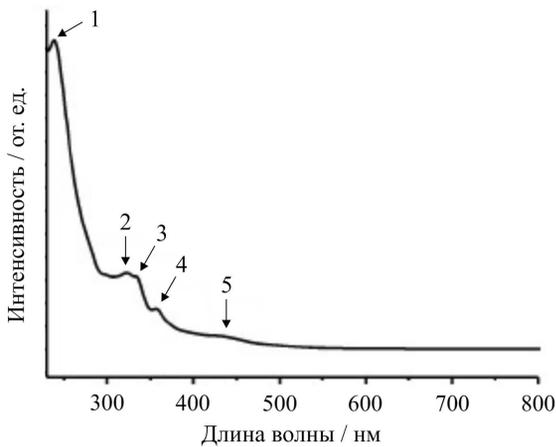


Рис. 2. Спектр оптического поглощения соединения $C_{50}Cl_{10}$. 1 — 238 нм, 2 — 322 нм, 3 — 334 нм, 4 — 356 нм, 5 — 434 нм. Используются данные из работы [11]

с максимумами 238, 322, 334, 356 нм, а край поглощения имеет место при длине волны $\lambda \sim 450$ нм.

Как говорилось выше, в узлах присоединения атомов галогенов углерод из гибридного sp^2 -состояния переходит в sp^3 -состояние. Вследствие чего эти узлы необходимо убрать из рассмотрения. На рис. 3 приведена диаграмма Шлегеля исследуемого соединения. На рисунке незаполненными кружочками обозначены узлы, свободные от атомов хлора, заполненными — узлы, через которые присоединяются атомы хлора. Вследствие того, что на этих узлах углерод переходит в гибридное sp^3 -состояние, π -электронная подсистема разбивается на две подсистемы, как показано на рис. 4. Видно, атомы хлора разделяют изучаемое соединение на две эквивалентные подсистемы.

Таким образом, для вычисления энергетического спектра исследуемого соединения необходимо вычислить энергетический спектр одного из «кластеров». Методом, описанным выше для системы, диаграмма Шлегеля которой приведена на рис. 4, был вычислен энергетический спектр при значе-

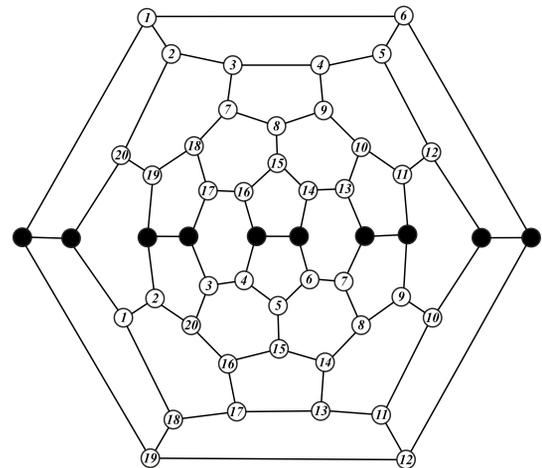


Рис. 3. Диаграмма Шлегеля соединения $C_{50}Cl_{10}$

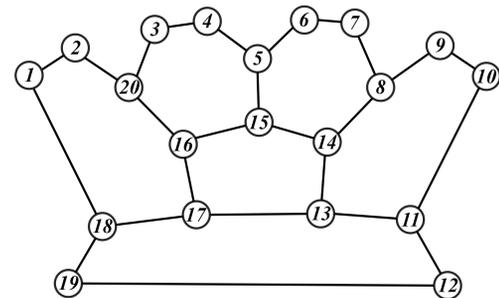
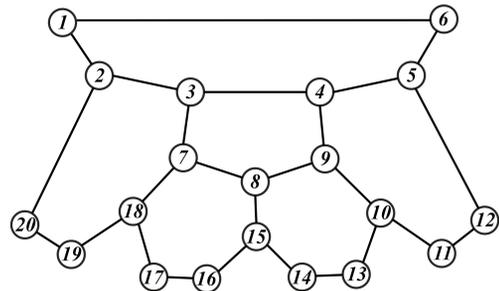


Рис. 4. Диаграмма Шлегеля соединения $C_{50}Cl_{10}$ после исключения узлов с sp^3 -гибридизацией

ниях параметров модели Хаббарда $U = 8.1$ эВ и $B = -1.0$ эВ. Значения энергий уровней и кратности их вырождения приведены в табл. 1.

В каждой ячейке этой таблицы, первое число — энергия уровня в эВ, второе — кратность вырождения уровня. Уровни с отрицательными значениями энергии соответствуют заполненным состояниям, с положительными — вакантным. Заполненные состояния относятся к «нижней» хаббардовской подзоне,

Таблица 1. Энергетический спектр соединения $C_{50}Cl_{10}$ при параметрах $U = 8.1$ эВ, $V = -1$ эВ

-6.725, 1.0	-3.573, 2.0	1.375, 1.0	4.527, 2.0
-6.145, 2.0	-3.050, 1.0	1.955, 2.0	5.050, 1.0
-5.589, 1.0	-2.836, 1.0	2.511, 1.0	5.264, 1.0
-5.517, 2.0	-2.694, 2.0	2.583, 2.0	5.406, 2.0
-4.827, 2.0	-2.273, 2.0	3.273, 2.0	5.827, 2.0
-4.788, 2.0	-1.583, 2.0	3.312, 2.0	6.517, 2.0

вакантные — к «верхней» хаббардовской подзоне. Каждая подзона содержит 12 уровней, из них 8 двукратно вырождены, а 4 однократно. Ширина каждой хаббардовской подзоны равна примерно 5.14 эВ, а щель между заполненными и вакантными состояниями, именуемая ВЗМО-НВМО составляет около 2.9 эВ, здесь ВЗМО — верхняя заполненная молекулярная орбиталь, а НВМО — нижняя вакантная молекулярная орбиталь. СОП, вычисленный нами в соответствие с формулой (12), приведен на рис. 5. Видно, что на теоретической кривой край поглоще-

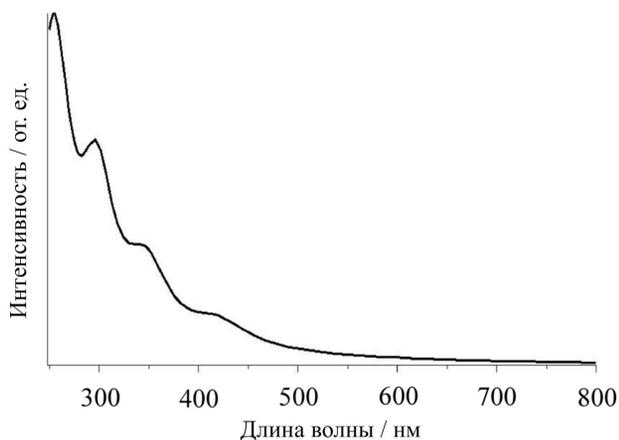


Рис. 5. Теоретическая кривая СОП соединения $C_{50}Cl_{10}$, полученная в настоящей работе

ния такой же, как и на экспериментальной, и соответствует значению ВЗМО-НВМО порядка 2.9 эВ. На кривой также имеются полосы поглощения с максимумами при длинах волн 250, 300 нм, в области длин волн от 320 до 350 нм имеется плато, которое по всей видимости соответствует трем слабо выраженным максимумам при 322, 334, 356 нм.

Таким образом, результаты, полученные в рамках нашей модели и метода, описанных в начале настоящей работы, для соединения $C_{50}Cl_{10}$ на хоро-

шем качественно уровне согласуются с экспериментальными данными работы [11].

4. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР И ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ СОЕДИНЕНИЯ $C_{70}Br_{10}$

О синтезе соединения $C_{70}Br_{10}$ было сообщено в работе [12]. Синтез проводился с использованием фуллеренов C_{70} . Фуллерен смешивался с некоторым количеством Br_2 . После сушки смеси и определенной обработки получались образцы $C_{70}Br_{10}$ массовой чистоты 99%. Ранее работы [12] в работе [27] была установлена структура этого соединения, группа симметрии, к которой оно относится, оказалась C_s . На рис. 6 и 7 приведены изображения мо-

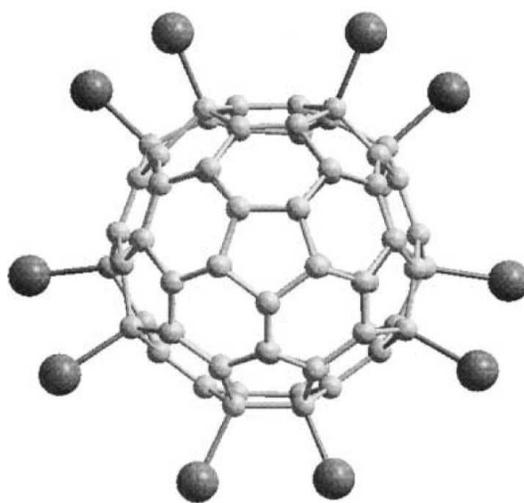


Рис. 6. Изображение молекулы $C_{70}Br_{10}$. Вид с «полюса». Использованы данные из работы [27]

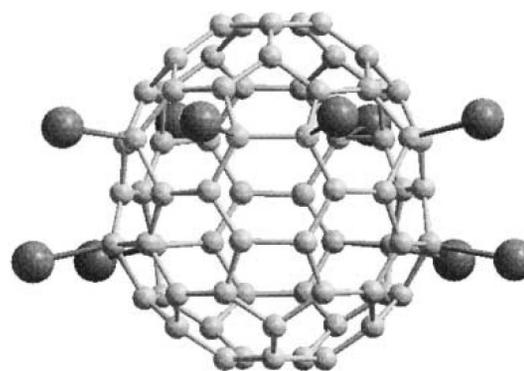


Рис. 7. Изображение молекулы $C_{70}Br_{10}$. Вид с «экватора». Использованы данные из работы [27]

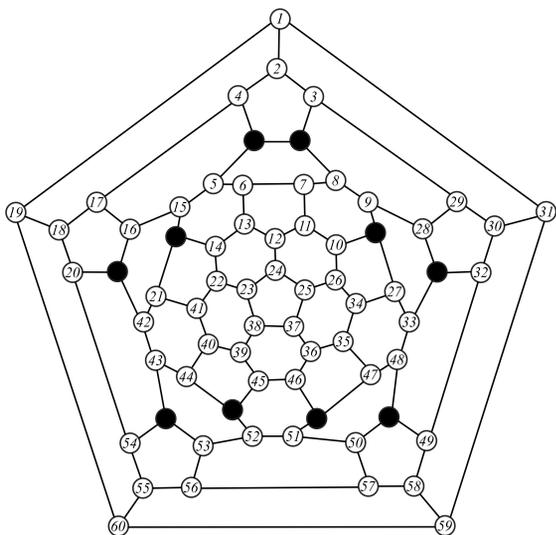


Рис. 8. Диаграмма Шлегеля $C_{70}Br_{10}$. Сплошными кружочками обозначены атомы Br. Используются данные из работы [27]

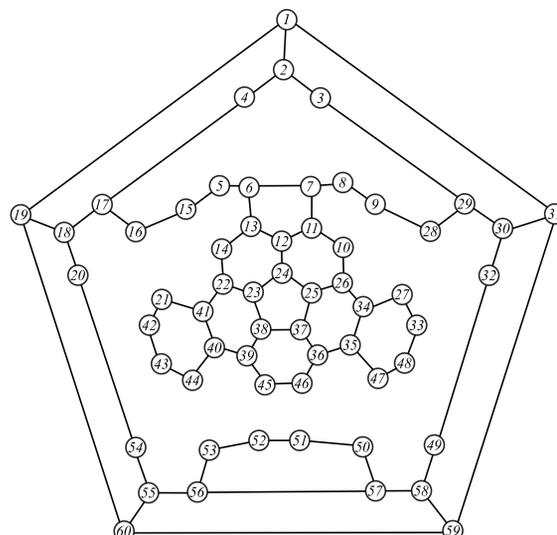


Рис. 9. Диаграмма Шлегеля, изображающая только атомы в sp^2 -состоянии соединения $C_{70}Br_{10}$

лекулы $C_{70}Br_{10}$ в двух ракурсах, данные взяты из работы [12]. На рис. 8 приведена ее диаграмма Шлегеля, данные взяты из работы [27].

В рамках используемой нами модели нет никакой разницы между тем, какой химический элемент, Br или Cl, участвует в соединении, оба элемента образуют связь с атомом углерода, в результате атом углерода в точке присоединения переходит в sp^3 -состояние. Поэтому для получения энергетического спектра и кривой СОП воспользуемся моделью, использованной нами при изучении соединения $C_{50}Cl_{10}$. Таким образом, будем работать с системой, диаграмма Шлегеля которой приведена на рис.9, где оставлены только те атомы углерода, которые находятся в sp^2 -состоянии.

Энергетический спектр этой системы при значениях параметров модели Хаббарда $U = 7.15$ эВ, $V = -1.0$ эВ приведен в табл. 2. Видно, что он содержит 116 уровней, по 58 уровней в каждой хаббардовской подзоне. Среди всех уровней два уровня, по одному в каждой подзоне, двукратно вырождены, остальные не вырождены. Ширина каждой хаббардовской подзоны равна примерно 5.33 эВ, а щель между ними составляет около 1.82 эВ.

Кривая СОП, вычисленная таким же способом, как и для системы $C_{50}Cl_{10}$, приведена на рис. 10. Экспериментальная кривая СОП, полученная на основании данных из работы [12], приведена на рис. 11. Видно, что на экспериментальной и теорети-

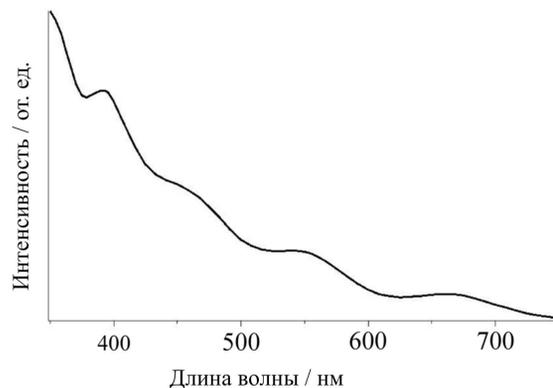


Рис. 10. Кривая СОП $C_{70}Br_{10}$, полученная в настоящей работе с помощью формулы (12)

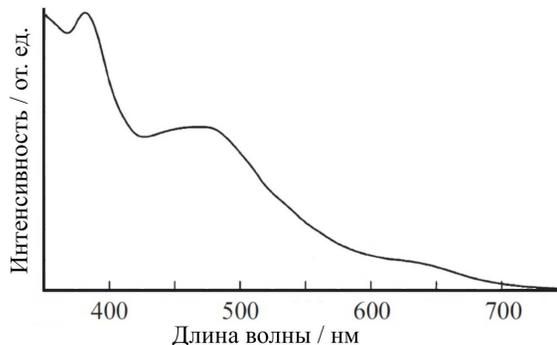


Рис. 11. Кривая СОП $C_{70}Br_{10}$, полученная на основании данных из работы [12]

Таблица 2. Энергетический спектр соединения $C_{70}Br_{10}$ при параметрах $U = 7.15$ эВ, $B = -1$ эВ

-6.336, 1.0	-3.432, 1.0	0.814, 1.0	3.718, 1.0
-6.293, 1.0	-3.312, 1.0	0.857, 1.0	3.838, 1.0
-5.996, 1.0	-3.021, 1.0	1.154, 1.0	4.129, 1.0
-5.932, 1.0	-3.012, 1.0	1.218, 1.0	4.138, 1.0
-5.882, 1.0	-2.969, 1.0	1.268, 1.0	4.181, 1.0
-5.775, 1.0	-2.790, 1.0	1.375, 1.0	4.360, 1.0
-5.602, 1.0	-2.786, 1.0	1.548, 1.0	4.364, 1.0
-5.500, 1.0	-2.663, 1.0	1.650, 1.0	4.487, 1.0
-5.429, 1.0	-2.575, 2.0	1.721, 1.0	4.575, 2.0
-5.376, 1.0	-2.336, 1.0	1.774, 1.0	4.814, 1.0
-5.309, 1.0	-2.323, 1.0	1.841, 1.0	4.827, 1.0
-5.216, 1.0	-2.289, 1.0	1.934, 1.0	4.861, 1.0
-5.068, 1.0	-2.256, 1.0	2.082, 1.0	4.894, 1.0
-5.009, 1.0	-2.248, 1.0	2.141, 1.0	4.902, 1.0
-4.999, 1.0	-2.243, 1.0	2.151, 1.0	4.907, 1.0
-4.929, 1.0	-2.152, 1.0	2.221, 1.0	4.998, 1.0
-4.925, 1.0	-1.962, 1.0	2.225, 1.0	5.188, 1.0
-4.725, 1.0	-1.875, 1.0	2.425, 1.0	5.275, 1.0
-4.691, 1.0	-1.843, 1.0	2.459, 1.0	5.307, 1.0
-4.575, 2.0	-1.770, 1.0	2.575, 2.0	5.380, 1.0
-4.432, 1.0	-1.730, 1.0	2.718, 1.0	5.420, 1.0
-4.394, 1.0	-1.630, 1.0	2.756, 1.0	5.520, 1.0
-4.382, 1.0	-1.476, 1.0	2.768, 1.0	5.674, 1.0
-4.376, 1.0	-1.417, 1.0	2.774, 1.0	5.733, 1.0
-4.285, 1.0	-1.338, 1.0	2.865, 1.0	5.812, 1.0
-4.263, 1.0	-1.054, 1.0	2.887, 1.0	6.096, 1.0
-4.210, 1.0	-1.018, 1.0	2.940, 1.0	6.132, 1.0
-4.111, 1.0	-1.015, 1.0	3.039, 1.0	6.135, 1.0
-3.792, 1.0	-1.004, 1.0	3.358, 1.0	6.146, 1.0

ческой кривых есть полоса поглощения с максимумом при длине волны $\lambda \approx 400$ нм. На теоретической кривой есть полоса поглощения с широким максимумом в области от 430 нм до 580 нм, на теоретической же в этой области есть две полосы поглощения, которые на кривой проявляются как два «вздутия». На наш взгляд, эти две полосы поглощения соответствуют широкому максимуму при 500 нм на экспериментальной кривой. На обеих кривых, теоретической и экспериментальной, наблюдается граница поглощения при длине волны $\lambda \approx 650-680$ нм, примерно соответствующей щели ВЗМО-НВМО, рав-

ной 1.82 эВ. В заключение для системы $C_{70}Br_{10}$ кривая СОП была получена также по формуле (9), она приведена на рис. 12.

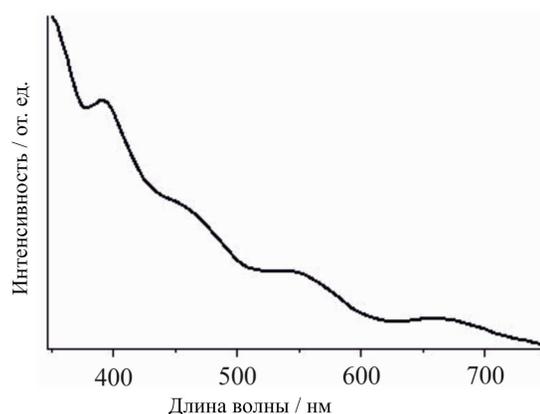


Рис. 12. Кривая СОП $C_{70}Br_{10}$, полученная в настоящей работе с помощью формулы (9)

Сравнение кривых, полученных по формулам (9) и (12), представленных соответственно на рис. 12 и 10, показывает, что они практически не отличаются друг от друга. На основе этого можно предположить, что в системах с низкой симметрией, например C_s , оба метода вычисления СОП на основе формул (9) и (12) дают одинаковые результаты, вследствие того, что в системах с низкой симметрией мы учитываем все переходы, и они не могут быть разделены на «разрешенные» и «запрещенные». Это предположение требует отдельного исследования.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, теоретическое исследование соединений $C_{70}Br_{10}$ и $C_{50}Cl_{10}$ в рамках приближения статических флуктуаций для модели Хаббарда показало, что полученные в рамках этого приближения кривые СОП на качественном уровне согласуются с экспериментальными данными. Это свидетельствует как о применимости модели Хаббарда, так и об адекватности использованного приближения ПСФ. Кроме того, результаты работы также говорят о необходимости учета того факта, что углерод в узлах, через которые происходит присоединение атомов галогенов, из гибридного sp^2 -состояния переходит в sp^3 -состояние.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. В. Конарев, Р. Н. Любовская, Успехи химии **81**, 336 (2012).
2. Su-Yuan Xie, Fei Gao, Xin Lu et al., Science **304**, 699 (2004).
3. А. И. Мурзашев, ЖЭТФ **135**, 122 (2009).
4. Г. И. Миронов, А. И. Мурзашев, ФТТ **53**, 2273 (2011).
5. Т. Э. Арутюнова, Г. И. Миронов, А. И. Мурзашев, ФТТ **54**, 1797 (2012).
6. А. И. Мурзашев, А. П. Жуманазаров, И. Е. Кареев и др., ФТТ **65**, 344 (2023).
7. А. И. Мурзашев, Н. В. Мельникова, А. П. Жуманазаров и др., Оптика и спектроскопия **131**, 691 (2023).
8. А. И. Мурзашев, ФТТ **62**, 484 (2020).
9. А. И. Мурзашев, Т. Э. Назарова, ЖЭТФ **146**, 1026 (2014).
10. А. И. Мурзашев, Е. О. Шадрин, ЖЭТФ **145**, 1161 (2014).
11. Jian-Hua Chen, Zhi-Yong Gao, Qun-Hong Weng et al., Chem. Eur. J. **18**, 3408 (2012).
12. K. N. Semenov, N. A. Charykov, and A. S. Kritchenkov, J. Chem. Eng. Data **58**, 570 (2013).
13. А. В. Силантьев, ФТТ **64**, 750 (2022).
14. А. В. Силантьев, ФТТ **65**, 157 (2023).
15. А. А. Левин, *Введение в квантовую химию твердых тел*, Химия, Москва (1974).
16. T. O. Wehling, E. Şaşıoğlu, C. Friedrich et al., Phys. Rev. Lett. **106**, 236805 (2011).
17. J. Hubbard, Proc. Royal Soci. **276**, 238 (1963).
18. P. R. Wallace, Phys. Rev. **71**, 622 (1947).
19. Г. И. Миронов, ФММ **102**, 611 (2006).
20. А. А. Абрикосов, *Основы теории металлов*, Наука, Москва (1987).
21. Р. О. Зайцев, *Диаграммные методы в теории сверхпроводимости и ферромагнетизма*, Едиториал УРСС, Москва (2010).
22. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1989).
23. А. И. Мурзашев, А. П. Жуманазаров, М. Ю. Кокурин, Оптика и спектроскопия **129**, 1111 (2021).
24. А. И. Мурзашев, А. П. Жуманазаров, М. Ю. Кокурин, и др., Оптика и спектроскопия **130**, 979 (2022).
25. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, *Методы квантовой теории поля в статистической физике*, Физматгиз, Москва (1962).
26. И. Е. Кареев, В. П. Бубнов, А. И. Котов и др., ФТТ **59**, 200 (2017).
27. S. I. Troyanov, A. A. Popov, N. I. Denisenko et al., Chem. Int. Ed. **42**, 2395 (2003).

ДИНАМИЧЕСКИЕ И СТАТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕГЕЙЗЕНБЕРГОВСКОГО АНИЗОТРОПНОГО АНТИФЕРРОМАГНЕТИКА ПРИ НЕНУЛЕВОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

*Е. А. Ярыгина, В. В. Козачек, Я. Ю. Матюнина, О. А. Космачев, Ю. А. Фридман**

*Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского
295007, Симферополь, Россия*

Поступила в редакцию 22 июля 2023 г.,
после переработки 31 августа 2023 г.
Принята к публикации 31 августа 2023 г.

В приближении среднего поля исследовано влияние как температуры, так и одноионной анизотропии типа «легкая ось» на фазовые состояния и спектры возбуждений негейзенберговского антиферромагнетика с $S = 1$. Определены температурные зависимости векторных и тензорных параметров порядка как в фазах с векторными, так и тензорными параметрами порядка. Исследована зависимость спектров возбуждений от температуры и константы анизотропии. Показано, что при отличной от нуля температуре возникает дополнительная (нерелаксационная) ветвь возбуждений. Исследована температурная зависимость фазовой диаграммы.

DOI: 10.31857/S0044451024010103

1. ВВЕДЕНИЕ

В современных устройствах микроэлектроники и спинтроники активно используются магнитные материалы со скомпенсированным магнитным моментом, т. е. магнетики с антиферромагнитным упорядочением [1]. Такой выбор обусловлен тем, что в антиферромагнетиках наблюдается эффект обменного усиления, что существенно повышает частоту антиферромагнитного резонанса до терагерцевого диапазона, а также существенно усиливает другие динамические характеристики системы, такие как предельные скорости доменных стенок [2] и магнитных вихрей [3, 4]. Также спиновый ток существенно влияет на свойства скомпенсированных магнетиков [5–12], и именно это обстоятельство делает их столь привлекательными для использования в спинтронике. При этом одной из наиболее «горячих» тем физики магнетизма является поиск новых фазовых состояний магнитоупорядоченных систем.

Стандартное магнитное упорядочение характеризуется векторным параметром порядка (средним

значением спина $\langle S_n \rangle$ на узле) [13–15], инвариантным относительно обращения времени. Однако кроме стандартного магнитного порядка (ферро-, или антиферромагнитного) существуют системы, такие как редкоземельные диэлектрики [16], сверхпроводники на основе железа [17–21] и ряд других, в которых магнитное упорядочение является более сложным, чем стандартное. К такому упорядочению относится нематическое [14, 15, 22–33]. Это состояние подобно упорядочению в жидких кристаллах [34], откуда, собственно, и произошло название «спиновый нематик». Состояния спинового нематика обнаружены в магнетике LiCuVO_4 [33, 35, 36], редкоземельных магнетиках [37] и низкоразмерных системах (см., например, [30]).

В магнетике с $S = 1$ учет большого биквадратичного обменного взаимодействия вида $K(S_n S_{n'})^2$ приводит к реализации состояния спинового нематика [38]. Спиновый нематик характеризуется спонтанным нарушением вращательной симметрии, которое связано со спиновыми квадрупольными параметрами

$$Q_{\alpha\beta} = \langle S^\alpha S^\beta + S^\beta S^\alpha \rangle - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} S(S+1),$$

$$\alpha, \beta = x, y, z,$$

см. [26–32]. Отметим, что квадрупольные средние, характеризующие нематическое состояние, инвари-

* E-mail: yurifridman@gmail.com

антны относительно обращения времени. Геометрическим образом этих средних является квадрупольный эллипсоид с осями e_1 , e_2 и e_3 , выбранным таким образом, чтобы $\langle S_\alpha S_\beta + S_\beta S_\alpha \rangle = 0$ при $\alpha \neq \beta$, $\alpha, \beta = 1, 2, 3$, а полуоси последнего равны $\langle S_1^2 \rangle$, $\langle S_2^2 \rangle$ и $\langle S_3^2 \rangle$. При нулевой температуре $T = 0$ квадрупольный эллипсоид вырождается в плоский диск, $\langle S_1^2 \rangle = \langle S_2^2 \rangle = 1$, $\langle S_3^2 \rangle = 0$. При температуре, отличной от нуля, но меньшей критической температуры $T < T_c$, величина $0 < \langle S_3^2 \rangle < \langle S_{1,2}^2 \rangle$, при $T > T_c$ восстанавливается вращательная симметрия $Q_{\alpha\beta}$ [22, 39–42].

В силу изотропности обменных взаимодействий направление оси квантования z произвольно, состояние спинового нематика можно описать введением вектора-директора \mathbf{n} , который направлен вдоль оси вращения квадрупольного эллипсоида. Понятно, что состояния с \mathbf{n} и $-\mathbf{n}$ неразличимы, и величина $Q_{\alpha\beta}$ является квантовым аналогом параметра порядка Де Жена, который вводится для обычных нематических жидких кристаллов [34].

В том случае, когда обменный интеграл $J < 0$ отрицателен, для кристаллического магнетика возникают состояния с двумя магнитными подрешетками. Если гейзенберговский обмен превышает биквадратичный, то в магнетике реализуется обычное антиферромагнитное состояние. В противоположном случае ситуация является более интересной и вопрос об основном состоянии является нетривиальным, поскольку состояния с \mathbf{n} и $-\mathbf{n}$ тождественны. В рамках приближения среднего поля можно показать, что в системе реализуется состояние ортогонального нематика, для которого в двух подрешетках направления \mathbf{n} ортогональны [25, 26, 43]. Поскольку существуют три таких направления вектора \mathbf{n} , в одномерном случае это состояние трактуется как не полностью упорядоченное (semiordeed) [25], хотя устойчивость двухподрешеточной фазы в рамках приближения среднего поля доказана для квадратной решетки [26], а трехподрешеточного — для треугольной решетки [27, 28], см. рис. 1, 2 в работе [28]. Фазовые переходы ортогональный нематик–ферромагнетик и ортогональный нематик–антиферромагнетик, происходящие при изменении параметра J/K , являются вырожденными переходами первого рода [26].

Большинство исследований спиновых нематиков ограничивалось случаем низких температур при рассмотрении изотропной модели [26–32], либо модели с учетом одноионной анизотропии [43–45]. Как было показано в [43], влияние одноионной анизотропии типа «легкая ось» приводит к существенным

изменениям в динамике спинового нематика даже при $T = 0$, хотя и не изменяет фазовой картины по сравнению с изотропным случаем. Влияние температуры, т.е. тепловых флуктуаций, на свойства спинового нематика изучены недостаточно [40, 46–49]. В работах [47, 48] исследовано влияние температуры на поведение как параметров порядка, так и спектров возбуждений магнетика с большой одноионной анизотропией, сравнимой или даже превышающей константу билинейного обменного взаимодействия. Однако эти модели не описывают состояние спинового нематика. В связи с этим, представляет интерес изучить влияние как одноионной анизотропии типа «легкая ось», так и температуры на поведение параметров порядка и спектров возбуждений при различных соотношениях материальных параметров системы.

2. МОДЕЛЬ И ОСНОВНЫЕ СОСТОЯНИЯ

В качестве модели рассмотрим негейзенберговский антиферромагнетик, в котором кроме билинейного обменного взаимодействия учитывается биквадратичное обменное взаимодействие, а также одноионная анизотропия типа «легкая ось». Спин магнитного иона $S = 1$. Гамильтониан такой модели можно представить в виде

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{n,n'} [J(n-n')(S_n \cdot S_{n'}) + K(n-n')(S_n \cdot S_{n'})^2] - \frac{D}{2} \sum_n (S_n^z)^2, \quad (1)$$

где S_n — спиновый оператор в n -ом узле, J, K — константы билинейного и биквадратичного обменных взаимодействий соответственно, $D > 0$ — константа одноионной анизотропии типа «легкая ось». Мы ограничимся рассмотрением решеток, которые допускают разбиение на две эквивалентные подрешетки, например, кубическую или квадратную. Ранее аналогичные модели рассматривались только при $T = 0$. В работах [26, 43] было показано, что в негейзенберговском магнетике с $S = 1$ при $T = 0$ возможна реализация четырех фазовых состояний: ферромагнитная фаза при преобладающем билинейном обменном взаимодействии ($J > K$), при $J < 0$ и $|J| > K$ реализуется антиферромагнитное состояние, если же $J > 0, K > 0$ и $J < K$, в системе устойчива нематическая фаза, и, наконец, ес-

ли $J < 0, K < 0$ и $|J| < |K|$, то реализуется ортогонально-нематическая фаза.

Рассмотрим поведение системы, описываемой гамильтонианом (1), при температуре, отличной от нуля, но не превышающей критическую. Используя диаграммную технику для операторов Хаббарда [26, 44, 45, 50–52], определим энергетические уровни магнитного иона

$$\begin{aligned} E_{1,-1} &= -\frac{D}{2} \mp \bar{H} \cos 2\theta - B_2^0 \mp B_2^2 \sin 2\theta, \\ E_0 &= 2B_2^0, \end{aligned} \quad (2)$$

где

$$\begin{aligned} \bar{H} &= \left(J_0 - \frac{K_0}{2} \right) \langle S^z \rangle, \\ B_2^0 &= \frac{K_0}{6} q_2^0, \quad B_2^2 = \frac{K_0}{2} q_2^2, \end{aligned}$$

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \left(J_0 - \frac{K_0}{2} \right) \langle S^z \rangle^2 + \frac{K_0}{12} (q_2^0)^2 + \frac{K_0}{4} (q_2^2)^2,$$

ε — аддитивная константа, не зависящая от спиновых операторов,

$$q_2^0 = 3\langle (S^z)^2 \rangle - 2, \quad q_2^2 = \langle (S^x)^2 \rangle - \langle (S^y)^2 \rangle$$

— компоненты тензора квадрупольных моментов.

Используя связь спиновых операторов с операторами Хаббарда [26, 46, 53, 54]

$$\begin{aligned} S_n^z &= \cos 2\theta (X_n^{11} - X_n^{-1-1}) - \sin 2\theta (X_n^{1-1} + X_n^{-11}), \\ S_n^+ &= \sqrt{2} [\sin \theta (X_n^{01} - X_n^{-10}) + \cos \theta (X_n^{10} + X_n^{0-1})], \\ S_n^- &= (S_n^+)^+, \end{aligned}$$

можно определить зависимость векторных и тензорных параметров порядка как от температуры, так и от материальных параметров системы, т. е. от величины обменных интегралов и константы анизотропии:

$$\langle S^z \rangle = \cos 2\theta \frac{\exp(-E_1/T) - \exp(-E_{-1}/T)}{Z}, \quad (3)$$

$$q_2^0 = 3 \frac{\exp(-E_1/T) + \exp(-E_{-1}/T)}{Z} - 2, \quad (4)$$

$$q_2^2 = \sin 2\theta \frac{(\exp(-E_1/T) - \exp(-E_{-1}/T))}{Z}, \quad (5)$$

В (3)–(5) Z — статистическая сумма, которая в данном случае равна

$$Z = \sum_{M=-1,0,1} \exp\left(-\frac{E_M}{T}\right) =$$

$$= \exp\left(\frac{-E_1}{T}\right) + \exp\left(\frac{-E_0}{T}\right) + \exp\left(\frac{-E_{-1}}{T}\right),$$

E_M — энергетические уровни магнитного иона, определяемые выражениями (2). Также в формулах (3)–(5) и выражении для статистической суммы постоянная Больцмана равна единице, а температура измеряется в единицах энергии. θ — параметр u - v -преобразования Боголюбова [47], определяемый соотношением

$$\bar{H} \sin 2\theta = B_2^2 \cos 2\theta.$$

Отметим, что параметр θ явно не зависит от константы одноионной анизотропии, а зависит как от констант обменных взаимодействий, так и параметров порядка $\langle S^z \rangle$ и q_2^2 .

3. ПАРАМЕТРЫ ПОРЯДКА НЕГЕЙЗЕНБЕРГОВСКОГО АНТИФЕРРОМАГНЕТИКА

3.1. Ферромагнитная фаза

Как показано в [26, 43], в случае низких температур и преобладающем билинейном обменном взаимодействии ($J > K$) параметр θ равен нулю ($\theta = 0$). С учетом этого, а также того, что низшим энергетическим уровнем магнитного иона при $T \rightarrow 0$ является E_1 , из соотношений (3)–(5) следует

$$\langle S^z \rangle = 1, \quad q_2^0 = 1, \quad q_2^2 = 0.$$

Эти значения параметров порядка свидетельствуют о том, что при $J > K$ и $\theta = 0$ в системе реализуется ферромагнитная фаза (ФМ). Численный анализ системы уравнений (3)–(5) позволяет определить влияние тепловых флуктуаций на поведение параметров системы в ФМ-фазе. На рис. 1 a, b, c приведены эти результаты для ФМ-фазы при различных значениях константы одноионной анизотропии.

Все переменные на рис. 1 приведены в относительных единицах ($D/J, T/J$). Как видно на рис. 1 a, b, c , среднее значение магнитного момента (на один узел) с ростом температуры уменьшается, что связано с ростом тепловых флуктуаций. Обращение в нуль среднего магнитного момента позволяет определить температуру Кюри (см. рис. 1 a, b, c), которая растет с ростом константы одноионной анизотропии. Это легко понять, если вспомнить, что магнитный момент в ферромагнитной фазе ориентирован вдоль оси легкого намагничивания, и чем больше константа анизотропии, тем больше энергии

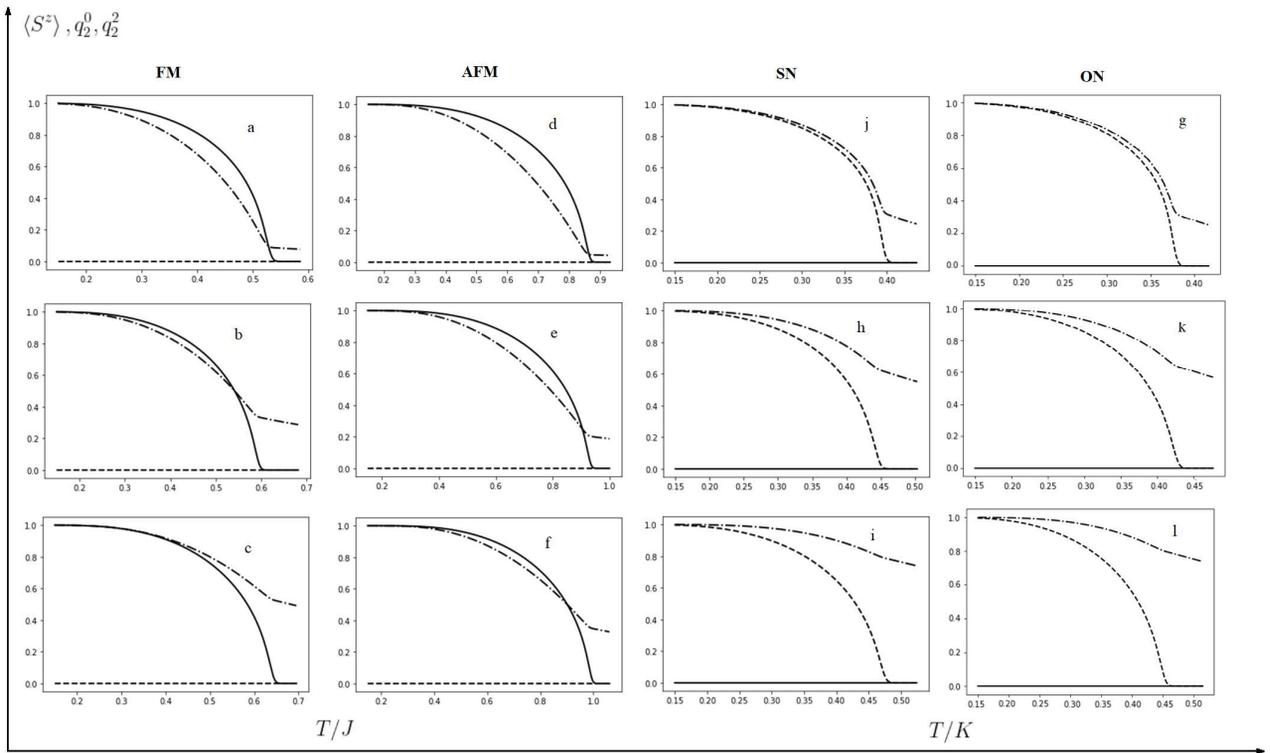


Рис. 1. Зависимости параметров порядка негейзенберговского анизотропного ферромагнетика с $S = 1$ от температуры в различных фазах. $a-c$ — FM-фаза, обменные интегралы $J = 1, K = 0.5$, $d-f$ — AFM-фаза, обменные интегралы $J = -1, K = 0.5, D/J = 0.1$ (a, d), $D/J = 0, 5$ (b, e), $D/J = 1.0$ (c, f). $j-i$ — SN-фаза, обменные интегралы $J = 0.2, K = 1.0$, $g-l$ — ON-фаза, обменные интегралы $J = -0.3, K = -1.9, D/K = 0.1$ (j, g), $D/K = 0.5$ (h, k), $D/K = 1.0$ (i, l). Сплошные линии — $\langle S^z \rangle$, штриховые линии — q_2^0 , штрихпунктирные линии — q_2^2

необходимо для разрушения векторного магнитного порядка, а следовательно, и выше критическая температура.

Анализ уравнений (3)–(5) позволяет оценить температуру Кюри в FM-фазе:

$$T_C = \left(J_0 - \frac{K_0}{2} \right) \frac{2 + q_2^0}{3}.$$

Если пренебречь биквадратичным обменным взаимодействием, то это выражение для температуры Кюри соответствует стандартному результату, полученному в приближении среднего поля [55]. Кроме того, необходимо отметить, что полученная нами оценка температуры Кюри неявно зависит от величины константы одноионной анизотропии. Как следует из (3)–(5), а также на рис. 1 a, b, c , при температурах близких к T_C параметр q_2^0 тем сильнее отличается от нуля, чем больше значение константы одноионной анизотропии, поскольку большое значение D стабилизирует ось квадрупольного эллипсоида.

Что касается поведения тензорных параметров порядка в FM-фазе, то оно вполне ожидаемо: параметр $q_2^2 = 0$ во всем температурном интервале, поскольку в этой фазе

$$\langle (S^x)^2 \rangle = \langle (S^y)^2 \rangle,$$

а параметр q_2^0 отличен от нуля во всем температурном интервале, поскольку он пропорционален $\langle (S^z)^2 \rangle$ и не зависит от ориентации магнитного момента. При $T > T_C$ в изотропном случае вращательная симметрия тензора

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \langle S^\alpha S^\beta + S^\beta S^\alpha \rangle$$

восстанавливается, т. е

$$\langle (S^x)^2 \rangle = \langle (S^y)^2 \rangle = \langle (S^z)^2 \rangle = \frac{2}{3}.$$

Однако как видно на рис. 1 a, b, c , наличие одноионной анизотропии типа «легкая ось» приводит к

тому, что компонента квадрупольного тензора q_2^0 существенно зависит от величины константы анизотропии, что нарушает вращательную симметрию тензора $Q_{\alpha\beta}$ при $T > T_C$.

3.2. Нематическая фаза

Рассмотрим теперь ситуацию, когда биквадратичное обменное взаимодействие является преобладающим, т. е. когда параметр θ в этом случае равен $\pi/4$ [26, 43]. Кроме того, в этом случае при $T \rightarrow 0$ в магнетике реализуется состояние спинового нематика (SN), которое характеризуется следующими параметрами порядка:

$$\langle S^z \rangle = 0, q_2^0 = 1, q_2^2 = 1.$$

Геометрическим образом этого состояния при низких температурах является одноосный эллипсоид с полуосями

$$\begin{aligned} \langle (S^z)^2 \rangle &= 1, \langle (S^x)^2 \rangle = 1, \\ \langle (S^y)^2 \rangle &= 0, \end{aligned}$$

т. е. бесконечно тонкий диск, лежащий в плоскости zx . Вектор-директор перпендикулярен плоскости диска, т. е. направлен по оси y .

Поведение параметров порядка негейзенберговского ферромагнетика с $S = 1$ как функций температуры и константы анизотропии приведено на рис. 1 j, h, i . Как видно на рис. 1 j, h, i , с ростом температуры квадрупольный параметр q_2^2 становится меньше единицы. Это означает, что $\langle (S^y)^2 \rangle \neq 0$ и, следовательно, квадрупольный эллипсоид становится двухосным, причем его ориентация определяется осью анизотропии.

Как показывает численный анализ уравнений (3)–(5), приведенный на рис. 1 j, h, i , среднее значение магнитного момента (на один узел) в SN-фазе равно нулю во всем температурном интервале и при любых значениях константы анизотропии. Что касается тензорных параметров порядка, компонента тензора квадрупольных моментов

$$q_2^2 = \langle (S^x)^2 \rangle - \langle (S^y)^2 \rangle$$

равна нулю при температуре T_Q , определяющей температуру фазового перехода из SN-фазы в парамагнитную. Необходимо отметить, что эта температура растет с ростом константы одноионной анизотропии (хотя этот рост не столь велик, как при фазовом переходе FM-фаза–парамагнитная фаза).

Температурная зависимость параметра порядка q_2^0 показывает, что при $T > T_Q$ вращательная симметрия тензора $Q_{\alpha\beta}$ нарушается, что связано с наличием анизотропии типа «легкая ось». Кроме того, используя соотношения (3)–(5), в приближении среднего поля мы провели оценку температуры перехода (T_Q) из состояния спинового нематика в парамагнитную фазу:

$$T_Q = \frac{K_0}{2} \frac{2 + q_2^0}{3}.$$

Как видно, эта температура, как и следовало ожидать, определяется только биквадратичным обменным взаимодействием и тензорными параметрами порядка.

3.3. Антиферромагнитная фаза

Рассмотрим теперь ситуацию, в которой константы обменных взаимодействий связаны соотношением $|J| > K$, где $J < 0, K > 0$. В этом случае системе энергетически выгодно разбиться на две эквивалентные подрешетки, т. е. перейти в антиферромагнитное состояние (AFM). Как было показано в [26, 43], при $T \rightarrow 0$ параметр u - v -преобразования принимает значения $\theta_1 = 0$ и $\theta_2 = \pi/2$ для первой и второй подрешеток соответственно. Параметры порядка первой и второй подрешеток при $T = 0$ имеют вид [43]

$$\langle S_1^z \rangle = |\langle S_2^z \rangle| = 1, q_{2(1)}^0 = q_{2(2)}^0 = 1, q_{2(1)}^2 = q_{2(2)}^2 = 0.$$

Здесь учтено, что намагниченности первой и второй подрешеток антипараллельны. Представляет интерес исследовать поведение параметров порядка при произвольных температурах в AFM-фазе, используя соотношения (3)–(5). При этом нам достаточно рассмотреть одну подрешетку, поскольку они эквивалентны. Численный анализ зависимости параметров порядка негейзенберговского легкоплоскостного магнетика от температуры и величины константы анизотропии в AFM-фазе приведены на рис. 1 d, e, f .

Из рис. 1 d, e, f следует, что поведение среднего значения магнитного момента (на один узел) аналогично его поведению в FM-фазе, т. е. с ростом температуры уменьшается, что связано с влиянием тепловых флуктуаций. Так же, как и в FM-фазе, обращение в нуль среднего магнитного момента позволяет определить температуру Нееля. Однако как видно на рис. 1 j, h, i и рис. 1 d, e, f , температура Нееля значительно выше, чем температура Кюри и растет с увеличением константы одноионной анизотропии.

Зависимость температуры Нееля от константы анизотропии легко понять, если вспомнить, что магнитный момент подрешетки в AFM-фазе параллелен оси легкого намагничивания, и чем больше константа анизотропии, тем больше энергии необходимо для разрушения векторного магнитного порядка, а следовательно, и выше критическая температура. Более интересен вопрос роста температуры Нееля по сравнению с температурой Кюри при одних и тех же значениях константы анизотропии. Так, если не учитывать биквадратичное обменное взаимодействие (гейзенберговский магнетик), то температуры Кюри и Нееля совпадают, и соответствуют стандартному результату, полученному в приближении среднего поля [47]. При включении биквадратичного обменного взаимодействия ситуация изменяется. Так, при $J > K > 0$ билинейное обменное взаимодействие стремится установить ферромагнитное упорядочение, а биквадратичное — «квазиантиферромагнитное». Такая конкуренция приводит к уменьшению температуры Кюри (см. выражение для T_C в FM-фазе). В AFM-фазе (при $J < 0, K > 0, |J| > K$) как билинейное обменное взаимодействие, так и биквадратичное, стремятся к установлению антиферромагнитного упорядочения. Это обстоятельство и приводит к увеличению температуры Нееля по сравнению с температурой Кюри. Кроме того, анализ уравнений (3)–(5) позволяет оценить температуру Нееля в AFM-фазе:

$$T_N = \left(|J_0| + \frac{K_0}{2} \right) \frac{2 + q_2^0}{3}.$$

Что касается температурной зависимости тензорных параметров порядка в AFM-фазе, то оно аналогично их поведению в FM-фазе.

3.4. Ортогонально-нематическая фаза

Если константы обменных взаимодействий связаны соотношением $J < 0, K < 0, |J| < |K|$, то магнетику выгодно разбиение на две подрешетки. Однако упорядочение в этом случае является не антиферромагнитным, а ортогонально-нематическим (ON) [26, 56]. Это состояние можно рассматривать как нематическое состояние в каждой из подрешеток, но векторы состояний подрешеток ортогональны (подробнее см. [26]). При $T = 0$ параметры порядка в ON-фазе равны

$$\begin{aligned} \langle S_1^z \rangle = \langle S_2^z \rangle = 0, q_{2(1)}^0 = q_{2(2)}^0 = 1, \\ q_{2(1)}^2 = -q_{2(2)}^2 = 1. \end{aligned}$$

В случае температур, отличных от нуля, поведение параметров порядка определяется соотношениями (3)–(5). Численный анализ этих соотношений позволяет определить зависимость параметров порядка как от температуры, так и величины константы одноионной анизотропии. Результаты такого анализа приведены на рис. 1 g, k, l . При этом учтено, что подрешетки эквивалентны и достаточно рассмотреть поведение одной из подрешеток.

Как следует из проведенного нами анализа соотношений (3)–(5), ортогонально-нематическое состояние сохраняется во всем температурном интервале (исключая флуктуационную область), т. е.

$$\langle S_i^z \rangle = 0, \quad i = 1, 2,$$

а поведение тензорных параметров порядка q_2^0, q_2^2 аналогично их поведению в SN-фазе. Необходимо отметить, что обращение в нуль параметра q_2^2 позволяет оценить температуру перехода магнетика из ортогонально-нематической фазы в парамагнитную. Как видно из сравнения рис. 1 d, e, f и рис. 1 g, k, l , эта температура (T_{Q1}) существенно меньше, чем температура перехода SN-фаза–парамагнитная фаза. При описании как AFM-, так и ON-фаз мы использовали схемы расширенных зон. В данном случае оказывается, что это представление достаточно удобно и наглядно, поскольку подрешетки эквивалентны. В этой схеме необходимо в энергетических уровнях магнитного иона (2) заменить константу биквадратичного обменного взаимодействия

$$K \rightarrow -\frac{K}{2} = \frac{|K|}{2}.$$

Тогда аналитическая оценка температуры перехода ON-фаза–парамагнитная фаза имеет вид

$$T_{Q1} = \frac{|K_0|}{4} \frac{2 + q_2^0}{3}.$$

Таким образом, как численный анализ, так и аналитическая оценка показали, что температура T_{Q1} существенно меньше температуры T_Q .

4. ДИНАМИКА СПИНОВОГО НЕМАТИКА ПРИ ПРОИЗВОЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Исследуем поведение спектров элементарных возбуждений рассматриваемой системы при температурах, отличных от нуля. Спектры возбуждений определяются полюсами функции Грина [44, 45, 47, 49, 51, 52], которую в рамках техники опе-

раторов Хаббарда определим следующим образом [32, 46, 49, 51, 52]:

$$G^{\lambda\lambda'}(n, \tau, n', \tau') = -\langle \hat{T} \tilde{X}_n^\lambda(\tau) \tilde{X}_{n'}^{\lambda'}(\tau') \rangle,$$

где

$$\tilde{X}_n^\lambda(\tau) = \exp(H\tau) X_n^\lambda \exp(-H\tau)$$

— оператор Хаббарда в представлении Гейзенберга, \hat{T} — оператор Вика, λ — корневые векторы, определяющиеся алгеброй операторов Хаббарда [44, 47]. Вывод дисперсионного уравнения подробно изложен в работах [39, 44, 46, 51, 52], поэтому здесь приведем лишь вид этого уравнения

$$\det \|\delta_{ij} + x_{ij}\| = 0, \quad i, j = 1, 2, \dots, 8, \quad (6)$$

$$x_{ij} = G_0^\alpha(\omega_n) b(\alpha) c_{ij}(\alpha),$$

где

$$G_0^\alpha(\omega_n) = [i\omega_n + \alpha E]^{-1}$$

— нулевая функция Грина,

$$c_{ij}(\alpha, \beta) = a_{ik}(\alpha, \beta) A_{kj},$$

$$a_{ik}(\alpha, \beta) = c_i(\alpha) c_k(-\beta).$$

Компоненты вектора $c(\lambda)$ определяются из связи спиновых операторов с операторами Хаббарда, а матрицу $\hat{A}_{nn'}$ можно представить в виде

$$\hat{A}_{n_1 n_2} = \hat{A}_{n_1 n_2}^3 \oplus \hat{A}_{n_1 n_2}^5,$$

$b(\alpha) = \langle \alpha \mathbf{X} \rangle$ — концевые множители, явный которых можно представить как [51, 55]

$$b(\alpha_1) = -b(\alpha_2) = \frac{-\exp(-E_1/T) + \exp(-E_0/T)}{Z},$$

$$b(\alpha_3) = -b(\alpha_4) = \frac{\exp(-E_1/T) - \exp(-E_{-1}/T)}{Z}, \quad (7)$$

$$b(\alpha_5) = -b(\alpha_6) = \frac{\exp(-E_0/T) - \exp(-E_{-1}/T)}{Z}.$$

где E_i — энергетические уровни магнитного иона ($i = 1, 0, -1$), определяемые соотношениями (2), а α_i — корневые векторы ($i = 1, \dots, 6$), компоненты которых определяются алгеброй операторов Хаббарда [39], и в данном случае равны:

$$\alpha_1 = \alpha(0, 1) = (-1, 1, 0), \quad \alpha_2 = \alpha(1, 0) = (1, -1, 0),$$

$$\alpha_3 = \alpha(1, -1) = (1, 0, -1), \quad \alpha_4 = \alpha(-1, 1) = (-1, 0, 1),$$

$$\alpha_5 = \alpha(0, -1) = (0, 1, -1), \quad \alpha_6 = \alpha(-1, 0) = (0, -1, 1).$$

Необходимо отметить, что дисперсионное уравнение (6), определяющее спектры возбуждений, справедливо при произвольном соотношении материальных констант, т. е. в различных фазовых состояниях

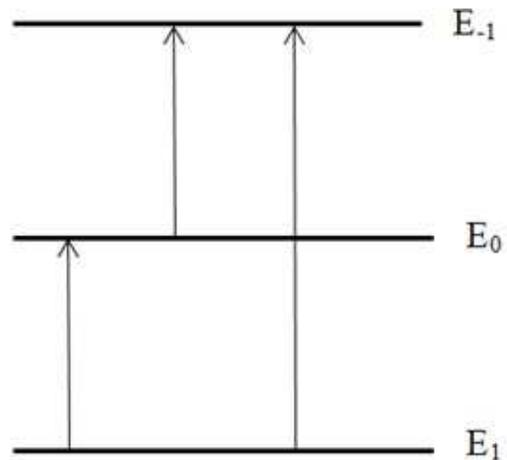


Рис. 2. Энергетические уровни магнитного иона и переходы между ними

и температурном интервале существования магнитного упорядочения (исключая флуктуационную область).

В работах [32–36, 53] были подробно исследованы решения дисперсионного уравнения (6) при $T = 0$ как для изотропного спинового нематика с $S = 1$, так и для негейзенберговского магнетика, обладающего одноосной анизотропией. Было показано, что при $T = 0$ в магнетике реализуются две ветви элементарных возбуждений, одна из которых является прецессионной и связана с переходом магнитного иона из основного состояния (E_1) в первое невозбужденное (E_0), т. е. в этой моде «поперечные» колебания спиновой плотности связаны с поворотами направления главной оси квадрупольного эллипсоида. Вторая ветвь возбуждений связана с переходом магнитного иона из основного состояния E_1 в состояние E_{-1} . Эта мода включает продольные колебания модуля вектора намагниченности, направление которого остается параллельным главной оси эллипсоида квадрупольных моментов, деформацию эллипсоида и его поворот вокруг намагниченности, т. е. эта мода является «продольной» ветвью возбуждений. Необходимо отметить, что в изотропном негейзенберговском магнетике с $S = 1$ в нематической фазе обе ветви возбуждений совпадают (см. [26]). Кроме указанных ветвей возбуждений в исследуемой здесь модели реализуется еще одна ветвь, связанная с возбужденными состояниями магнитного иона $E_0 \rightarrow E_{-1}$ (см. рис. 2), т. е. температура «размораживает» степени свободы магнитного

иона. Причем ветвь возбуждений, связанная с переходом магнитного иона E_{0-1} , не является релаксационной. Исследуем подробнее спектры возбуждений негейзенберговского анизотропного антиферромагнетика при различных соотношениях обменных интегралов.

4.1. Спектры возбуждений в ФМ-фазе при $T \neq 0$

Как уже отмечалось ранее, ФМ-фаза реализуется в рассматриваемой системе при $J > K$ и $T < T_C$. Рассмотрим решения дисперсионного уравнения (6) в этом состоянии. При ненулевых температурах это уравнение определяет три ветви спиновых возбуждений, две из которых условно можно назвать «поперечными», поскольку они связаны с колебаниями квадрупольного эллипсоида, а одну — «продольной», связанной с колебанием модуля магнитного момента (квантовое сокращение спина). Явный вид спектров этих возбуждений имеет вид

$$\varepsilon_1^{\parallel}(k) = -E_{1-1} - K(k)b(\alpha_3), \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{2,3}^{\perp} &= \frac{1}{2} \left[E_{10} + E_{0-1} + J(k)(b(\alpha_2) + b(\alpha_5)) \right] \pm \\ &\pm \frac{1}{2} \left\{ [E_{10} - E_{0-1} + J(k)(b(\alpha_2) - b(\alpha_5))]^2 + \right. \\ &\left. + 4b(\alpha_2)b(\alpha_5)(J(k) - K(k))^2 \right\}^{1/2}. \quad (9) \end{aligned}$$

В (8) и (9) E_{ij} — разность энергетических уровней магнитного иона (см. выражения (2)), $b(\alpha_i)$ — концевые множители, определяемые соотношениями (7).

Учитывая явный вид энергетических уровней магнитного иона в ФМ-фазе и концевых множителей, а также тот факт, что в этом случае параметр u - v -преобразования $\theta = 0$, спектры (8) и (9) можно представить в более компактном виде:

$$\varepsilon_1^{\parallel}(k) = (2J_0 - K_0 - K(k)) \langle S^z \rangle, \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{2,3}^{\perp}(k) &= \frac{1}{2} (2J_0 - K_0 - J(k)) \langle S^z \rangle \pm \\ &\pm \frac{1}{2} \left\{ (J(k) - K(k))^2 \left[\langle S^z \rangle^2 - (q_2^0)^2 \right] + \right. \\ &\left. + (D - (J(k) - K(k))q_2^0)^2 \right\}^{1/2}. \quad (11) \end{aligned}$$

Кроме того, при получении выражений (10) и (11) было учтено, что в ФМ-фазе

$$b(\alpha_3) = \langle S^z \rangle,$$

а также

$$q_2^0 = 3 \langle (S^z)^2 \rangle - 2.$$

Температурная зависимость спектров элементарных возбуждений в ФМ-фазе определяется зависимостью от температуры среднего значения магнитного момента $\langle S^z \rangle$ и компоненты тензора квадрупольных моментов q_2^0 (см. выражения (3)–(5)).

Рассмотрим поведение спектров магнонов при различных значениях константы одноионной анизотропии и при ненулевых температурах. Отметим, что температуры, о которых идет речь, существенно ниже температуры Кюри, что связано с тем, что задача рассматривается в приближении среднего поля.

Прежде всего рассмотрим «продольную» ветвь возбуждений $\varepsilon_1^{\parallel}$. Как видно на рис. 3 *a–d* и рис. 3 *e–h*, а также следует из формулы (10), эта ветвь зависит от волнового вектора как k^2 , причем эта зависимость слабо меняется с изменением температуры и константы одноионной анизотропии. Кроме того, в спектре «продольных» магнонов имеется энергетическая щель, которая явно не зависит от анизотропии (от константы анизотропии неявно зависят $\langle S^z \rangle$, q_2^0 , q_2^0):

$$\varepsilon_1^{\parallel}(0) = 2(J_0 - K_0) \langle S^z \rangle. \quad (12)$$

Поведение «поперечных» ветвей возбуждений является более сложным. Как следует из соотношений (9) и (11), эти две ветви «запутаны», причем чем выше температура, тем менее проявляется эта «запутанность». Так, при достаточно низких температурах и малых значениях константы анизотропии (см. рис. 3 *a, b*) ветви ε_2^{\perp} и ε_3^{\perp} практически переходят друг в друга. Это поведение легко понять, если обратить внимание на поведение параметров порядка $\langle S^z \rangle$ и q_2^0 (см. рис. 1 *a, b, c*). Как следует из этих графиков, при очень низких температурах $t = 0.003$ и малой анизотропии $d/j = 0.1$, выражение

$$\langle S^z \rangle^2 - (q_2^0)^2 \rightarrow 0.$$

Тогда, как следует из (11), «поперечная» ветвь ε_2 , при малых волновых векторах, ведет себя следующим образом:

$$\varepsilon_2^{\perp} = \alpha k^2 + D/2,$$

а вторая «поперечная» ветвь является бездисперсионной:

$$\varepsilon_3^{\perp} = J_0 - K_0 - D/2.$$

С ростом волнового вектора ветви ε_2^{\perp} и ε_3^{\perp} переходят друг в друга, т. е. при больших k ветвь ε_2^{\perp} становится

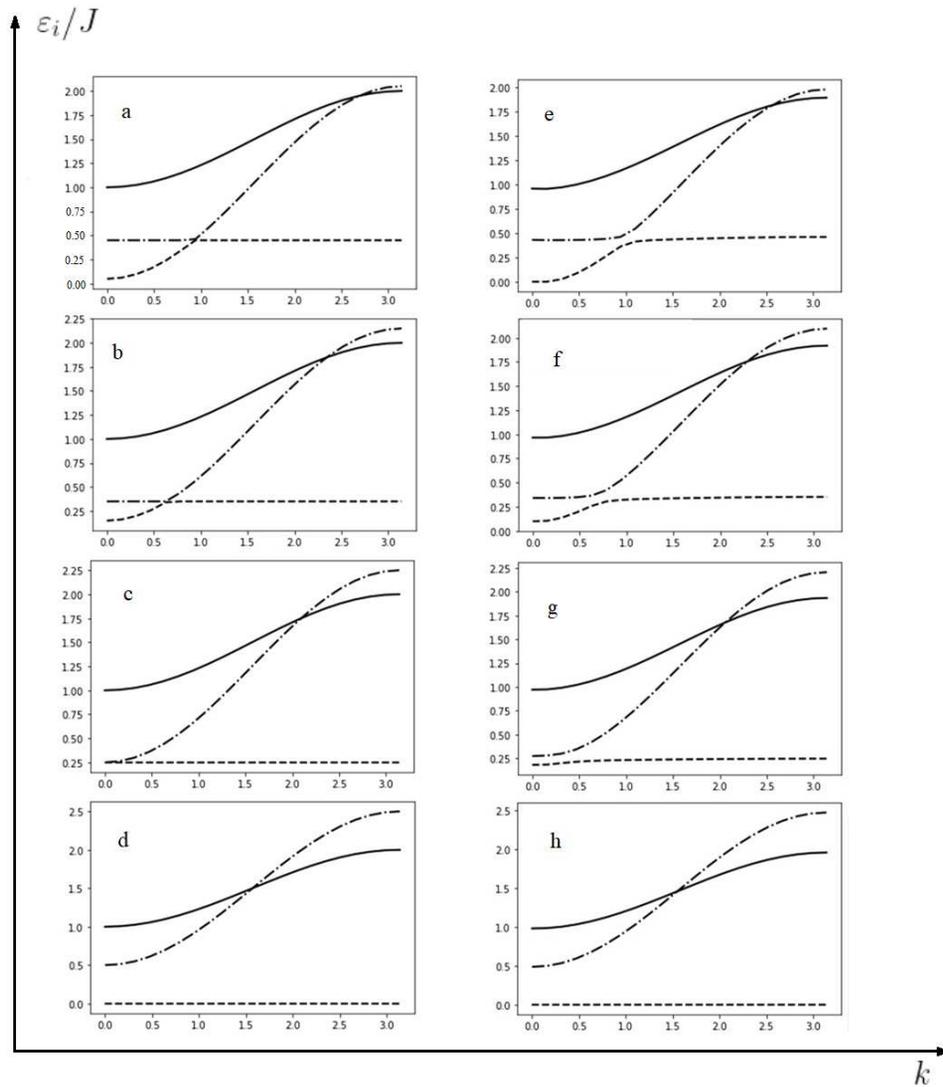


Рис. 3. Спектры элементарных возбуждений в FM-фазе при $T/J = 0.003$ (a–d) и 0.3 (e–h) и значениях анизотропии $D/J = 0.1$ (a, e), 0.3 (b, f), 0.5 (c, g), 1.0 (d, h). Сплошной линиям соответствует «продольная» ветвь возбуждений $\varepsilon_1^{\parallel}/J$, штриховым линиям — «поперечная» ветвь ε_2^{\perp}/J , а штрихпунктирным — «поперечная» ветвь ε_3^{\perp}/J , обменные интегралы $J = 1$, $K = 0.5$

бездисперсионной, а ε_3^{\perp} ведет себя как квадратичная парабола.

С ростом температуры, например при $T/J = 0.3$, как следует из рис. 1 a, b, c, величина

$$\langle S^z \rangle^2 - (q_2^0)^2 \neq 0.$$

Это приводит к тому, что «поперечные» ветви начинают «расталкиваться», и чем выше анизотропия магнетика, тем активнее происходит расталкивание. Так, при $D/J = 1$ «поперечная» ветвь ε_2^{\perp} становится бездисперсионной, а ветвь ε_3^{\perp} ведет себя как k^2 , причем энергетическая щель этой ветви существен-

но зависит от величины константы анизотропии (см. рис. 3).

4.2. Спектры возбуждений в SN-фазе при $T \neq 0$

Рассмотрим теперь поведение спектров возбуждений в SN-фазе при различных значениях константы анизотропии и произвольных температурах (исключая флуктуационную область). При этом предполагается, что $J < K$, а параметр u -преобразования θ в этом случае равен $\pi/4$. Учиты-

вая, что в этой фазе $\langle S^z \rangle = 0$, а q_2^2 совпадает с концевым множителем $b(\alpha_3)$, спектры всех трех ветвей возбуждений можно представить в виде

$$\varepsilon_4^{\parallel}(k) = b(\alpha_3) \times \left\{ (K_0 - K(k))(K_0 + K(k) - 2J(k)) \right\}^{1/2}, \quad (13)$$

$$\varepsilon_5^{\perp}(k) = \left\{ \left(\frac{D}{2} + b(\alpha_2)(K_0 - K(k)) \right) \times \left(\frac{D}{2} + b(\alpha_2)(K_0 + K(k) - 2J(k)) \right) \right\}^{1/2}, \quad (14)$$

$$\varepsilon_6^{\perp}(k) = \left\{ \left(\frac{D}{2} + b(\alpha_6)(K_0 - K(k)) \right) \times \left(\frac{D}{2} + b(\alpha_6)(K_0 + K(k) - 2J(k)) \right) \right\}^{1/2}. \quad (15)$$

Зависимость спектров возбуждений от температуры определяется концевыми множителями $b(\alpha_i)$. Как и в FM-фазе, в SN-фазе имеются три ветви возбуждений, одна из которых (13) является «продольной» и связана с колебанием длины вектора магнитного момента, а две другие (14) и (15) — «поперечные» и связаны с колебаниями квадрупольного эллипсоида.

На рис. 4 приведены спектры возбуждений негеизенберговского ферромагнетика при различных температурах и различных значениях константы анизотропии. Как видно на рис. 4 $a-d$, одна из «поперечных» ветвей возбуждений (ε_6^{\perp}) является бездисперсионной при низких температурах и при произвольных значениях константы анизотропии. Однако с ростом температуры и константы анизотропии у этой ветви возбуждений проявляется зависимость от волнового вектора, хотя и неярко выраженная. Этот результат можно понять, если учесть, что концевой множитель $b(\alpha_6)$ определяется только возбужденными энергетическими уровнями E_0, E_{-1} , а следовательно, мало отличается от нуля при произвольных температурах и значениях константы анизотропии D . Величина энергетической щели в этом спектре определяется константой анизотропии и существенно растет с

ростом D (см. рис. 4). «Поперечная» ветвь ε_5^{\perp} обладает энергетической щелью, которая существенно зависит от константы анизотропии. Кроме того, вклад в щель дают также фурье-образы обменных интегралов K_0, J_0 . Как видно на рис. 4, эта ветвь возбуждений как функция волнового вектора ведет себя как $\sqrt{k^2 + a}$, а температурная зависимость определяется концевым множителем $b(\alpha_2)$, т.е. энергетическими уровнями E_1 и E_0 .

Необходимо отметить, что «продольная» ветвь возбуждений $\varepsilon_4^{\parallel}$ является безщелевой и, как следует из (13), не должна зависеть от константы анизотропии. Однако, как видно на рис. 4, эта ветвь хоть и слабо, но все же зависит от анизотропии. Эта зависимость обусловлена влиянием компоненты q_2^2 тензора квадрупольных моментов (в SN-фазе $q_2^2 = b(\alpha_2)$), которая связана с константой анизотропии через энергетические уровни E_1 и E_{-1} магнитного иона (2), т.е. связана с переходом магнитного иона из основного состояния в наиболее возбужденное.

4.3. Спектры возбуждений в АФМ-фазе при $T \neq 0$

Рассмотрим поведение спектров возбуждений в АФМ-фазе. В этой фазе обменные константы связаны соотношением $|J| > K, (J < 0)$ и системе выгодно разбиться на две эквивалентные подрешетки. Поскольку подрешетки являются эквивалентными, то достаточно рассмотреть спектры возбуждений одной подрешетки. Как и ранее, спектры элементарных возбуждений определяются дисперсионным уравнением (6), справедливым при произвольных температурах и произвольном соотношении материальных параметров системы. Решение уравнения (6) дает три ветви спектров магнонов, которые имеют вид

$$\varepsilon_7^{\parallel} = b(\alpha_3) \times \left\{ (2J_0 - K_0 - K(k))(2J_0 - K_0 + K(k)) \right\}^{1/2}, \quad (16)$$

$$\begin{aligned} (\varepsilon_{8,9}^{\perp}(k))^2 &= \frac{1}{2} \left[E_{10}^2 + E_{0-1}^2 + 2(J(k))^2 b(\alpha_1) b(\alpha_5) - \right. \\ &\quad \left. - (b^2(\alpha_1) + b^2(\alpha_5)) (J(k) - K(k))^2 \right] \pm \\ &\quad \pm \frac{1}{2} \sqrt{B}, \quad (17) \end{aligned}$$

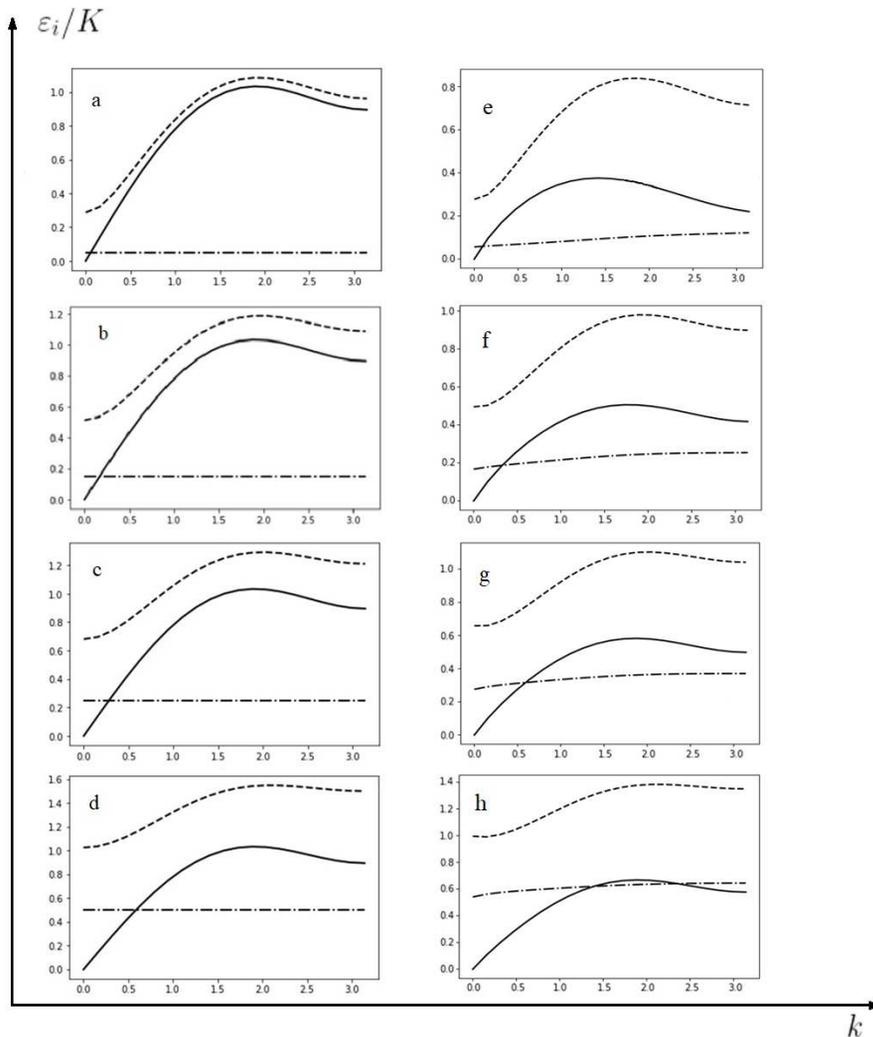


Рис. 4. Спектры элементарных возбуждений негейзенберговского ферромагнетика в SN-фазе при $T/K = 0003$ (a–d) и 0.4 (e–h) и значениях $D/K = 0.1$ (a, e), 0.3 (b, f), 0.5 (c, g), 1.0 (d, h). Сплошным линиям соответствует «продольная» ветвь возбуждений $\varepsilon_4^{\parallel}/K$, штриховым линиям — «поперечная» ветвь ε_5^{\perp}/K , а штрихпунктирным — «поперечная» ветвь ε_6^{\perp}/K , обменные интегралы $J = 0.2$ $K = 1.0$

где

$$\begin{aligned}
 B = & (E_{10}^2 - E_{0-1}^2)^2 + \\
 & + 4(J(k))^2 b(\alpha_1)b(\alpha_5) (E_{10} - E_{0-1})^2 - \\
 & - 2(J(k) - K(k))^2 (E_{10}^2 - E_{0-1}^2) (b^2(\alpha_1) - b^2(\alpha_5)) + \\
 & + \left[(J(k) - K(k))^2 (b^2(\alpha_1) + b^2(\alpha_5)) - \right. \\
 & \quad \left. - (J(k))^2 b(\alpha_1)b(\alpha_5) \right]^2 - \\
 & - 4 \left[(2J(k) - K(k)) K(k)b(\alpha_1)b(\alpha_5) \right]^2. \quad (18)
 \end{aligned}$$

В соотношениях (16), (17) учтено, что в AFM-фазе параметры u - v -преобразования равны $\theta = 0$, $\theta = \pi/2$ для первой и второй подрешеток соответственно.

Проанализируем полученные ветви возбуждений. Ветвь $\varepsilon_7^{\parallel}(k)$ (см. формулу (17)) является «продольной» ветвью возбуждений, т. е. связана с переходом магнитного иона из основного состояния (E_1) в наиболее возбужденное (E_{-1}) и с колебанием длины вектора магнитного момента. Как следует из выражения (16) и рис. 5, эта ветвь возбуждений является симметричной относительно $k = 0$ и $k = \pi$, причем зависимость от волнового вектора довольно

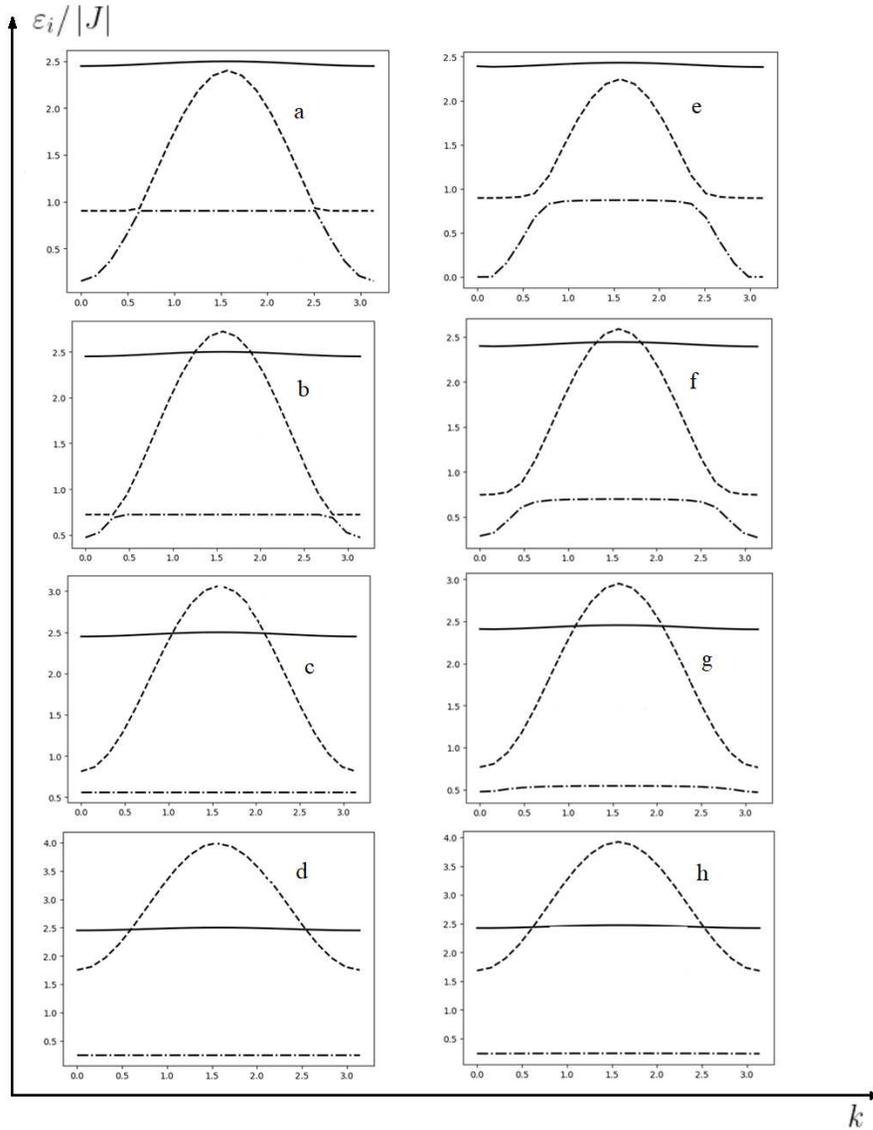


Рис. 5. Спектры элементарных возбуждений негейзенберговского ферромагнетика AFM-фазе при $T/|J| = 0.003$ (a–d) и 0.4 (e–h). $D/|J| = 0.1$ (a, e), 0.3 (b, f), 0.5 (c, g), 1.0 (d, h). Сплошным линиям соответствует «продольная» ветвь возбуждений $\varepsilon_7^{\parallel}/|J|$, штриховым линиям — «поперечная» ветвь $\varepsilon_8^{\perp}/|J|$, а штрихпунктирным — «поперечная» ветвь $\varepsilon_9^{\perp}/|J|$, обменные интегралы $J = -1.0$, $K = 0.5$

слабая. Кроме того, эта ветвь практически не зависит от температуры и константы одноионной анизотропии, а энергетическая щель в спектре «продольных» возбуждений определяется нулевыми фурье-компонентами обменных интегралов.

Кроме «продольной» ветви возбуждений в AFM-фазе существуют две «поперечные» ветви возбуждений (см. выражение (17)). Как следует из (17) и рис. 5, эти ветви являются «запутанными», и с ростом температуры и константы анизотропии эта «запутанность» уменьшается и между ветвями ε_8^{\perp}

и ε_9^{\perp} возникает существенное расталкивание. Отметим, что возбуждение, описываемое спектром ε_8^{\perp} , связано с переходом магнитного иона из основного состояния (E_1) в первое возбужденное (E_0). Эта ветвь возбуждений имеет достаточно стандартный для AFM-фазы вид, а энергетическая щель в спектре ε_8^{\perp} существенно зависит как от температуры, так и от константы анизотропии. Что касается ветви ε_9^{\perp} , то она связана с переходом магнитного иона из первого возбужденного состояния (E_0) в наиболее возбужденное состояние (E_{-1}). Необходимо отметить,

что это возбуждение не является релаксационным и имеет целый ряд особенностей. Так, при достаточно низких температурах эта ветвь возбуждений существенно зависит от волнового вектора (при малых ($k \sim 0$) и больших ($k \sim \pi$) волновых векторах), а в остальной области волнового вектора является бездисперсионной. С ростом температуры и анизотропии эта ветвь становится все более бездисперсионной во всем интервале волновых векторов.

5. ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА

Проведенные исследования позволяют построить сечение фазовой диаграммы негейзенберговского ферромагнетика на плоскости (J, K) при различных значениях температуры. Как уже отмечалось ранее, такая фазовая диаграмма была получена для исследуемой нами системы при $T = 0$ (см. [26, 43]).

Как известно, линия фазового перехода определяется из условия равенства термодинамических потенциалов, определенных в соответствующих фазах [13]. Таким образом, линии фазовых переходов FM–SN, SN–AFM, AFM–ON, ON–FM можно получить из условия равенства свободных энергий в соответствующих фазах. Свободная энергия равна $F = -T \ln Z$, где Z – статистическая сумма в соответствующей фазе, которая определяется соотношением

$$Z = \sum_{M=-1,0,1} \exp(-E_M/T).$$

С учетом соотношений (2), (3)–(5) и (7), а также значений параметров u - v -преобразования в соответствующих фазах численный анализ позволяет построить фазовую диаграмму при различных значениях константы одноионной анизотропии и произвольных температурах (исключая флуктуационную область).

Так, из равенства свободных энергий в FM- и SN-фазах получаем линию фазового перехода между ними:

$$J_0 = K_0. \tag{19}$$

Сравнивая свободные энергии в фазах SN и AFM, получим, что линия фазового перехода между ними имеет вид

$$J_0 = 0. \tag{20}$$

Если приравнять свободные энергии в фазах AFM и ON, получим линию фазового перехода между ними вида

$$|J_0| = |K_0|, \tag{21}$$

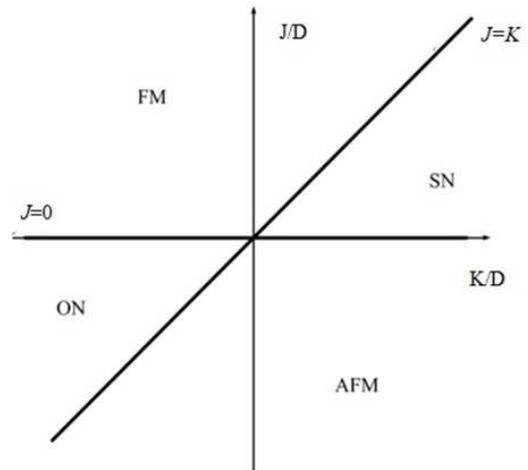


Рис. 6. Фазовая диаграмма негейзенберговского анизотропного магнетика с $S = 1$

а из равенства свободных энергий в фазах ON и FM получим

$$J_0 = 0. \tag{22}$$

Как следует из соотношений (18)–(21), фазовая диаграмма негейзенберговского анизотропного магнетика с $S = 1$ не зависит ни от температуры, ни от величины константы анизотропии и в точности совпадает с фазовой диаграммой аналогичной системы, полученной ранее для случая $T = 0$ (см. [26, 42]). Явный вид фазовой диаграммы негейзенберговского анизотропного магнетика с $S = 1$ приведен на рис. 6.

Необходимо отметить, что линии фазовых переходов (18)–(21) можно определить, анализируя спектры возбуждений в соответствующих фазах. Так, в FM-фазе спектр «продольных» магнонов теряет устойчивость (при $k = 0$) на линии $J_0 = K_0$ (см. (10)). На этой же линии теряет устойчивость (при $k = \pi$) ветвь «продольных» магнонов в SN-фазе (см. (13)). Следовательно, линия, определяемая соотношением (18) – линия фазового перехода FM–SN. При $k = 0$ теряет устойчивость спектр «продольных» магнонов (13) в SN-фазе на линии $J_0 = 0$. Аналогично, в AFM-фазе становится неустойчивым спектр (16) «продольных» возбуждений при $k = \pi$ на линии $J_0 = 0$, т. е. эта линия является линией фазового перехода SN–AFM. Этот же спектр (16) теряет устойчивость при $k = 0$ на линии $|J_0| = |K_0|$, что свидетельствует о фазовом переходе AFM–ON. Кроме того, неустойчивость «продольной» ветви возбуждений (10) при $k = \pi$ свидетельствует о том,

что на линии $|J_0| = 0$ происходит фазовый переход AM–ON.

Анализ фазовой диаграммы и спектров возбуждений негеизенберговского ферромагнетика с анизотропией типа «легкая ось» свидетельствует о том, что фазовый переход FM–SN является вырожденным переходом первого рода.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведен анализ зависимости параметров порядка, плотности свободной энергии и спектров элементарных возбуждений от температуры и величины константы одноионной анизотропии типа «легкая ось» негеизенберговского анизотропного магнетика с $S = 1$ с размерностью $d = 3$ в приближении среднего поля.

Численный анализ как векторных, так и тензорных параметров порядка в ферромагнитной, нематической, антиферромагнитной и ортогонально-нематической фазах позволяет определить температуру перехода в парамагнитное состояние. Кроме того, температурная зависимость компоненты тензора квадрупольных моментов q_2^0 (см. рис.1 a, \dots, l) свидетельствует, что при $T > T_Q$, т. е. в парамагнитной фазе вращательная симметрия тензора $Q_{\alpha\beta}$ также нарушается, что связано с наличием одноионной анизотропии типа «легкая ось». Отметим, что температуры переходов существенно растут с ростом константы одноионной анизотропии типа «легкая ось» (см. рис. 1), что вполне ожидаемо, поскольку большая легкоосная анизотропия препятствует разрушению магнитного порядка тепловыми флуктуациями. Также в приближении среднего поля нами проведена аналитическая оценка температур переходов в более симметричную фазу как из фаз с векторным параметром порядка (FM, AFM), так и фаз, характеризуемых тензорными параметрами (SN и ON). Эти оценки показывают, что температуры переходов существенно зависят от тензорных параметров порядка и биквадратичного обменного взаимодействия.

Особый интерес представляет зависимость спектров элементарных возбуждений негеизенберговского анизотропного ферромагнетика со спином магнитного иона единица как от температуры, так и от константы анизотропии. Прежде всего отметим, что в отличие от ранее рассмотренного случая $T = 0$ [43], в рассматриваемом случае возникает дополни-

тельная ветвь возбуждений, связанная с переходом магнитного иона из первого возбужденного состояния магнитного иона (E_0) в наиболее возбужденное (E_{-1}), причем эта ветвь не является релаксационной. Таким образом, в негеизенберговском магнетике при произвольных температурах (ниже критической) реализуются три ветви элементарных возбуждений: две из которых являются «поперечными» и связаны с прецессионным движением квадрупольного эллипсоида, а одна — «поперечной», связанной с изменением длины вектора магнитного момента. Поведение спектров возбуждений в дипольных и тензорных фазах принципиально различны. Так, в FM- и AFM-фазах «поперечные» ветви возбуждений при малых значениях константы легкоосной анизотропии и достаточно низких температурах являются сильно «гибридизованными» (см. рис. 3 и 5) и существенно зависят от величины анизотропии. С ростом константы анизотропии «поперечные» ветви начинают расталкиваться, и при больших значениях константы одноионной анизотропии «поперечные» ветви, связанные с переходом магнитного иона E_{0-1} , становятся бездисперсионными. В SN-фазе «поперечные» ветви элементарных возбуждений не «гибридизованы», что связано с равенством нулю среднего значения магнитного момента (на узле). Кроме того, в этой фазе учет одноионной анизотропии снимает вырождение ветвей возбуждений, как это наблюдается, например, в изотропном спиновом нематике [26].

Анализ плотности свободной энергии и спектров «продольных» возбуждений позволяет построить фазовую диаграмму исследуемой системы при произвольных температурах и произвольных значениях константы одноионной анизотропии. Результат этих исследований приведен на рис. 6. Как показано на этом рисунке, в системе сохраняются те же фазовые состояния, которые реализуются при $T = 0$. Кроме того, линии фазовых переходов аналогичны случаю $T = 0$, т. е. не зависят ни от температуры, ни от величины константы анизотропии. Таким образом, полученная нами фазовая диаграмма совпадает с фазовой диаграммой исследуемой системы при $T = 0$ [53]. Кроме того, фазовый переход в рассматриваемом случае является вырожденным фазовым переходом первого рода, так же как и при $T = 0$. Однако это совершенно не означает, что температура и одноионная анизотропия не влияют на свойства спинового нематика. Как показано в данной работе, температура и одноионная анизотропия принципиально изменяют динамические свойства системы.

Необходимо также отметить, что в данной работе не проведен анализ спектров элементарных возбуждений в ОН-фазе. Это является предметом отдельного рассмотрения.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-22-00054).

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Г. Галкина, Б. А. Иванов, ФНТ **44**, 794 (2018).
2. В. Г. Барьяхтар, Б. А. Ивснгов, М. В. Четкин, УФН **146**, 416 (1985).
3. В. А. Ivanov and D. D. Sheka, Phys. Rev. Lett. **72**, 404 (1994).
4. Е. Г. Галкина, Б. А. Иванов, Письма в ЖЭТФ **61**, 495 (1995).
5. Н. V. Gomonay and V. M. Loktev, Phys. Rev. B **81**, 144427 (2010), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.144427>
6. О. А. Tretiakov, D. Clarke, G.-W. Chern, Y. B. Bazaliy, and O. Tchernyshyov, Phys. Rev. Lett. **100**, 127204 (2008), <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.127204>
7. Е. Г. Galkina, В. А. Ivanov, S. Savel'ev, and F. Nori, Phys. Rev. B **77**, 134425 (2008), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.134425>
8. О. Gomonay, T. Jungwirth, and J. Sinova, Phys. Rev. Lett. **117**, 017202 (2016), <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.017202>
9. Е. Г. Galkina, В. А. Ivanov, Low Temp. Phys. **44**, 618 (2018), <https://doi.org/10.1063/1.5041427>
10. R. Cheng, D. Xiao, and A. Brataas, Phys. Rev. Lett. **116**, 207603 (2016), <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.207603>
11. R. Khyryn, I. Lisenkov, V. Tyberkevych, В. А. Ivanov and A. Slavin, Sci. Rep. **7**, 43705 (2017), <https://doi.org/10.1038/srep43705>
12. R. V. Ovcharov, E. G. Galkina, В. А. Ivanov, and R. S. Khyryn, Phys. Rev. Appl. **18**, 024047 (2022), <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.18.024047>
13. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва (1992).
14. А. Ф. Андреев, В. И. Марченко, УФН **130**, 39 (1980).
15. A. F. Andreev and I. A. Grishchuk, Sov. Phys. JETP **60**, 267 (1984).
16. R. Okazaki, T. Shibauchi, H. J. Shi, Y. Haga, T. D. Matsuda, E. Yamamoto, Y. Onuki, H. Ikeda, and Y. Matsuda, Science **331**, 439 (2011), <https://doi.org/10.1126/science.1197358>.
17. S. Kasahara, T. Shibauchi, K. Hashimoto, K. Ikada, S. Tonegawa, R. Okazaki, H. Shishido, H. Ikeda, H. Takeya, K. Hirata, T. Terashima, and Y. Matsuda, Phys. Rev. B **81**, 184519 (2010), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.184519>
18. R. Fernandes, A. Chubukov, and J. Schmalian, Nat. Phys. **10**, 97 (2014), <https://doi.org/10.1038/nphys2877>
19. S. Kasahara, H. J. Shi, K. Hashimoto, S. Tonegawa, Y. Mizukami, T. Shibauchi, K. Sugimoto, T. Fukuda, T. Terashima, A. H. Nevidomskyy, and Y. Matsuda, Nature (London) **486**, 382 (2012), <https://doi.org/10.1038/nature11178>
20. X. Lu, J. Park, R. Zhang, H. Luo, A. H. Nevidomskyy, Q. Si, and P. Dai, Science **345**, 657 (2014), <https://doi.org/10.1126/science.1251853>
21. A. E. Bohmer and A. Kreisel, J. Phys.: Condens. Matt. **30**, 023001 (2018), <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa9caa>
22. A. M. Perelomov, Sov. Phys. Usp. **20**, 703 (1977), <https://doi.org/10.1070/PU1977v020n09ABEH005459>
23. A. Perelomov, *Generalized Coherent States and Their Applications*, Springer-Verlag, Berlin (1986).
24. В. А. Ivanov and A. K. Kolezhuk, Phys. Rev. B **68**, 052401 (2003), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.052401>
25. N. Papanikolaou, Nucl. Phys. B **305**, 367 (1988).
26. Yu. A. Fridman, O. A. Kosmachev, and Ph. N. Klevets, JMMM **325**, 125 (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.08.027>
27. A. Lauchli, F. Mila, and K. Penc, Phys. Rev. Lett. **97**, 087205 (2006), <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.229901>
28. A. Smerald and N. Shannon, Phys. Rev. B **88**, 184430 (2013), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.184430>
29. G. Fath and J. Solyom, Phys. Rev. B **44**, 11836 (1991), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.11836>
30. A. A. Zvyagin and V. V. Slavin, Phys. Rev. B **106**, 054429 (2022), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.106.054429>

31. Yu. A. Fridman, O. A. Kosmachev, A. K. Kolezhuk, and B. A. Ivanov, Phys. Rev. Lett. **106**, 097202 (2011), <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.097202>
32. O. A. Kosmachev, Yu. A. Fridman, E. G. Galkina, and B. A. Ivanov, JETP **120**, 281 (2015), <https://doi.org/10.7868/S0044451015020121>
33. L. E. Svistov, T. Fujita, H. Yamaguchi, S. Kimura, K. Omura, A. Prokofiev, A. I. Smirnov, and Z. Honda, M. Hagiwara, JETP Lett. **93**, 2 (2011).
34. П. Де Жен, *Физика жидких кристаллов*, Мир, Москва (1977).
35. M. E. Zhitomirsky and H. Tsunetsugu, Europhys. Lett. **92**, 37001 (2010), <https://doi.org/10.1209/0295-5075/92/37001>
36. С. Л. Гинзбург, ФТТ **12**, 1805 (1970).
37. Y. Y. Hsieh and M. Blume, Phys. Rev. B **8**, 2684 (1972), <https://doi.org/10.1063/1.1853192>
38. Е. Л. Нагаев, *Магнетики со сложными обменными взаимодействиями*, Наука, Москва, (1988)
39. V. M. Matveev, Sov. Phys. JETP **38**, 81 (1974).
40. Yu. A. Fridman and D. V. Spirin, Phys. Stat. Sol. (b) **231**, 165 (2002), [https://doi.org/10.1002/1521-3951\(200205\)](https://doi.org/10.1002/1521-3951(200205))
41. D. V. Spirin and Yu. A. Fridman, J. Magn. Magn. Mater. **260**, 215 (2003).
42. A. V. Chubukov, J. Phys. Cond. Matt. **2**, 1593 (1990).
43. E. A. Yarygina, Ya. Yu. Matyunina, Ph. N. Klevets, and Yu. A. Fridman, J. Magn. Magn. Mater. **167043** (2020), <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167043>
44. Yu. N. Mitsai and Yu. A. Fridman, TMF **81**, 263 (1989).
45. V. V. Val'kov, Sov. J. Theor. Math. Phys. **76**, 766 (1988), <https://doi.org/10.1134/S1063783412070128>
46. Yu. A. Fridman, O. A. Kosmachev, and Ph. N. Klevets, J. Magn. Magn. Mater. **320**, 435 (2008). doi:10.1016/j.jmmm.2007.07.001
47. Р. О. Зайцев, ЖЭТФ **68**, 207 (1975).
48. Ю. А. Изюмов, Ф. А. Кассан-оглы, Ю. Н. Скрябин, *Полевые методы в теории ферромагнетизма*, Наука, Москва (1974).
49. В. Г. Барьяхтар, В. Н. Криворучко, Д. А. Яблонский, *Функции Грина в теории магнетизма*, Наук. думка, Киев (1984), с. 336.
50. Yu. A. Fridman and O. A. Kosmachev, Phys. Sol. St. **51**, 1167 (2009), <https://doi.org/10.1134/S1063783409060146>
51. V. V. Val'kov, T. A. Val'kova, and S. G. Ovchinnikov, JETP **88**, 550 (1985).
52. В. В. Вальков, С. Г. Овчинников, *Квазичастицы в сильно коррелированных системах*, Издательство СО РАН, Новосибирск (2001), с. 277.
53. E. A. Yarygina, Ya. Yu. Matyunina, Ph. N. Klevets, and Yu. A. Fridman, JETP **129**, 1070 (2019), <https://doi.org/10.1134/S1063776119110086>
54. V. I. Butrim, B. A. Ivanov, O. A. Kosmachev, and Yu. A. Fridman, Phys. Sol. St. **54**, 1363 (2012).
55. V. I. Butrim, B. A. Ivanov, and Yu. A. Fridman, Low Temp. Phys. **38**, 395 (2012), <http://dx.doi.org/10.1063/1.4709439>
56. O. A. Kosmachev, Yu. A. Fridman, and B. A. Ivanov, JETP Lett. **105**, 453 (2017), <https://doi.org/10.1134/S0021364017070086>

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИИ НАНОСЛОЕВ ТАНТАЛА СО СПИН-ОРБИТАЛЬНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

В. В. Устинов^{a,b}, Л. И. Наумова^{a,b}, Р. С. Заборницын^{a,b}, И. А. Ясюлевич^a,
И. К. Максимова^a, Т. П. Криницина^a, А. Ю. Павлова^a, В. В. Проглядо^a, М. А. Миляев^{a,b}*

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

^b *Институт естественных наук и математики,
Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина
620002, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 26 июля 2023 г.,
после переработки 26 июля 2023 г.
Принята к публикации 24 августа 2023 г.

Построена теория обусловленных спин-орбитальным взаимодействием размерных эффектов в магнито-сопротивлении тонких пленок нормальных металлов, учитывающая поверхностное рассеяние электронов проводимости с переворотом спина. Проведены экспериментальные исследования структурных и гальваномагнитных свойств тонких пленок β -тантала различной толщины, приготовленных методом магнетронного напыления. На основе анализа экспериментальных данных в рамках построенной теории сделаны оценки длины спиновой диффузии, времени спиновой релаксации и спинового угла Холла для тонких пленок β -тантала.

DOI: 10.31857/S0044451024010115

1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из возможных механизмов генерации спинового тока без использования магнитных материалов или магнитного поля является спиновый эффект Холла. Причиной возникновения данного эффекта является спин-орбитальное взаимодействие [1–9]. Спин-орбитальное взаимодействие приводит к тому, что протекание электрического тока в немагнитном (“нормальном”) металле в отсутствие внешнего магнитного поля вызывает появление поперечного чисто спинового тока, который не сопровождается переносом электрического заряда [3, 10–15]. При обратном спиновом эффекте Холла протекание спинового тока в нормальном металле вызывает возникновение поперечного тока электрического заряда. Данные эффекты наиболее заметно проявляют-

ся в металлах с сильным спин-орбитальным взаимодействием, таких как Pt, Ta, W. Если такие металлы в составе планарной наноструктуры соседствуют со слоями магнитных материалов, то при протекании в наноструктуре электрического тока возможно изменение магнитного состояния слоев, обусловленное переносом спинового момента [9, 16–21]. Изучение связи спиновых и зарядовых токов в нормальных металлах с сильным спин-орбитальным взаимодействием, а также процессов переноса спинового момента в наноструктурах, содержащих металлы с различным типом магнитного упорядочения, является предметом новейшей ветви спинтроники, получившей название спинорбитроника [16–19, 22].

Для создания устройств спинорбитроники крайне важным является изучение связи спиновых и зарядовых токов в нормальных металлах. В 2007 г. Дьяконов теоретически показал [23], что в двумерных нормальных металлах с сильным спин-орбитальным взаимодействием связь спиновых и зарядовых токов может быть обнаружена с помощью гальваномагнитных экспериментов.

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

Протекающий электрический ток из-за спин-орбитального взаимодействия вызывает чисто спиновый ток, который приводит к накоплению неравновесной спиновой плотности вблизи краев двумерного образца. Аккумулированная спиновая плотность диффундирует в глубь металла, что вызывает чисто спиновый ток, текущий от граней образца. Внешнее магнитное поле приводит к подавлению неравновесной спиновой плотности, вследствие чего электросопротивление увеличивается и достигает значения электросопротивления материала, в котором наличием спин-орбитального взаимодействия можно пренебречь. Данный вид магнитосопротивления, возникающий из-за проявления комбинации прямого и обратного спинового эффекта Холла, а также эффекта Ханле (эффекта затухания неравновесной спиновой плотности в процессе диффузии в условиях одновременной прецессии в магнитном поле), был назван Дьяконовым как магнитосопротивление краевой спиновой аккумуляции (magnetoresistance due to edge spin accumulation).

Данная теория получила подтверждение в экспериментах с тонкими пленками нормальных металлов с сильным спин-орбитальным взаимодействием [24–26]. Авторами было показано, что внешнее магнитное поле, приложенное вдоль направления электрического тока, вызывает рост электросопротивления пленки. Продольное магнитосопротивление тонкой пленки металла с сильным спин-орбитальным взаимодействием, возникающее из-за подавления неравновесной спиновой плотности вблизи поверхностей пленки, было названо авторами магнитосопротивлением Ханле (Hanle magnetoresistance) по аналогии с известным эффектом магнитооптики.

В выполненных к настоящему времени работах по изучению магнитосопротивления Ханле не был исследован вопрос о роли рассеяния электронов проводимости с переворотом спина на поверхностях пленки. Можно, однако, ожидать, что именно поверхностное рассеяние с переворотом спина окажется фактором, существенно влияющим на подавление спиновой аккумуляции вблизи поверхности, обусловленной спин-орбитальным взаимодействием. В настоящей работе построена теория обусловленных спин-орбитальным взаимодействием размерных эффектов в магнитосопротивлении тонких пленок нормальных металлов, учитывающая поверхностное рассеяние электронов с переворотом спина. В рамках построенной теории проведен анализ результатов экспериментального исследования магнитосопротивления Ханле тонких пленок β -тантала.

2. ТЕОРИЯ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ В МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИИ, ОБУСЛОВЛЕННЫХ СПИН-ОРБИТАЛЬНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Для описания электронного спинового транспорта в металле с сильным спин-орбитальным взаимодействием используем уравнения для плотности электронов проводимости N , спиновой плотности \mathbf{S} , плотности потока электронов \mathbf{I} и плотности спинового тока \mathbf{J} , сформулированные в работах [8, 27]. В этих уравнениях плотность потока электронов \mathbf{I} — векторная величина, тогда как плотность спинового тока \mathbf{J} — тензор второго ранга.

Пусть \mathbf{E} и \mathbf{B} — действующие в металле электрическое и магнитное поля, относительно которых мы предполагаем, что они однородны в пространстве и не зависят от времени. Ниже мы ограничимся рассмотрением случая, когда векторы \mathbf{E} и \mathbf{B} коллинеарны и параллельны оси X , лежащей в плоскости пленки, занимающей область $-L/2 \leq z \leq +L/2$, где L — толщина пленки. В рассматриваемой геометрии при протекании токов \mathbf{I} и \mathbf{J} система остается электрически нейтральной и тогда $N \equiv N_0$, где N_0 равновесное значение плотности числа электронов.

Обозначим время релаксации импульса электронов в процессе их орбитального движения как τ_O . Время релаксации спина электронов проводимости обозначим как τ_S . Для характеристики интенсивности процессов «косого» («skew») рассеяния электронов проводимости, обусловленного наличием спин-орбитального взаимодействия, введем, следуя работам [27, 28], параметр τ_{SO} , который определяет частоту процессов косого рассеяния $1/|\tau_{SO}|$. Параметр $\xi = \tau_O/\tau_{SO}$ характеризует относительную интенсивность скорости косого рассеяния электронов проводимости и может быть любого знака, тогда как его величина $|\xi| \ll 1$. Параметры τ_O и τ_S характеризуют релаксацию импульса и спина электрона в пленке и могут, вообще говоря, зависеть от толщины пленки L .

При описании потока электронов и спинового тока будем считать выполненными условия $\Omega\tau_O \ll 1$ и $\Omega_C\tau_O \ll 1$, где $\Omega = \gamma B$ — частота прецессии, $\Omega_C = |e|B/m_e c$ — циклотронная частота, $\gamma = 2\mu/\hbar$ — гиромангнитное отношение, $\mu = g\mu_B/2$ — магнитный момент электрона, фактор Ланде которого равен g , μ_B — магнетон Бора, m_e — эффективная масса электрона, e — заряд электрона. В результате система уравнений [27, 28] для вектора \mathbf{I} и тензора \mathbf{J} принимает вид

$$\mathbf{I} = \frac{\sigma_0}{e} \mathbf{E} - \xi \mathbf{e} \cdot \mathbf{J}, \quad (1)$$

$$\mathbf{J} = \frac{\sigma_0}{N_0 e} \mathbf{E} \otimes \mathbf{S}_0 - D_0 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \otimes \delta \mathbf{S} - \xi \mathbf{e} \cdot \mathbf{I}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{J} + \gamma [\delta \mathbf{S} \times \mathbf{B}] + \frac{1}{\tau_S} \delta \mathbf{S} = 0. \quad (3)$$

Здесь $\sigma_0 = N_0 e^2 \tau_0 / m_e$ – удельная проводимость вырожденного электронного газа в отсутствие спин-орбитального взаимодействия, $D_0 = v_F^2 \tau_0 / 3$ – соответствующий σ_0 коэффициент электронной диффузии, v_F – скорость Ферми. Величина $\delta \mathbf{S} = \mathbf{S} - \mathbf{S}_0$ есть отклонение спиновой плотности \mathbf{S} от своего локально-равновесного значения $\mathbf{S}_0 = -\chi \mathbf{B} / \mu$, где χ – восприимчивость Паули электронного газа. Знаки « \otimes », « \cdot » и « \cdot » используются для обозначения математических операций тензорного, скалярного и двойного скалярного произведения векторов и тензоров соответственно, символ \mathbf{e} обозначает абсолютно антисимметричный единичный тензор 3-го ранга.

Уравнение (2) наглядно описывает явление, получившее название спиновый эффект Холла: поток электронов проводимости \mathbf{I} , фигурирующий в последнем члене правой части уравнения (2), индуцирует за счет спин-орбитального взаимодействия спиновый ток \mathbf{J} . Соответственно уравнение (1) описывает обратный спиновый эффект Холла: спиновый ток \mathbf{J} при наличии спин-орбитального взаимодействия индуцирует электрический ток \mathbf{I} . В литературе, посвященной описанию спинового эффекта Холла, часто используется термин спиновый угол Холла. Спиновый угол Холла, обозначаемый как Θ_{SH} , связан с введенным нами параметром ξ соотношением $\xi = \text{tg } \Theta_{SH}$. Поскольку всегда $|\Theta_{SH}| \ll 1$, параметр $\xi \simeq \Theta_{SH}$.

Решение системы уравнений (1), (2) относительно токов \mathbf{I} и \mathbf{J} может быть записано в виде

$$\mathbf{I} = \frac{\sigma}{e} \mathbf{E} - \xi D \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \times \delta \mathbf{S} \right], \quad (4)$$

$$\mathbf{J} = -\frac{\chi \sigma}{e \mu N_0} \mathbf{E} \otimes \mathbf{B} - D \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \otimes \delta \mathbf{S} - \xi \frac{\sigma}{e} \mathbf{e} \cdot \mathbf{E}, \quad (5)$$

где $\sigma = \sigma_0 / (1 + 2\xi^2)$ и $D = D_0 / (1 + 2\xi^2)$ – перенормированные спин-орбитальным взаимодействием проводимость и коэффициент диффузии неограниченного металла. При получении выражения (5) для \mathbf{J} мы пренебрегли несущественным для целей настоящей работы отличием тензора $\mathbf{e} \cdot \mathbf{e} \cdot \mathbf{J}$ от $\mathbf{e} \cdot \mathbf{e} \cdot \mathbf{J}$.

В рассматриваемой конфигурации полей \mathbf{E} и \mathbf{B} относительно поверхности пленки как поток электронов проводимости \mathbf{I} , так и спиновый ток \mathbf{J} могут зависеть только от одной пространственной координаты z . Это позволяет записать вектор $\mathbf{I}(z)$ в виде

$\mathbf{I}(z) = I_x(z) \mathbf{e}_x$, где \mathbf{e}_x – единичный вектор, задающий направление оси X , а единственная отличная от нуля компонента плотности потока $I_x(z)$ определяется уравнением

$$I_x(z) = \frac{\sigma}{e} E + \xi D \frac{\partial}{\partial z} \delta S_y. \quad (6)$$

Из выражения (6) с очевидностью следует, что вызванная спин-орбитальным взаимодействием аккумуляция спинового момента электронов вблизи поверхностей пленки, приводящая к зависимости неравновесной спиновой плотности δS_y от координаты z , имеет своим прямым следствием зависимость от координаты z также и плотности текущего в пленке электрического тока $j(z) = e I_x(z)$.

Для того чтобы сделать картину протекания спинового тока \mathbf{J} более наглядной, введем в рассмотрение, следуя работе [27], векторы \mathbf{P}_i поляризации спиновых токов, текущих в направлениях $i = x, y, z$, которые задаются единичными векторами \mathbf{e}_i . По определению, $\mathbf{P}_i = \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{J}$. Задание трех векторов \mathbf{P}_i полностью эквивалентно заданию тензора \mathbf{J} . В выбранной нами системе координат из выражения (5) получаем

$$\mathbf{P}_x = -\frac{\chi \sigma}{e \mu N_0} E B \mathbf{e}_x, \quad (7)$$

$$\mathbf{P}_y = -\xi \frac{\sigma}{e} E \mathbf{e}_z, \quad (8)$$

$$\mathbf{P}_z = -D \frac{\partial}{\partial z} \delta \mathbf{S} + \xi \frac{\sigma}{e} E \mathbf{e}_y. \quad (9)$$

Из выражений (7)–(9) следует, что векторы \mathbf{P}_x и \mathbf{P}_y , задающие поляризацию спиновых токов, текущих по направлениям X и Y , не меняют своей величины и направления с изменением координаты z . Напротив, вектор \mathbf{P}_z поляризации спинового тока, текущего вдоль направления Z , зависит от координаты z самым существенным образом в силу зависимости от z неравновесной спиновой плотности $\delta \mathbf{S}$. С использованием вектора \mathbf{P}_z уравнение (3) может быть записано в следующем виде:

$$\frac{\partial}{\partial z} \mathbf{P}_z + \gamma [\delta \mathbf{S} \times \mathbf{B}] + \frac{1}{\tau_S} \delta \mathbf{S} = 0. \quad (10)$$

Для нахождения неравновесной плотности $\delta \mathbf{S}(z)$ из уравнений (9), (10) необходимо задать граничные условия, связывающие векторы $\mathbf{P}_z(z)$ и $\delta \mathbf{S}(z)$ на границах пленки $z = \pm L/2$. Подробный вывод таких граничных условий представлен в работах [29, 30]. Для характеристики спинового рассеяния электронов проводимости на границах пленки введем феноменологический параметр ε , имеющий смысл вероятности рассеяния электрона с переворотом спина

при отражении электрона от поверхности пленки. Тогда искомые граничные условия могут быть записаны в виде

$$\mathbf{P}_z(\pm L/2) = \pm \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \frac{v_F}{2} \delta \mathbf{S}(\pm L/2). \quad (11)$$

Решение уравнений (9), (10) с граничными условиями (11) может быть записано в виде

$$\delta S_x = 0, \quad \delta S_y = \text{Re} \delta S, \quad \delta S_z = -\text{Im} \delta S, \quad (12)$$

где

$$\delta S = \xi \frac{\sigma \tau_S E}{e L_S} \frac{\text{sh} \zeta \kappa}{\kappa \text{ch} \lambda \kappa + \psi \text{sh} \lambda \kappa}. \quad (13)$$

При записи выражения (13) для δS мы ввели безразмерные переменные $\zeta = z/L_S$, $\beta = \gamma \tau_S B$ и $\kappa = \sqrt{1+i\beta}$, $\text{Re} \kappa > 0$, а также параметры $\lambda = L/2L_S$ и $\psi = (\tau_S v_F/2L_S) \varepsilon/(1-\varepsilon)$, в которых $L_S = \sqrt{\tau_S D}$ — спин-диффузионная длина, вычисляемая с учетом спин-орбитального взаимодействия.

Из формул (6), (12), (13) следует, что спин-орбитальное взаимодействие приводит к увеличению плотности электрического тока вблизи границ пленки по сравнению со значением плотности тока в ее глубине. Интегрируя выражение для j по z от $-L/2$ до $+L/2$, находим полный электрический ток, текущий в пленке, что позволяет записать следующее выражение для удельного электросопротивления $\rho_L(B)$ пленки толщины L в магнитном поле B :

$$\rho_L(B) = \rho \left(1 + \frac{\xi^2}{\lambda} \text{Re} \frac{1}{\kappa \text{cth} \lambda \kappa + \psi} \right)^{-1}. \quad (14)$$

Здесь $\rho = \sigma^{-1}$ — удельное электросопротивление материала пленки, рассчитанное с учетом спин-орбитального взаимодействия электронов, но без учета поверхностной спиновой аккумуляции.

В отсутствие магнитного поля размерный эффект в электросопротивлении тонких слоев металла, обусловленный спин-орбитальным взаимодействием, будем описывать величиной $\rho_L(B=0) \equiv \rho_L$. Выражение для ρ_L в предположении малости параметра $\xi^2 \ll 1$ принимает вид

$$\rho_L = \left(1 - \frac{\xi^2}{1 + \psi \text{th} \lambda} \frac{\text{th} \lambda}{\lambda} \right) \rho. \quad (15)$$

Из выражения (15) следует, что рассеяние электронов проводимости с переворотом спина на поверхности пленки, описываемое параметром ψ , приводит к уменьшению величины размерно-зависящей части электросопротивления пленки ρ_L . Это уменьшение описывается множителем $\xi^2/(1 + \psi \text{th} \lambda)$ в правой части выражения (15). Если выполняется условие $\psi \ll 1$, то влиянием рассеяния с переворотом спина на поверхности можно пренебречь.

Введем в рассмотрение относительное магнитосопротивление Ханле \mathcal{R}_L формулой

$$\mathcal{R}_L(B) = \frac{\rho_L(B) - \rho_L(B=0)}{\rho_L(B=0)}. \quad (16)$$

В силу выполнения условия $\xi^2 \ll 1$ из (14)–(16) для магнитосопротивления Ханле получим

$$\mathcal{R}_L(B) = \frac{\xi^2}{1 + \psi \text{th} \lambda} \frac{\text{th} \lambda}{\lambda} \times \left[1 - \text{Re} \left(\frac{\text{th} \lambda \kappa}{\kappa \text{th} \lambda} \frac{1 + \psi \text{th} \lambda}{1 + \psi \text{th} \lambda \kappa / \kappa} \right) \right]. \quad (17)$$

Определенное выражением (17) относительное магнитосопротивление $\mathcal{R}_L(B)$ — положительно определенная монотонно возрастающая ограниченная функция поля B . С ростом магнитного поля при значениях B , значительно превышающих величину $B_S = 1/\gamma \tau_S$, величина $\mathcal{R}_L(B)$ достигает своего максимально возможного значения $\mathcal{R}_L^{(max)} \equiv \mathcal{R}_L(B \gg B_S)$. Из (17) следует, что

$$\mathcal{R}_L^{(max)} = \xi_L^2 \frac{\text{th} \lambda}{\lambda}, \quad (18)$$

где

$$\xi_L = \frac{\xi}{\sqrt{1 + \psi \text{th} \lambda}}. \quad (19)$$

Магнитосопротивление $\mathcal{R}_L^{(max)}$ является функцией толщины L и параметрически зависит от вероятности поверхностного рассеяния с переворотом спина ε . Зависимость $\mathcal{R}_L^{(max)}$ от толщины задается функцией $\text{th} \lambda / \lambda$, изменяющейся от единицы до нуля с ростом $\lambda = L/2L_S$, тогда как величина $\mathcal{R}_L^{(max)}$ определяется значением вновь введенного параметра ξ_L . Параметр ξ_L , пропорциональный ξ и зависящий от ε , имеет смысл эффективного спинового угла Холла.

Рассеяние электронов на поверхности с переворотом спина уменьшает величину $|\xi_L|$ и тем самым величину магнитосопротивления $\mathcal{R}_L^{(max)}$. При любых значениях вероятности ε рассеяния на поверхности с переворотом спина $|\xi_L| \leq |\xi|$. Если выполняется условие $\psi \ll 1$, то влиянием поверхностного рассеяния с переворотом спина на магнитосопротивление $\mathcal{R}_L^{(max)}$ можно пренебречь. Условие $\psi \ll 1$ можно представить в виде $\varepsilon \ll \sqrt{\tau_O/\tau_S}$.

На рис. 1 представлено поведение $\mathcal{R}_L(B)$ как функции переменных β и λ при двух различных значениях параметра ψ .

На рис. 1 видно, что при всех значениях β и λ поверхностное рассеяние электронов с переворотом

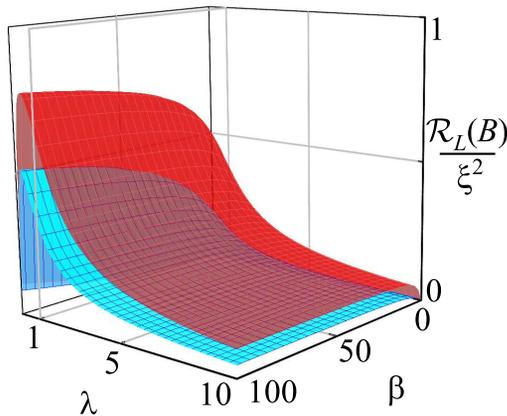


Рис. 1. Поведение $\mathcal{R}_L(B)$ в зависимости от величины $\lambda = L/2L_S$ и $\beta = \gamma\tau_S B$ в отсутствие рассеяния электронов на поверхности с переворотом спина, $\psi = 0$ (красная поверхность), и при наличии поверхностного рассеяния с переворотом спина, $\psi = 1$ (синяя поверхность)

спина приводит к уменьшению величины магнитосопротивления Ханле. Основной вклад в изменение $\mathcal{R}_L(B)$ под действием поверхностного рассеяния с переворотом спина дает уменьшение величины $|\xi_L|$ по сравнению с $|\xi|$.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Пленки β -тантала толщиной $L = 3, 4, 5, 6.5, 8, 9.5, 11, 14, 30, 57$ нм получены методом магнетронного распыления при мощности 100 Вт на подложках из стекла. Базовое давление остаточных газов в камере напыления составляло $5 \cdot 10^{-7}$ Па. Давление рабочего газа аргона при напылении Ta составляло 0.1 Па.

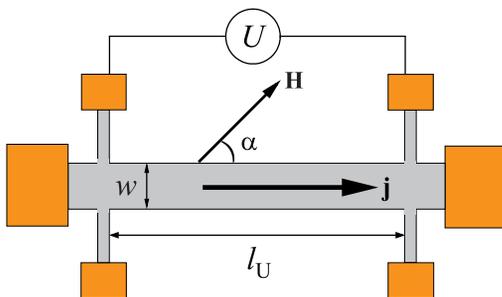


Рис. 2. Схематичное изображение микрообъекта, предназначенного для измерения электросопротивления четырехконтактным методом

С помощью оптической фотолитографии из пленок тантала сформированы микрообъекты в виде мостов Холла (рис. 2). Ширина микрополос w составляла 200 мкм, длина — 2700 мкм, расстояние l_U между потенциальными контактами — 2200 мкм. Медные контактные площадки сформированы при помощи процедуры «lift-off». Измерение электросопротивления микрообъектов проведено в интервале температур 93–343 К на установке на базе электромагнита, прокачного криостата и температурного контроллера с помощью четырехконтактного метода. Экспериментальная установка позволяет варьировать угол α между направлением тока \mathbf{j} , протекающего вдоль микрополосы, и направлением магнитного поля \mathbf{H} , приложенного в плоскости пленки.

Магнитное поле при измерении электросопротивления мостов Холла варьировалось в пределах ± 20 кЭ. Величины электрического тока, протекающего вдоль микрополос Ta различной толщины, составляли не более 1 мА, для того чтобы избежать нагрева образца во время измерения. Плотность тока не превышала $1.9 \cdot 10^8$ А/м².

Исследование микроструктуры проведено методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции в излучении $K\alpha$ Со. Для исследования поверхности тонких пленок использован метод атомно-силовой микроскопии.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК β -ТАНТАЛА

В тонких пленках Ta обычно имеются две структурные фазы: α -Ta с объемно-центрированной кубической (ОЦК) структурой и β -Ta, обладающий тетрагональной кристаллической решеткой [31] и на порядок большим удельным электросопротивлением [32]. Из-за сравнительно большой величины спи-

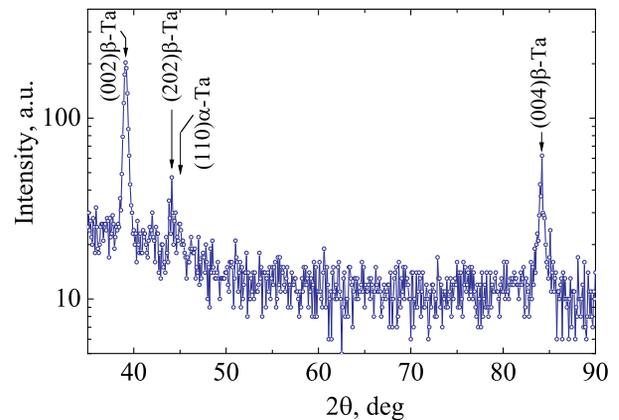


Рис. 3. Дифрактограмма пленки тантала толщиной 57 нм

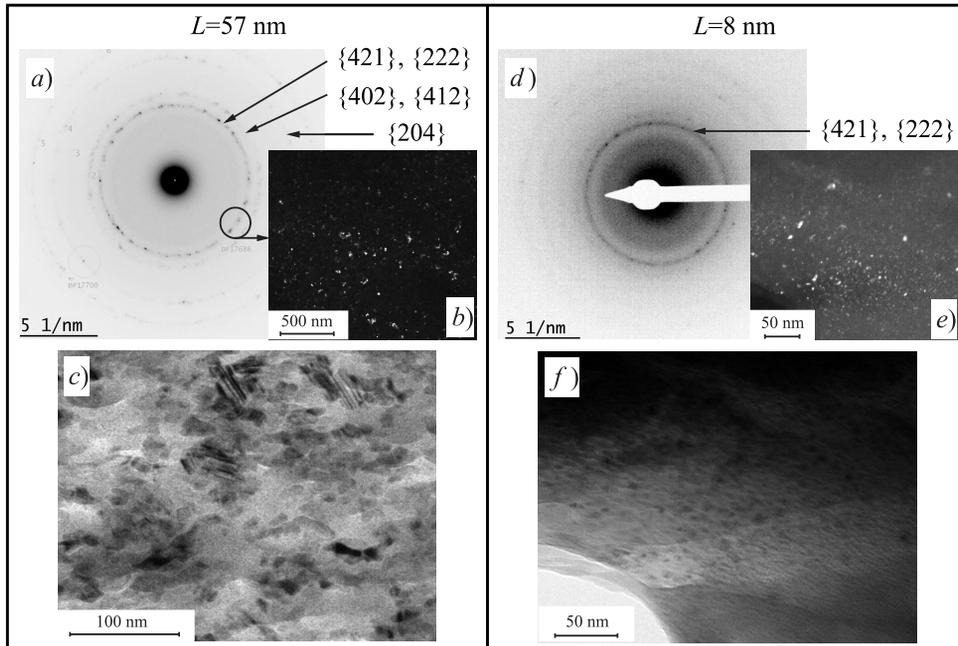


Рис. 4. Электронограммы (*a,d*), темнопольные (*b,e*) и светлопольные (*c,f*) изображения, полученные для пленок тантала толщиной 57 нм и 8 нм. Темнопольные изображения получены в рефлексе $\{421\}$, $\{222\}$

нового угла Холла именно β -Та представляет интерес для создания наноструктур, магнитное состояние которых можно изменять при помощи электрического тока.

Мы использовали режимы магнетронного напыления, при которых в слое Та превалирует β -фаза [33]. На рис. 3 показана рентгеновская дифрактограмма, полученная от пленки Та толщиной 57 нм. Видны рефлексы от плоскостей (002) и (004) тетрагональной структуры β -тантала и еще один слабый пик, который может относиться к плоскостям (202) β -Та или (110) α -Та.

Появление кратных пиков от плоскостей (002) и отсутствие остальных рефлексов тетрагональной структуры является, вероятно, следствием текстуры $\langle 002 \rangle$ в пленке Та.

Результаты исследования методом просвечивающей электронной микроскопии показаны на рис. 4.

На электронограмме, полученной от пленки Та толщиной 57 нм (рис. 4 *a*), все наблюдаемые дебаевские кольца соотносятся с семействами плоскостей тетрагональной структуры β -тантала. На рис. 4 *b* показано темнопольное изображение, полученное в рефлексе, соответствующем семейству плоскостей $\{421\}$ или $\{222\}$. Последовательные темнопольные изображения были получены при пошаговом сдвиге апертурной диафрагмы на малое расстояние по дебаевскому кольцу. На изображениях высвечива-

лись последовательно зерна, расположенные рядом. Многие соседние зерна очень слабо разориентированы друг относительно друга. На светлопольном изображении (рис. 4 *c*) видны отдельные кристаллиты с контрастом в виде темных и светлых параллельных полос, что характерно для двойниковых дефектов структуры. Размер зерна изменяется в пределах 6.5–25 нм.

На электронограмме, полученной для пленки Та толщиной 8 нм (рис. 4 *d*), присутствуют размытые дебаевские кольца, характерные для псевдоаморфной разориентированной мелкокристаллической фазы. Из-за большой ширины колец межплоскостные расстояния не могут быть рассчитаны точно. По положению середины дебаевские кольца относятся к тетрагональной структуре β -Та. На кольцах видны отдельные точечные рефлексы от более крупных кристаллитов. На темнопольном изображении (рис. 4 *e*) в рефлексе $\{421\}$, $\{222\}$ видны отдельные кристаллиты соответствующей ориентации. Размер зерна изменяется в пределах 0.6–2 нм.

Таким образом, в пленках тантала толщиной 8 нм формируется псевдоаморфная фаза β -Та. При увеличении толщины пленки до 57 нм появляются более крупные кристаллиты и размер зерна возрастает десятикратно. Межзеренные границы являются малоугловыми. Присутствуют дефекты упаковки в виде двойниковых границ.

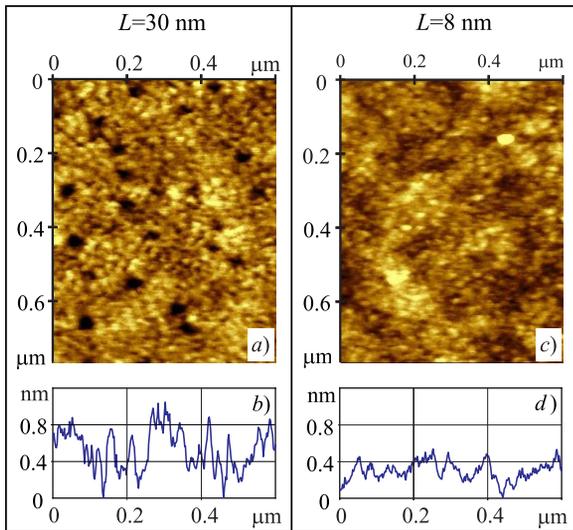


Рис. 5. Изображения поверхности (а,с) и профили поверхности (b,d) пленок β -Та толщиной 30 и 8 нм

Характерные изображения поверхности пленок β -Та толщиной 8 и 30 нм, полученные методом атомно-силовой микроскопии, показаны на рис. 5.

При толщине пленки $L = 30$ нм средний размер зерна составляет 17 нм, что согласуется с оценкой размера кристаллитов, проведенной при помощи электронной микроскопии. При толщине пленки $L = 8$ нм на изображении поверхности видны кластеры размером от 5 до 25 нм, объединяющие зерна, размер которых находится за пределами разрешения прибора.

На рис. 5 b и рис. 5 d показаны профили поверхности пленок β -Та толщиной 30 и 8 нм. Видно, что шероховатость поверхности увеличивается с ростом толщины пленки.

На рис. 6 показана зависимость параметра шероховатости — среднеквадратичного отклонения (RMS) — от толщины пленки β -Та.

Величина RMS оценивалась на площадке размером $1 \times 1 \text{ мкм}^2$, усреднение проводилось по 3–5 измерениям в разных участках образца. Пленки толщиной $L \leq 8$ нм обладают очень малой шероховатостью. При увеличении толщины пленки величина RMS существенно возрастает.

5. ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОСЛОЕВ ТАНТАЛА

На рис. 7 показана зависимость удельного электросопротивления пленок β -Та от толщины при $T = 93$ К в отсутствие внешнего магнитного поля.

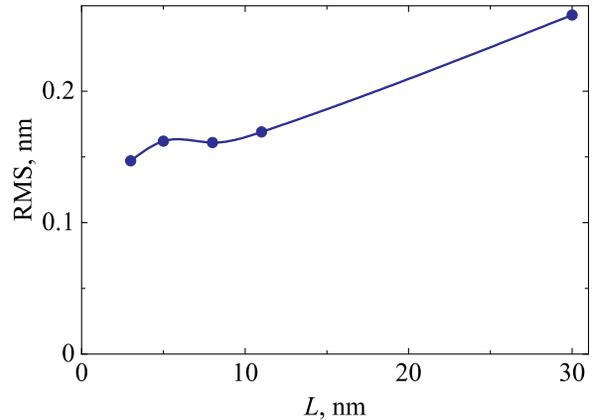


Рис. 6. Зависимость шероховатости поверхности от толщины пленок β -Та. Экспериментальные точки соединены кривой для удобства восприятия

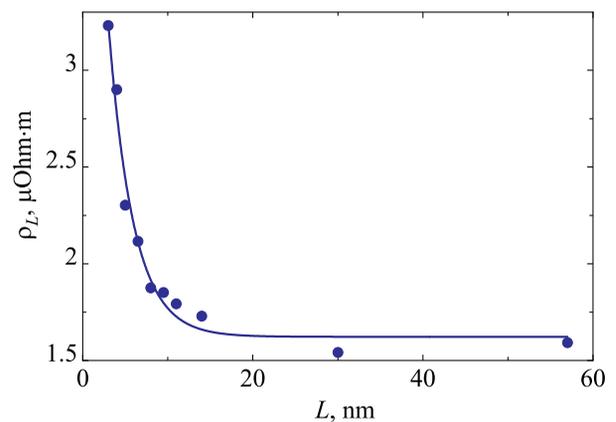


Рис. 7. Зависимость удельного электросопротивления ρ_L пленок β -Та от толщины при $T = 93$ К в поле $H = 0$. Экспериментальные точки соединены кривой для удобства восприятия

При $L > 30$ нм удельное электросопротивление практически не зависит от толщины пленки и составляет $1.6 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$. Для $L < 10$ нм при уменьшении толщины пленки удельное электросопротивление резко увеличивается, достигая величины около $3.2 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ для пленки с $L = 3$ нм. Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с данными, представленными в литературе для пленок β -Та различной толщины [34, 35].

По данным структурных исследований средний размер кристаллитов существенно уменьшается при уменьшении толщины пленки. Резкий рост электросопротивления в интервале малых толщин может быть обусловлен уменьшением длины свободного пробега электронов проводимости металла за счет уменьшения размера кристаллитов и увеличе-

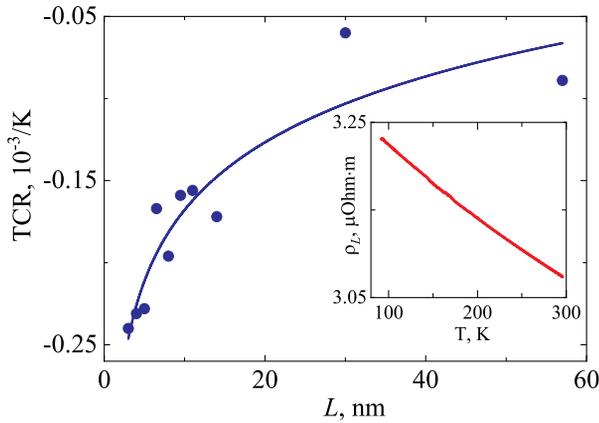


Рис. 8. Зависимость температурного коэффициента сопротивления TCR от толщины β -Та в поле $H = 0$. На вставке — зависимость $\rho_L(T)$ для пленки β -Та толщиной 3 нм в поле $H = 0$. Экспериментальные точки соединены кривой для удобства восприятия

ния количества межзеренных границ. Дополнительный вклад в сопротивление могут давать дефекты кристаллической решетки, плотность которых для пленок металлов малой толщины больше в сравнении с более толстыми пленками [36].

Уменьшение размера кристаллитов при уменьшении толщины пленки хорошо согласуется с характером изменения температурного коэффициента сопротивления (TCR) (рис. 8).

Для пленок в интервале толщин 3–57 нм наблюдался отрицательный температурный коэффициент сопротивления (см. рис. 8), характерный для сильно неупорядоченных систем [37, 38]. В этом случае уменьшение температуры сопровождается ростом удельного электросопротивления образца [39] (рис. 8, вставка).

Увеличение абсолютного значения TCR наблюдается при уменьшении толщины пленки и увеличении электросопротивления, что связано с увеличением беспорядка в более тонких слоях β -Та. Характер изменения зависимости TCR от L хорошо согласуется с эмпирическим правилом Мойя [38].

Полевые зависимости электросопротивления пленок Та разной толщины были измерены в магнитном поле, приложенном в плоскости пленки параллельно и перпендикулярно направлению тока. Поле изменялось от 20 до -20 и обратно до 20 кЭ. Измерения проводились при различных фиксированных температурах в интервале от 93 до 343 К. На рис. 9 показаны полевые зависимости удельного электросопротивления $\rho_L(H)$ для пленки Та толщиной 5 нм.

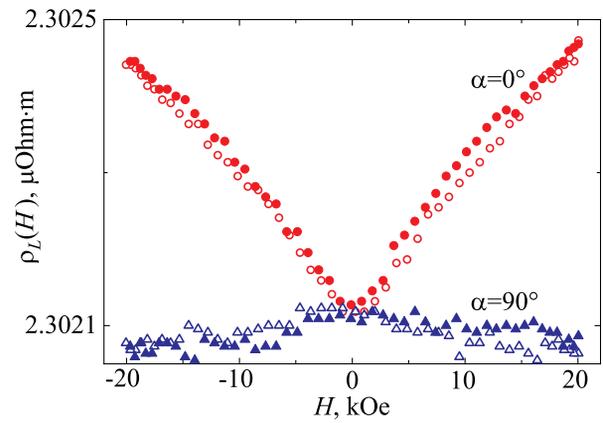


Рис. 9. Полевые зависимости удельного сопротивления образца пленки Та толщиной 5 нм при температуре 93 К. Сплошные кружки и треугольники — измерение от -20 до 20 кЭ, незаполненные кружки и треугольники — измерение от 20 до -20 кЭ

При коллинеарности направления тока и приложенного магнитного поля ($\alpha = 0^\circ$) сопротивление возрастает с увеличением приложенного поля. Если поле перпендикулярно направлению тока ($\alpha = 90^\circ$), то изменения электросопротивления находятся в пределах ошибки измерения. В наших экспериментах отличное от нуля продольное магнитосопротивление было обнаружено для образцов пленок Та толщинами от 3 до 11 нм. Подобные полевые зависимости сопротивления были ранее получены для пленок Pt [24–26] и β -Та [24].

По результатам измерения полевых зависимостей удельного сопротивления пленок Та выполнена оценка магнитосопротивления Ханле (продольного магнитосопротивления) $\mathcal{R}_L(H)$. В наших экспериментах максимальная величина приложенного магнитного поля составляла 20 кЭ, соответственно, оценка максимальной полученной величины продольного магнитосопротивления $\mathcal{R}_L(H = 20 \text{ кЭ})$ была проведена для $|H| = 20 \text{ кЭ}$.

Полевые зависимости продольного магнитосопротивления пленки β -Та толщиной 5 нм были измерены при различных фиксированных температурах в интервале 93–343 К. На рис. 10 приведена температурная зависимость $\mathcal{R}_L(H = 20 \text{ кЭ})$.

Максимальное магнитосопротивление пленки монотонно возрастает с понижением температуры. В аналогичном интервале температур подобные зависимости наблюдались для пленок Pt в работах [24, 25]. Возможным объяснением возрастания продольного магнитосопротивления с уменьшением температуры является увеличение времени спи-

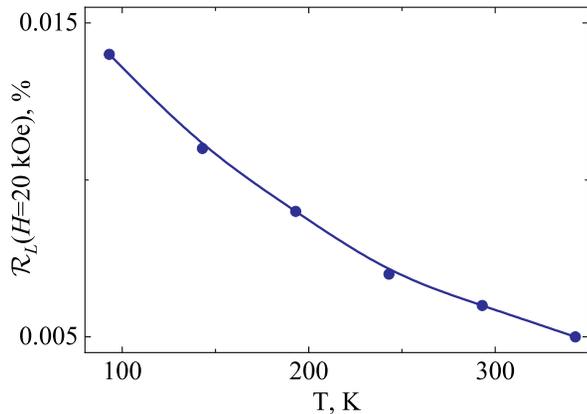


Рис. 10. Температурная зависимость продольного магнитосопротивления для пленки β -тантала толщиной 5 нм. Экспериментальные точки соединены кривой для удобства восприятия

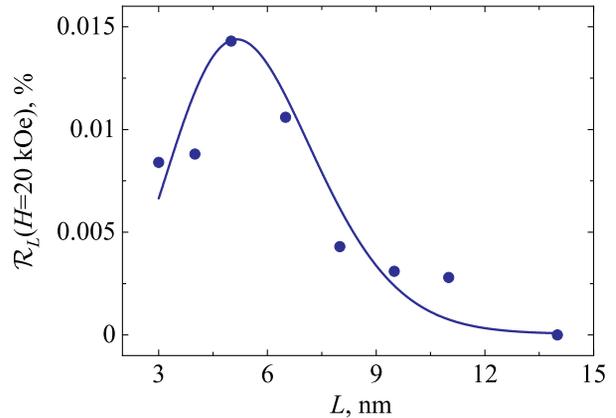


Рис. 12. Зависимость магнитосопротивления Ханле от толщины пленки β -Та при $T = 93$ К. Символы соответствуют экспериментальным значениям. Экспериментальные точки соединены кривой для удобства восприятия

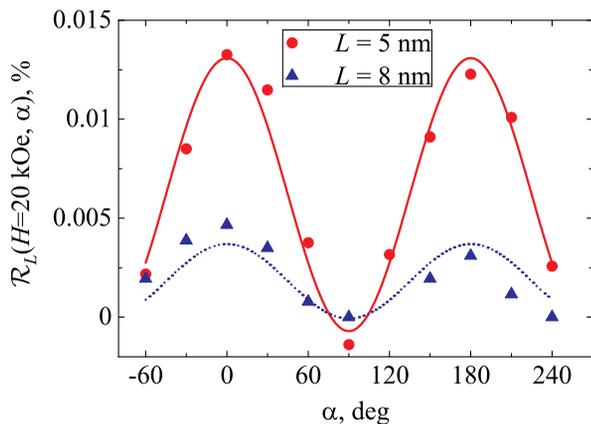


Рис. 11. Угловая зависимость магнитосопротивления пленок β -тантала с толщинами 5 и 8 нм при $T = 103$ К. Круги и треугольники — экспериментальные точки, полученные для пленок толщиной 5 и 8 нм соответственно. Кривые — результат аппроксимации

новой релаксации и, соответственно, увеличение длины спиновой диффузии.

Полевые зависимости магнитосопротивления пленок β -Та были измерены при различных фиксированных углах α в интервале от -60° до 240° . На рис. 11 приведены угловые зависимости $\mathcal{R}_L(H = 20 \text{ кЭ}, \alpha)$ для пленок Та толщиной 5 и 8 нм при $T = 103$ К.

И в том, и в другом случаях экспериментальные точки близки к кривой, соответствующей аппроксимирующей функции $\mathcal{R}_L(H = 20 \text{ кЭ}, \alpha) \sim \cos^2 \alpha$. При перпендикулярной ориентации направления тока и приложенного поля ($\alpha = 90^\circ$) магнитосопротивление не наблюдается. Наибольшее магнитосопротивление $\mathcal{R}_L(H = 20 \text{ кЭ})$ было получено при коллинеарной ориентации направления тока и поля ($\alpha = 0$ и 180°).

На рис. 12 приведена зависимость $\mathcal{R}_L(H = 20 \text{ кЭ})$ от толщины пленок Та при температуре 93 К. Наибольшее значение $\mathcal{R}_L(H = 20 \text{ кЭ})$ наблюдалось для пленок β -Та с толщиной 5 нм.

6. ДЛИНА СПИНОВОЙ ДИФФУЗИИ, ВРЕМЯ СПИНОВОЙ РЕЛАКСАЦИИ И СПИНОВЫЙ УГОЛ ХОЛЛА В НАНОСЛОЯХ ТАНТАЛА

Проведем анализ полученных экспериментальных данных с помощью построенной в разд. 2 теории размерных эффектов в магнитосопротивлении Ханле.

Для анализа экспериментальных зависимостей магнитосопротивления Ханле используем выражение (17). Поверхностное рассеяние электронов с переворотом спина приводит, во-первых, к уменьшению величины магнитосопротивления Ханле и, во-вторых, к изменению формы функциональной зависимости магнитосопротивления от магнитного поля. Уменьшение величины магнитосопротивления Ханле описывается первым сомножителем в правой части выражения (17). Изменение формы кривой магнитосопротивления $\mathcal{R}_L(B)$ описывается зависимостью от параметра ψ третьего сомножителя, заключенного в квадратные скобки. Как показывает численный анализ выражения (17), влиянием поверхностного рассеяния с переворотом спина на форму кривой $\mathcal{R}_L(B)$ в интересующем нас случае, когда $\varepsilon \ll 1$, можно пренебречь.

С учетом сказанного выше выражение (17) может быть записано в виде

$$\mathcal{R}_L(B) \approx \xi_L^2 \frac{\text{th}\lambda}{\lambda} \left[1 - \text{Re} \frac{\text{th}\lambda\kappa}{\kappa\text{th}\lambda} \right], \quad (20)$$

где ξ_L — определенный выражением (19) параметр, выражающийся через спиновый угол Холла ξ и зависящий от вероятности поверхностного рассеяния с переворотом спина ε и толщины пленки L . Мы будем применять формулу (20) для описания экспериментально наблюдаемых размерных эффектов в магнитосопротивлении Ханле, считая при этом ξ_L варьируемым параметром, значение которого должно быть определено для каждого образца заданной толщины.

Из результатов разд. 5, представленных на рис. 7, следует, что в отсутствие магнитного поля удельное электросопротивление ρ_L тонких пленок тантала значительно меняется с толщиной. При $L > 30$ нм удельное электросопротивление ρ_L практически не зависит от толщины пленки, принимая значение $\rho^{(bulk)} = 1.6$ мкОм·м, характерное для массивных образцов β -Та. Для толщин $L < 10$ нм удельное электросопротивление ρ_L значительно возрастает, достигая величины около 3.2 мкОм·м для пленки с $L = 3$ нм. Фактически величина отношения $r_L = \rho_L / \rho^{(bulk)}$ может изменяться в два раза.

Представленные в разд. 5 результаты исследования структуры пленок β -Та однозначно указывают на то, что описанное выше поведение ρ_L коррелирует с изменением микрокристаллической структуры пленок. По данным структурных исследований средний размер кристаллитов существенно уменьшается при уменьшении толщины пленки. Уменьшение размеров кристаллитов приводит к увеличению площади межзеренных границ и, как следствие, к увеличению скорости релаксации импульса электронов проводимости $1/\tau_O$ в пленке. Дополнительный вклад в скорость релаксации $1/\tau_O$ могут давать дефекты кристаллической решетки, плотность которых больше в пленках металлов малой толщины. Наконец, заметный вклад в зависимость $1/\tau_O$ от L дает также рассеяние электронов проводимости на поверхности, ответственное за существование известного классического размерного эффекта в электросопротивлении тонких пленок [40].

Естественно предположить, что именно названные выше причины возможной зависимости времени релаксации импульса τ_O в пленке от ее толщины L обуславливают наблюдаемую экспериментально зависимость от толщины относительного электросопротивления $r_L = \rho_L / \rho^{(bulk)}$. Изменения электро-

сопротивления, вызванные аккумуляцией спиновой плотности вблизи границ образца, в силу малости параметра $\xi^2 \ll 1$ вносят малый вклад в зависимость величины ρ_L от L . Пренебрегая этими малыми изменениями, запишем связь удельного электросопротивления пленки ρ_L и эффективного времени релаксации импульса $\tau_O(L)$, зависящего от толщины L , в виде $\rho_L = m_e / N_0 e^2 \tau_O(L)$. Записывая удельное электросопротивление массивного металла как $\rho^{(bulk)} = m_e / N_0 e^2 \tau_O^{(bulk)}$, где $\tau_O^{(bulk)}$ — время релаксации импульса в массивном металле, можно представить зависимость $\tau_O(L)$ формулой

$$\tau_O(L) = \tau_O^{(bulk)} / r_L. \quad (21)$$

В этом соотношении величина $\tau_O^{(bulk)}$ — параметр теории, тогда как значение r_L определяется из эксперимента.

Предполагая, что в пленках тантала спиновая релаксация обусловлена сильным спин-орбитальным взаимодействием, мы будем считать, что зависимость от L времени спиновой релаксации $\tau_S(L)$ имеет тот же вид, что и зависимость (21) для $\tau_O(L)$:

$$\tau_S(L) = \tau_S^{(bulk)} / r_L. \quad (22)$$

Фигурирующая в (22) величина $\tau_S^{(bulk)}$ — параметр теории, по аналогии с $\tau_O^{(bulk)}$.

Как следствие, из соотношений (21) и (22) получаем, что длина спиновой диффузии L_S в пленке также будет зависеть от толщины:

$$L_S(L) = L_S^{(bulk)} / r_L, \quad (23)$$

где $L_S^{(bulk)}$ — длина спиновой диффузии в массивном металле.

Используя выражение (20), в котором зависимости $\tau_S(L)$ и $L_S(L)$ заданы соотношениями (22) и (23), мы выполнили описание экспериментальных зависимостей магнитосопротивления Ханле $\mathcal{R}_L(H)$ от внешнего магнитного поля H для пленок β -тантала различной толщины. В качестве независимых варьируемых параметров выступали ξ_L , $\tau_S^{(bulk)}$ и $L_S^{(bulk)}$. На рис. 13 представлены наиболее характерные экспериментальные и теоретические зависимости магнитосопротивления Ханле от внешнего магнитного поля для образцов с толщинами $L = 3, 5$ и 8 нм.

Экспериментальные зависимости $\mathcal{R}_L(H)$ для всего набора образцов ($L = 3, 4, 5, 6.5, 8, 9.5, 11$ нм) удается описать при значениях $L_S^{(bulk)} = 4.34$ нм и

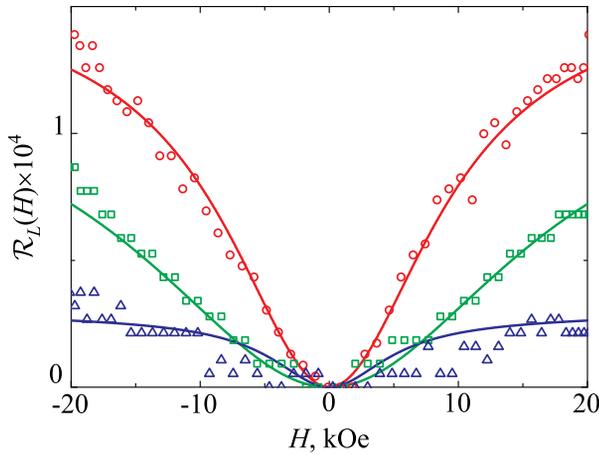


Рис. 13. Зависимости магнитосопротивления Ханле от внешнего магнитного поля H для пленок β -тантала. Квадратными, круглыми и треугольными символами показаны экспериментальные данные для пленок толщиной 3, 5 и 8 нм соответственно. Зеленая, красная и синяя сплошные линии — соответствующие теоретические зависимости, рассчитанные по формуле (20)

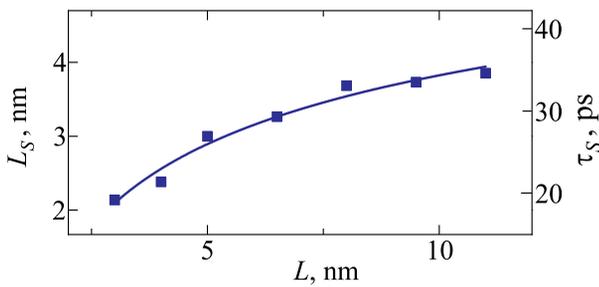


Рис. 14. Длина спиновой диффузии L_S (левая шкала) и время спиновой релаксации τ_S (правая шкала), определенные из анализа экспериментальных зависимостей магнитосопротивления Ханле для тонких пленок β -тантала, как функции толщины пленки L . Точки соединены кривой для удобства восприятия

$\tau_S^{(bulk)} = 3.9 \cdot 10^{-11}$ с. Величины найденных параметров $L_S^{(bulk)}$ и $\tau_S^{(bulk)}$ близки к полученным ранее другими исследовательскими группами: длина спиновой диффузии в тантале $L_S \approx 2.7 - 5.1$ нм [34, 41], время спиновой релаксации в тантале $\tau_S \approx 7.8 \cdot 10^{-12} - 1.3 \cdot 10^{-11}$ с [42]. На рис.14 показаны зависимости $\tau_S(L)$ и $L_S(L)$, построенные с использованием соотношений (22) и (23), в которых $L_S^{(bulk)} = 4.34$ нм и $\tau_S^{(bulk)} = 3.9 \cdot 10^{-11}$ с, а для r_L взяты значения из эксперимента.

На рис.14 видно, что длина спиновой диффузии растет с увеличением толщины пленки β -тантала. Подобная тенденция изменения длины спи-

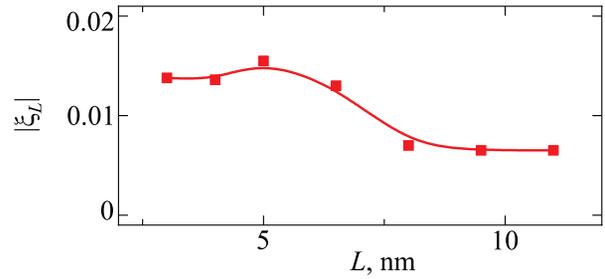


Рис. 15. Абсолютная величина параметра ξ_L , определенная из анализа экспериментальных зависимостей магнитосопротивления Ханле для тонких пленок β -тантала, как функция толщины пленки L . Точки соединены кривой для удобства восприятия

новой диффузии для слоя металла с сильным спин-орбитальным взаимодействием наблюдалась экспериментально в [43].

Описание всей совокупности экспериментальных зависимостей $\mathcal{R}_L(H)$ оказалось возможным только при учете зависимости параметра ξ_L от толщины пленки. На рис. 15 показана найденная зависимость абсолютной величины ξ_L от толщины пленки.

Из выражения (19) следует, что для любой толщины L выполняется условие $|\xi_L| \leq |\xi|$. Полученные нами значения $|\xi_L|$ позволяют найти минимально возможное значение $\xi^{(min)}$ абсолютной величины спинового угла Холла в β -тантале: $\xi^{(min)} \approx 0.0155$. Величина $\xi^{(min)}$ — это минимальное значение $|\xi|$, при котором непротиворечиво могут быть описаны все наши экспериментальные данные.

Проанализируем представленную на рис.15 зависимость величины параметра ξ_L от толщины пленки с помощью выражения (19), согласно которому $\xi_L = \xi / \sqrt{1 + \psi \text{th} \lambda}$. На рис. 15 видно, что $|\xi_L|$ меняется в интервале 0.0065 – 0.0155. Изменение $|\xi_L|$ в этом интервале при изменении толщины пленки L не может быть объяснено только на основе явной зависимости ξ_L от толщины пленки, задаваемой в выражении (19) функцией $\text{th} \lambda$, поскольку для рассматриваемых пленок ее значения слабо зависят от L . Поэтому изменение $|\xi_L|$ в рассматриваемом интервале может быть описано только в случае наличия зависимости от L вероятности поверхностного рассеяния с переворотом спина ε .

Отметим, что используя только найденные значения $|\xi_L|$, из выражения (19) мы не можем определить независимо два параметра ξ и ε . В этой связи, для определения зависимости $\varepsilon(L)$ в наших пленках мы используем значение ξ для тантала, найденное экспериментально в работе [44]. Авторами указан-

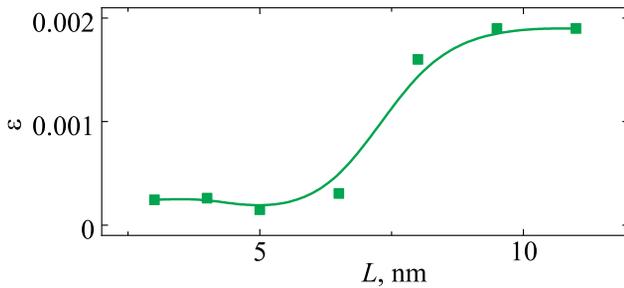


Рис. 16. Вероятность поверхностного рассеяния с переворотом спина ε как функция толщины пленки L . Точки соединены кривой для удобства восприятия

ной работы было получено, что спиновый угол Холла в β -тантале $\xi \approx -0.02$. Используя это значение спинового угла Холла и принимая скорость Ферми равной $v_F = 10^8$ см/с (близкое значение использовалось в работе [8]), мы получили зависимость вероятности поверхностного рассеяния с переворотом спина $\varepsilon(L)$, представленную на рис. 16.

На рис. 16 видна тенденция возрастания ε с ростом толщины пленки L . Такая характерная зависимость $\varepsilon(L)$ коррелирует с зависимостью квадрата шероховатости поверхности от толщины пленки (см. рис. 6). Полного соответствия этих кривых трудно ожидать, поскольку вероятность поверхностного рассеяния с переворотом спина зависит не только от среднеквадратичной амплитуды шероховатостей, но и от их латерального размера.

Отметим, что в литературе имеются экспериментальные работы [43, 45, 46], в которых было обнаружено, что спиновый угол Холла зависит от толщины пленки. В свете представленных выше результатов нельзя исключить возможность того, что выводы о зависимости спинового угла Холла от толщины пленки были сделаны без учета влияния поверхностного рассеяния с переворотом спина. В этой работе мы демонстрируем, что для корректного извлечения данных о величине спинового угла Холла необходим учет поверхностного рассеяния с переворотом спина.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе построена теория размерных эффектов в магнитосопротивлении тонких пленок нормальных металлов, возникающих из-за наличия сильного спин-орбитального взаимодействия. Теория учиты-

вает рассеяние электронов проводимости с переворотом спина на поверхностях пленки.

В рамках построенной теории показано, что спин-орбитальное взаимодействие приводит к увеличению плотности электрического тока вблизи границ пленки по сравнению со значением плотности тока в ее глубине. Продемонстрировано, что поверхностное рассеяние с переворотом спина, как и приложенное внешнее магнитное поле, приводит к подавлению аккумуляции спинового момента электронов вблизи поверхностей пленки и тем самым к уменьшению магнитосопротивления.

Экспериментальные исследования размерных эффектов в магнитосопротивлении проведены на тонких пленках тантала, полученных методом магнетронного распыления. Исследования микроструктуры показали, что в пленках тантала формируется преимущественно β -фаза. При увеличении толщины пленки происходит возрастание размера кристаллитов и увеличение шероховатости поверхности.

Согласно результатам гальваномагнитных измерений, исследуемые пленки β -тантала обладают большим удельным электросопротивлением в интервале 1.6–3.2 мкОм·м, а также отрицательным температурным коэффициентом электросопротивления.

Обнаружено возникновение положительного продольного магнитосопротивления в пленках β -тантала в интервале толщин 3–11 нм. Экспериментальные данные проанализированы с помощью построенной теории. В результате получено, что в изучаемой серии нанослоев β -тантала длина спиновой диффузии меняется в зависимости от толщины пленки в интервале $L_S \approx 2.14$ –3.85 нм, время спиновой релаксации меняется в интервале $\tau_S \approx 1.9 \cdot 10^{-11}$ – $3.5 \cdot 10^{-11}$ с. В массивном β -тантале длина спиновой диффузии составляет $L_S^{(bulk)} = 4.34$ нм, а время спиновой релаксации $\tau_S^{(bulk)} = 3.9 \cdot 10^{-11}$ с. Минимальное значение абсолютной величины спинового угла Холла, при котором могут быть описаны наши экспериментальные данные, составляет $\xi^{(min)} \approx 0.0155$. Продемонстрировано, что для корректного извлечения спинового угла Холла необходимо учитывать поверхностное рассеяние с переворотом спина. Показано, что зависимость вероятности рассеяния с переворотом спина на поверхностях пленки от ее толщины коррелирует с зависимостью квадрата шероховатости поверхности от толщины пленки.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта №22-22-00220.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Дьяконов, В. И. Перель, Письма в ЖЭТФ **13**, 657 (1971).
2. M. I. Dyakonov and V. I. Perel, Phys. Lett. A **35**, 459 (1971).
3. J.-N. Chazalviel, Phys. Rev. B **11**, 3918 (1975).
4. J. E. Hirsch, Phys. Rev. Lett. **83**, 1834 (1999).
5. S. Zhang, Phys. Rev. Lett. **85**, 393 (2000).
6. A. Hoffmann, IEEE Trans. Magn. **49**, 5172 (2013).
7. Y. Niimi and Y. Otani, Rep. Prog. Phys. **78**, 124501 (2015).
8. J. Sinova, S. O. Valenzuela, J. Wunderlich, C. H. Back, and T. Jungwirth, Rev. Mod. Phys. **87**, 1213 (2015).
9. *Spin Physics in Semiconductors*, ed. by M. I. Dyakonov, Springer International Publishing, Cham (2017), p. 532.
10. Y. K. Kato, R. C. Myers, A. C. Gossard, and D. D. Awschalom, Science **306**, 1910 (2004).
11. J. Wunderlich, B. Kaestner, J. Sinova, and T. Jungwirth, Phys. Rev. Lett. **94**, 047204 (2005).
12. S. O. Valenzuela and M. Tinkham, Nature **442**, 176 (2006).
13. T. Kimura, Y. Otani, T. Sato, S. Takahashi, and S. Maekawa, Phys. Rev. Lett. **98**, 156601 (2007).
14. T. Seki, Y. Hasegawa, S. Mitani, S. Takahashi, H. Imamura, S. Maekawa, J. Nitta, and K. Takahashi, Nat. Mater. **7**, 125 (2008).
15. Y. Niimi, H. Suzuki, Y. Kawanishi, Y. Omori, T. Valet, A. Fert, and Y. Otani, Phys. Rev. B **89**, 054401 (2014).
16. A. Manchon, J. Zelezny, I. M. Miron, T. Jungwirth, J. Sinova, A. Thiaville, K. Garello, and P. Gambardella, Rev. Mod. Phys. **91**, 035004 (2019).
17. Y. Cao, G. Xing, H. Lin, N. Zhang, H. Zheng, and K. Wang, iScience **23**, 101614 (2020).
18. K. Ando, Proc. Jpn. Acad., Ser. B **97**, 499 (2021).
19. D. Go, D. Jo, H.-W. Lee, M. Klaui, and Y. Mokrousov, Europhys. Lett. **135**, 37001 (2021).
20. R. Ramaswamy, J. M. Lee, K. Cai, and H. Yang, Appl. Phys. Rev. **5**, 031107 (2018).
21. A. Meo, C. E. Cronshaw, S. Jenkins, A. Lees, and R. F. L. Evans, J. Phys. Condens. Matter. **35**, 025801 (2023).
22. A. A. Stashkevich, Изв. высших учебных заведений России. Радиоэлектроника [J. of the Russian Universities. Radioelectronics] **22**, 45 (2019).
23. M. I. Dyakonov, Phys. Rev. Lett. **99**, 126601 (2007).
24. S. Velez, V. N. Golovach, A. Bedoya-Pinto, M. Isasa, E. Sagasta, M. Abadia, C. Rogero, L. E. Hueso, F. S. Bergeret, and F. Casanova, Phys. Rev. Lett. **116**, 016603 (2016).
25. H. Wu, X. Zhang, C. H. Wan, B. S. Tao, L. Huang, W. J. Kong, and X. F. Han, Phys. Rev. B **94**, 174407 (2016).
26. J. Li, A. H. Comstock, D. Sun, and X. Xu, Phys. Rev. B **106**, 184420 (2022).
27. В. В. Устинов, И. А. Ясюлевич, Физика Металлов и Металловедение **121**, 257 (2020).
28. V. V. Ustinov and I. A. Yasyulevich, Phys. Rev. B **102**, 134431 (2020).
29. В. В. Окулов, В. В. Устинов, Физика Металлов и Металловедение **44**, 43 (1977).
30. В. В. Устинов, ТМФ **44**, 387 (1980).
31. J. D. Zuo, Y. Q. Wang, K. Wu, J. Y. Zhang, G. Liu, and J. Sun, Scr. Mater. **212**, 114582 (2022).
32. M. Magnuson, G. Greczynski, F. Eriksson, L. Hultman, and H. Hogberg, Appl. Surf. Sci. **470**, 607 (2019).
33. E. A. I. Ellis, M. Chmielus, and S. P. Baker, Acta. Mater. **150**, 317 (2018).
34. R. Yu, B. F. Miao, L. Sun, Q. Liu, J. Du, P. Omelchenko, B. Heinrich, M. Wu, and H. F. Ding, Phys. Rev. Mater. **2**, 074406 (2018).
35. D. Qu, S. Y. Huang, B. F. Miao, S. X. Huang, and C. L. Chien, Phys. Rev. B **89**, 140407 (2014).
36. B. M. S. Bist and O. N. Srivastava, Thin Solid Films **18**, 71 (1973).

37. P. A. Lee and T. V. Ramakrishnan, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 287 (1985).
38. J. H. Mooij, *Phys. Status Solidi A* **17**, 521 (1973).
39. N. Schwartz, W. A. Reed, P. Polash, and M. H. Read, *Thin Solid Films* **14**, 333 (1972).
40. M. A. Angadi, *J. Mater. Sci.* **20**, 761 (1985).
41. M. Morota, Y. Niimi, K. Ohnishi, D. H. Wei, T. Tanaka, H. Kontani, T. Kimura, and Y. Otani, *Phys. Rev. B* **83**, 174405 (2011).
42. C. Fang, C. H. Wan, B. S. Yang, J. Y. Qin, B. S. Tao, H. Wu, X. Zhang, X. F. Han, A. Hoffmann, X. M. Liu, and Z. M. Jin, *Phys. Rev. B* **96**, 134421 (2017).
43. Y. Saito, N. Tezuka, S. Ikeda, and T. Endoh, *AIP Adv.* **11**, 025007 (2021).
44. C. Hahn, G. de Loubens, O. Klein, M. Viret, V. V. Naletov, and J. Ben Youssef, *Phys. Rev. B* **87**, 174417 (2013).
45. Y. Wang, P. Deorani, X. Qiu, J. H. Kwon, and H. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 152412 (2014).
46. J. T. Brangham, K.-Y. Meng, A. S. Yang, J. C. Gallagher, B. D. Esser, S. P. White, S. Yu, D. W. McComb, P. C. Hammel, and F. Yang, *Phys. Rev. B* **94**, 054418 (2016).

КОРРЕЛЯЦИИ ФЛУКТУАЦИЙ ТЕЧЕНИЯ, ВОЗБУЖДАЕМЫХ СЛУЧАЙНОЙ СИЛОЙ НА ФОНЕ СДВИГОВОГО ПОТОКА

И. В. Колоколов^{a,b}, В. В. Лебедев^{a,b}*

*^a Институт теоретической физики им. Л. Д. Ландау
Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская область, Россия*

*^b Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»
101000, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 18 сентября 2023 г.,
после переработки 18 сентября 2023 г.
Принята к публикации 19 сентября 2023 г.

Исследуются флуктуации завихренности, возбуждаемые внешней случайной силой в двумерной жидкости в присутствии сильного внешнего сдвигового потока. Задача мотивирована анализом больших когерентных вихрей, возникающих в результате обратного энергетического каскада в конечной ячейке при больших числах Рейнольдса. Развивается теория возмущений для расчета нелинейных поправок к корреляционным функциям флуктуаций потока в предположении, что внешняя сила имеет малое время корреляции. Проанализированы поправки к парной корреляционной функции завихренности и некоторым моментам. Проведенный анализ позволяет установить достоверность теории возмущений для лабораторных экспериментов и численного моделирования.

DOI: 10.31857/S0044451024010127

1. ВВЕДЕНИЕ

Двумерная турбулентность — это гидродинамическое течение с большим числом Рейнольдса в пленках жидкости или газа на масштабах, превышающих толщину пленки [1]. С практической точки зрения, наиболее интересной такой «пленкой» является атмосфера. Конечно, атмосфера — очень сложный объект, и ее детальное описание — чрезвычайно сложная задача. Однако некоторые общие особенности двумерной турбулентности могут быть полезны для понимания атмосферных явлений. Обратим внимание в этом отношении на тенденцию образования крупномасштабных вихрей из мелкомасштабных благодаря нелинейному гидродинамическому взаимодействию в двумерных жидкостях [2–4]. При наличии внешнего воздействия (накачки) тенденция приводит к формированию обратного энергетического каскада на масштабах, превышающих длину накачки [5].

В конечной ячейке передача энергии на большие масштабы приводит к образованию больших вихрей диаметром порядка размера ячейки [6, 7]. При некоторых условиях образуются большие когерентные вихри с большим временем жизни. Такие когерентные вихри наблюдались как в лабораторных экспериментах [8, 9], так и при численном моделировании [10]. В работе [11] при численном моделировании наблюдался плоский профиль средней скорости когерентного вихря и были представлены некоторые аргументы, объясняющие этот профиль. В работах [12–16], где был использован квазилинейный режим флуктуаций течения внутри когерентного вихря, получен плоский профиль скорости и обсуждены некоторые корреляционные функции скорости. В работе [17] на основе этого подхода был предложен критерий формирования когерентного вихря. Предсказание качественно подтверждено в ходе прямого численного моделирования [18].

Флуктуации течения внутри когерентного вихря возбуждаются на фоне его среднего течения, которое локально может быть аппроксимировано сдвиговым потоком. Это является мотивацией настоящей работы, в которой мы рассматриваем турбулентное двумерное течение в неограниченной пленке жид-

* E-mail: igor.kolokolov@gmail.com

кости в присутствии сильного сдвигового потока. В нашей теоретической схеме мы предполагаем, что внешняя сила, возбуждающая флуктуации течения на фоне статического сдвигового потока, имеет малое время корреляции. Мы полагаем, что модель отражает общие свойства флуктуаций течения, возбуждаемых внешней случайной силой. Случай, когда время корреляции возбуждающей силы относительно велико (больше, чем обратный темп сдвига), требует дополнительных исследований.

Средний сдвиговый поток нарушает однородность пространства. Этот факт существенно усложняет расчет корреляционных функций флуктуаций течения по сравнению с однородным случаем. Однако можно сформулировать последовательную схему расчета, основанную на ряде теории возмущений. Она основана на представлении корреляционной функции с помощью функциональных интегралов, которые могут быть построены, как в квантовой теории поля. Схема дает члены ряда возмущений, которые могут быть представлены соответствующими диаграммами Фейнмана. Мы анализируем первые члены ряда возмущений и формулируем некоторые его общие свойства. А именно, мы вычисляем флуктуационные поправки к парной корреляционной функции завихренности, ее второму моменту и тензору напряжений Рейнольдса. Расчеты позволяют установить критерий применимости теории возмущений для данного случая.

Мы полагаем, что результаты, полученные для модели, могут быть расширены для объяснения свойств когерентных вихрей. Его средняя скорость — это дифференциальное вращение. При анализе флуктуационных эффектов среднее течение может быть аппроксимировано как сдвиговый поток для расстояний от центра вихря, значительно превышающих длину корреляции накачки. С другой стороны, локальная скорость сдвига среднего вихревого течения уменьшается с увеличением расстояния. Это ограничивает применимость нашего подхода сверху. Таким образом, мы стремимся объяснить свойства когерентного вихря в некоторой области расстояний от центра вихря, которая является наиболее интересной, поскольку именно эта область определяет особенности когерентного вихря.

2. ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ

Мы рассматриваем модель неограниченной двумерной жидкости, в которой возбуждается случайное течение. Мы предполагаем, что случайное течение существует на фоне среднего статического

сдвигового потока. Мы выбираем систему отсчета с первой осью, направленной вдоль скорости среднего сдвигового потока. Тогда скорость сдвигового потока имеет единственную первую компоненту $V_1 = \Sigma x_2$, где Σ — темп сдвига и x_2 — вторая координата. Нас интересуют статистические свойства флуктуаций скорости, и мы исследуем эффекты, связанные с их нелинейным взаимодействием. Флуктуации описываются (двумерной) случайной скоростью \mathbf{v} . Течение предполагается несжимаемым: $\nabla \mathbf{v} = 0$.

Имея в виду тонкие пленки жидкости, мы вводим два диссипативных механизма: трение о дно и вязкость. Затем, чтобы поддерживать сдвиговый поток, к жидкости следует приложить внешнюю статическую силу. Кроме того, мы включаем во внешнюю силу, приложенную к жидкости, некоторую случайную составляющую \mathbf{f} , вызывающую флуктуации потока. Предполагается, что сила \mathbf{f} является случайной функцией времени и координат с нулевым средним значением и обладает статистическими свойствами, однородными в пространстве и времени. Мы анализируем статистически стационарное состояние жидкости. Состояние однородно вдоль первой оси, однако однородность вдоль второй оси нарушается из-за наличия сдвигового потока.

Уравнение, управляющее скоростью потока в жидкости, представляет собой двумерное уравнение Навье–Стокса с дополнительным членом, описывающим трение о дно. Выделяя уравнение для случайной скорости \mathbf{v} на фоне сдвигового потока, находим

$$\partial_t \mathbf{v} + \Sigma x_2 \partial_1 \mathbf{v} + \Sigma \mathbf{n} v_2 + (\mathbf{v} \nabla) \mathbf{v} + \nabla p = -\alpha \mathbf{v} + \nu \nabla^2 \mathbf{v} + \mathbf{f}, \quad (1)$$

где p — давление, α — коэффициент трения о дно, ν — коэффициент кинематической вязкости и \mathbf{n} — единичный вектор, направленный вдоль первой оси. Заметим, что внешняя сила, поддерживающая сдвиговый поток, равна $\alpha \Sigma x_2 \mathbf{n}$.

В двух измерениях течение удобно описывать в терминах завихренности. Мы вводим завихренность ϖ флуктуирующего потока:

$$\varpi = \text{curl } \mathbf{v} \equiv \partial_1 v_2 - \partial_2 v_1. \quad (2)$$

Очевидно, ϖ — скалярное (или, точнее, псевдоскалярное) поле. Уравнение, управляющее эволюцией завихренности, получается из уравнения (1):

$$\partial_t \varpi + \mathbf{v} \nabla \varpi + \Sigma x_2 \frac{\partial \varpi}{\partial x_1} = -\alpha \varpi + \nu \nabla^2 \varpi + \phi, \quad (3)$$

где

$$\phi = \text{curl } \mathbf{f} \equiv \partial_1 f_2 - \partial_2 f_1.$$

Чтобы замкнуть уравнение (3), следует восстановить поле скорости \mathbf{v} из поля завихренности ϖ . Благодаря предполагаемому условию несжимаемости

$$\partial_1 v_1 + \partial_2 v_2 = 0,$$

можно ввести функцию тока ψ , связанную с компонентами скорости и завихренностью, как

$$v_1 = \frac{\partial \psi}{\partial x_2}, \quad v_2 = -\frac{\partial \psi}{\partial x_1}, \quad \varpi = -\nabla^2 \psi. \quad (4)$$

Чтобы найти функцию тока ψ , необходимо решить уравнение Лапласа

$$\nabla^2 \psi = -\varpi.$$

Для системы без границ можно использовать интегральное представление

$$\psi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2\pi} \int d^2x \varpi(\mathbf{x}) \ln |\mathbf{r} - \mathbf{x}|. \quad (5)$$

После нахождения ψ вычисляются компоненты скорости в соответствии с уравнением (4).

Внешняя случайная сила \mathbf{f} вкачивает энергию в течение. Средняя скорость генерации энергии на единицу массы записывается как $\langle \mathbf{f} \cdot \mathbf{v} \rangle$. Угловые скобки здесь и ниже обозначают усредненное значение. В лабораторных и численных экспериментах усреднение выполняется по времени. В нашей теоретической постановке усреднение выполняется по статистике силы накачки \mathbf{f} . Помимо производства энергии, вводится производство энтропии. Скорость генерации энтропии на единицу массы записывается как среднее значение $\langle \phi \varpi \rangle$, аналогично темпу генерации энергии. Обе величины, $\langle \mathbf{f} \cdot \mathbf{v} \rangle$ и $\langle \phi \varpi \rangle$, в нашей модели предполагаются однородными в пространстве и времени.

Мы предполагаем, что сила накачки \mathbf{f} имеет малое время корреляции и в среднем равна нулю, $\langle \mathbf{f} \rangle = 0$. Тогда статистические свойства внешней накачки полностью определяются ее парной корреляционной функцией

$$\langle f_\alpha(t, \mathbf{x}) f_\beta(0, \mathbf{y}) \rangle = 2\epsilon \delta(t) \delta_{\alpha\beta} \Xi(\mathbf{x} - \mathbf{y}), \quad (6)$$

отражающей предполагаемую однородность в пространстве и времени. Мы полагаем $\Xi(\mathbf{0}) = 1$, тогда темп генерации энергии равен $\langle \mathbf{f} \cdot \mathbf{v} \rangle = \epsilon$. Переходя к переменной $\phi = \text{curl } \mathbf{f}$, из уравнения (6) находим

$$\langle \phi(t, \mathbf{x}) \phi(0, \mathbf{y}) \rangle = -2\epsilon \delta(t) \nabla^2 \Xi(\mathbf{x} - \mathbf{y}), \quad (7)$$

где ∇ в лапласиане ∇^2 может быть производной либо по \mathbf{x} , либо по \mathbf{y} .

В общем случае корреляционные функции флуктуирующей завихренности неоднородны в пространстве из-за наличия среднего сдвигового потока, нарушающего однородность вдоль второй оси координат. Однако сдвиг вдоль второй оси координат может быть компенсирован соответствующим преобразованием Галилея, как это следует из уравнения (3). Соотношение (7) инвариантно относительно преобразования Галилея. Мы приходим к выводу, что в нашей модели одновременные корреляционные функции завихренности однородны в пространстве. То же самое верно и для корреляционных функций скорости. В частности, все одноточечные моменты не зависят от координат.

Умножая уравнение (1) на флуктуирующую скорость \mathbf{v} и усредняя результат, можно найти баланс энергии:

$$\epsilon = \Sigma \langle v_1 v_2 \rangle + \alpha \langle v^2 \rangle + \nu \langle (\partial_\alpha \mathbf{v})^2 \rangle. \quad (8)$$

Умножая уравнение (3) на ϖ и усредняя, находим баланс энтропии:

$$\langle \phi \varpi \rangle = \alpha \langle \varpi^2 \rangle + \nu \langle (\nabla \varpi)^2 \rangle. \quad (9)$$

При выводе соотношений (8), (9) мы опустили все полные производные по времени и координатам. Они равны нулю из-за стационарности и независимости координат всех одноточечных моментов.

Случайная сила \mathbf{f} характеризуется длиной корреляции k_f^{-1} , где k_f — характерный волновой вектор силы. Мы предполагаем, что справедливо следующее неравенство:

$$\Sigma \gg \nu k_f^2. \quad (10)$$

Неравенство (10) означает, что сдвигающий поток достаточно силен, чтобы существенно влиять на флуктуации на масштабе накачки. Далее мы рассмотрим случай, когда выполняется условие

$$\alpha \lesssim \nu k_f^2. \quad (11)$$

Как указано в работе [17], условие (11) должно быть удовлетворено для появления когерентных вихрей в двумерной турбулентности. Противоположный случай $\alpha \gg \nu k_f^2$ нуждается в специальном анализе. Комбинируя неравенство (10) с уравнением (11), мы приходим к выводу, что неравенство $\Sigma \gg \alpha$ также выполняется в нашей постановке задачи.

Наши расчеты, представленные ниже, проведены исходя из предположения $\Sigma > 0$. Однако

все полученные результаты могут быть легко распространены на отрицательную величину Σ . Скажем, простое симметричное рассуждение показывает, что третий момент $\langle \varpi^3 \rangle$ меняет свой знак при $\Sigma \rightarrow -\Sigma$. Что касается парной корреляционной функции $\langle \varpi(t, \mathbf{x})\varpi(0, \mathbf{y}) \rangle$, подстановка $\Sigma \rightarrow -\Sigma$ означает, что следует изменить знак второй компоненты, $x_2 \rightarrow -x_2$, $y_2 \rightarrow -y_2$, не трогая x_1, y_1 . Подобное рассуждение позволяет установить законы преобразования любой корреляционной функции при подстановке $\Sigma \rightarrow -\Sigma$.

3. ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

В линейном приближении уравнение (3) сводится к уравнению

$$(\partial_t + \hat{\mathcal{L}})\varpi = \phi, \quad \hat{\mathcal{L}} = \Sigma x_2 \frac{\partial}{\partial x_1} + \alpha - \nu \nabla^2. \quad (12)$$

Решения уравнения (12) без накачки ϕ были проанализированы в работе [19]. Чтобы найти корреляционные функции ϖ в линейном приближении, следует решить уравнение (12) для произвольного ϕ , а затем усреднить соответствующее произведение по статистике ϕ , определяемой соотношением (7).

Чтобы найти поправки к выражениям, полученным в линейном приближении, необходимо учитывать нелинейный член $\mathbf{v}\nabla\varpi$ в уравнении (3). Решая уравнение рекурсивно, получаем завихренность ϖ в виде ряда по силе накачки \mathbf{f} . Усредняя произведение завихренности по статистике силы накачки в соответствии с уравнением (6), можно получить ряд теории возмущений по степеням параметра ϵ . Такой ряд, возникающий в результате нелинейного гидродинамического взаимодействия, был впервые рассмотрен в работе [20]. Члены ряда могут быть представлены диаграммами Фейнмана, поэтому этот метод называется диаграммной техникой Уайлда. Диаграммный метод Уайлда может быть последовательно выведен из представления корреляционных функций в виде функциональных интегралов по наблюдаемым переменным и вспомогательным полям [21]. Интегрирование выполняется, как в квантовой теории поля, с весом $\exp(-\mathcal{I})$, где \mathcal{I} — эффективное действие. Подробное описание метода можно найти в обзоре [22].

В нашем случае функциональный интеграл записывается в терминах завихренности φ и соответствующего вспомогательного поля μ . Эффективное

действие \mathcal{I} может быть выведено из уравнения (3) и соотношения (7). Оно записывается как

$$\mathcal{I} = \mathcal{I}_2 + \mathcal{I}_{int}, \quad (13)$$

где

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_2 = & \int dt d^2x \mu (\partial_t + \hat{\mathcal{L}})\varpi + \\ & + \epsilon \int dt d^2x d^2r \nabla^2 \Xi(\mathbf{x} - \mathbf{r}) \mu(t, \mathbf{x}) \mu(t, \mathbf{r}), \end{aligned} \quad (14)$$

$$\mathcal{I}_{int} = \int dt d^2x \mu \mathbf{v} \nabla \varpi. \quad (15)$$

Предполагается, что скорость \mathbf{v} в выражении (15) выражена через завихренность ϖ , см. (4), (5).

Введем парные корреляционные функции. Парная корреляционная функция завихренности записывается в виде следующего функционального интеграла:

$$\langle \varpi(t, \mathbf{x})\varpi(s, \mathbf{y}) \rangle = \int D\varpi D\mu e^{-\mathcal{I}} \varpi(t, \mathbf{x}) \varpi(s, \mathbf{y}). \quad (16)$$

Мы также вводим следующее среднее:

$$\langle \varpi(t, \mathbf{x})\mu(s, \mathbf{y}) \rangle = \int D\varpi D\mu e^{-\mathcal{I}} \varpi(t, \mathbf{x}) \mu(s, \mathbf{y}), \quad (17)$$

которое мы называем функцией Грина. Причина в том, что корреляционная функция (17) определяет реакцию системы на дополнительную внешнюю силу. Заметим, что среднее значение $\langle \mu \mu \rangle$ равно нулю.

Из-за однородности во времени парная корреляционная функция завихренности (16) и функция Грина (17) зависят исключительно от разницы во времени $t - s$. Из-за наличия сдвигового потока в нашей модели нарушается однородность пространства. Следовательно, парная корреляционная функция (16) и функция Грина (17) зависят от обеих пространственных координат. Точнее, однородность пространства нарушается в направлении второй оси. Следовательно, парная корреляционная функция (16) и функция Грина (17) зависят от обеих вторых координат, x_2 и y_2 , и от разности $x_1 - y_1$.

Любая корреляционная функция φ, μ может быть записана как функциональный интеграл аналогично парной корреляционной функции (16) и функции Грина (17). Можно построить теорию возмущений для корреляционной функции, разложив вес $\exp(-\mathcal{I})$ в функциональном интеграле по члену третьего порядка \mathcal{I}_{int} (15) и вычислив результирующие гауссовы функциональные интегралы. Интегралы выражаются в терминах «голых» корреляционных функций, определяемых квадратичным членом (14) в эффективном действии:

$$\langle \varpi(t, \mathbf{x}) \mu(0, \mathbf{y}) \rangle_0 = \int \mathcal{D}\varpi \mathcal{D}\mu e^{-\mathcal{I}_2} \varpi(t, \mathbf{x}) \mu(0, \mathbf{y}), \quad (18)$$

$$\langle \varpi(t, \mathbf{x}) \varpi(0, \mathbf{y}) \rangle_0 = \int \mathcal{D}\varpi \mathcal{D}\mu e^{-\mathcal{I}_2} \varpi(t, \mathbf{x}) \varpi(0, \mathbf{y}). \quad (19)$$

Среднее вида $\langle \varpi \dots \mu \dots \rangle_0$ определяется теоремой Вика [23], оно равно сумме произведений парных средних значений (18), (19) по всем возможным спариваниям.

Процедура позволяет построить ряд теории возмущений в духе квантовой теории поля, см., например, [24]. Чтобы использовать ряд теории возмущений, необходимо знать «голые» корреляционные функции (18), (19). Переходим к их вычислению.

3.1. Затравочные корреляционные функции

«Голые» корреляционные функции (18), (19) выражаются в терминах гауссовых интегралов и могут быть легко найдены в явном виде. Выражение (14) приводит к следующему уравнению для «голой» функции Грина:

$$(\partial_t + \hat{\mathcal{L}}) \langle \varpi(t, \mathbf{x}) \mu(0, \mathbf{y}) \rangle_0 = \delta(t) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}). \quad (20)$$

Напомним, что любая функция Грина равна нулю в отрицательные моменты времени из-за причинно-следственной связи. Следовательно, функция $\langle \varpi(t, \mathbf{x}) \mu(0, \mathbf{y}) \rangle$ равна нулю при $t < 0$. Выражение для «голой» парной корреляционной функции может быть получено с помощью уравнения (19):

$$\langle \varpi(t, \mathbf{x}) \varpi(0, \mathbf{y}) \rangle_0 = -2\epsilon \int d\tau \int d^2r d^2z \nabla^2 \Xi(\mathbf{r} - \mathbf{z}) \times \langle \varpi(t, \mathbf{x}) \mu(\tau, \mathbf{r}) \rangle_0 \langle \varpi(0, \mathbf{y}) \mu(\tau, \mathbf{z}) \rangle_0. \quad (21)$$

Заметим, что в интеграле (21) $\tau < 0$ и $\tau < t$.

Перейдем к преобразованиям Фурье для парной корреляционной функции (21) и для функции Грина (20). Поскольку они зависят от обеих координат, преобразование включает в себя два интеграла. Мы используем следующие определения:

$$\langle \varpi(t, \mathbf{x}) \mu(0, \mathbf{y}) \rangle_0 = \int \frac{d^2k d^2q}{(2\pi)^4} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - i\mathbf{q} \cdot \mathbf{y}} \mathcal{G}(t, \mathbf{k}, \mathbf{q}), \quad (22)$$

$$\langle \varpi(t, \mathbf{x}) \varpi(0, \mathbf{y}) \rangle_0 = \int \frac{d^2k d^2q}{(2\pi)^4} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} + i\mathbf{q} \cdot \mathbf{y}} \mathcal{F}(t, \mathbf{k}, \mathbf{q}). \quad (23)$$

Парная корреляционная функция (23) инвариантна относительно преобразования $t \rightarrow -t$, $\mathbf{x} \leftrightarrow \mathbf{y}$ или $\mathbf{k} \leftrightarrow \mathbf{q}$.

Для преобразования Фурье $\mathcal{G}(t, \mathbf{k}, \mathbf{q})$ (22) мы получаем из уравнения (20) следующее дифференциальное уравнение:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \Sigma k_1 \frac{\partial}{\partial k_2} + \alpha + \nu k_1^2 + \nu k_2^2 \right) \mathcal{G}(t, \mathbf{k}, \mathbf{q}) = (2\pi)^2 \delta(t) \delta(\mathbf{k} - \mathbf{q}). \quad (24)$$

Поскольку уравнение (24) относится к первому порядку, оно может быть легко решено методом характеристик, что дает

$$\mathcal{G}(t, \mathbf{k}, \mathbf{q}) = (2\pi)^2 \theta(t) \delta(k_1 - q_1) \times \delta(k_2 - q_2 + \Sigma k_1 t) G(t, \mathbf{q}), \quad (25)$$

$$G(t, \mathbf{q}) = \exp\left(-\alpha t - \nu \mathbf{q}^2 t + \nu \Sigma q_2 q_1 t^2 - \frac{1}{3} \nu \Sigma^2 q_1^2 t^3\right), \quad (26)$$

где $\theta(t)$ — ступенчатая функция Хэвисайда: $\theta(t) = 1$, если $t > 0$, и $\theta(t) = 0$, если $t < 0$. Функция $\theta(t)$ в уравнении (26) отражает причинность: $\mathcal{G} = 0$, если $t < 0$.

Существует общее свойство функций Грина:

$$\mathcal{G}(t + \tau, \mathbf{k}, \mathbf{q}) = \int \frac{d^2p}{(2\pi)^2} \mathcal{G}(t, \mathbf{k}, \mathbf{p}) \mathcal{G}(\tau, \mathbf{p}, \mathbf{q}), \quad (27)$$

где $t > 0, \tau > 0$. Используя соотношение (27), находим

$$G(t + \tau, \mathbf{q}) = G(t, q_1, q_2 - \Sigma q_1 \tau) G(\tau, \mathbf{q}). \quad (28)$$

Конечно, можно напрямую проверить отношение (28), используя выражение (26). Отметим также соотношение

$$\int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) \mathcal{G}(t, \mathbf{k}, \mathbf{q}) = \theta(t) \exp[iq_1 x_1 + i(q_2 - \Sigma q_1 t) x_2] G(t, \mathbf{q}) \quad (29)$$

для частичного преобразования Фурье выражения (25).

Из уравнений (21), (22), (23) находим

$$\mathcal{F}(t, \mathbf{k}, \mathbf{q}) = 2\epsilon \int d\tau \int \frac{d^2p}{(2\pi)^2} p^2 \tilde{\Xi}(\mathbf{p}) \times \mathcal{G}(t + \tau, \mathbf{k}, \mathbf{p}) \mathcal{G}(\tau, \mathbf{q}, -\mathbf{p}). \quad (30)$$

Здесь

$$\tilde{\Xi}(\mathbf{k}) = \int d^2x \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) \Xi(\mathbf{x}) \quad (31)$$

является пространственным преобразованием Фурье от $\Xi(\mathbf{r})$.

Подставляя (25) в (30), находим

$$\mathcal{F}(t, \mathbf{k}, \mathbf{q}) = 2\epsilon(2\pi)^2 \delta(k_1 + q_1) \delta(k_2 + q_2 + \Sigma k_1 t) \times \int d\tau \theta(\tau) \theta(t + \tau) \mathbf{p}^2 \tilde{\Xi}(\mathbf{p}) G(t + \tau, \mathbf{p}) G(\tau, \mathbf{p}), \quad (32)$$

где

$$\begin{aligned} p_1 &= k_1 = -q_1, \\ p_2 &= k_2 + \Sigma(t + \tau)k_1 = -q_2 - \Sigma\tau q_1. \end{aligned} \quad (33)$$

Для одновременной корреляционной функции получаем

$$\mathcal{F}(0, \mathbf{k}, \mathbf{q}) = (2\pi)^2 \delta(\mathbf{k} + \mathbf{q}) F(\mathbf{q}), \quad (34)$$

$$F(\mathbf{k}) = 2\epsilon \int_0^\infty d\tau \mathbf{p}^2 \tilde{\Xi}(\mathbf{p}) G^2(\tau, \mathbf{p}), \quad (35)$$

где $p_1 = k_1, p_2 = k_2 + \Sigma\tau k_1$. Используя (28), находим из (32)

$$\mathcal{F}(t, \mathbf{k}, \mathbf{q}) = (2\pi)^2 \delta(k_1 + q_1) \delta(k_2 + q_2 + \Sigma t k_1) \times G(|t|, k_1, k_2 + \Sigma t k_1) F(\mathbf{q}). \quad (36)$$

Разумеется, при $t \rightarrow 0$ мы возвращаемся к выражению (34).

3.2. Некоторые «голые» величины

Рассмотрим «голый» вклад в недиагональную составляющую напряжения Рейнольдса:

$$\langle v_1(0, \mathbf{0}) v_2(0, \mathbf{0}) \rangle_0 = \int \frac{d^2 k d^2 q k_1 q_2}{(2\pi)^4 k^2 q^2} \mathcal{F}(0, \mathbf{k}, \mathbf{q}),$$

где множитель при \mathcal{F} в подынтегральном выражении получен из (4). Подставляя сюда выражения (34), (35), находим

$$\begin{aligned} \langle v_1(0, \mathbf{0}) v_2(0, \mathbf{0}) \rangle_0 &= \\ &= 2\epsilon \int_0^\infty d\tau \int \frac{d^2 p}{(2\pi)^2} \mathbf{p}^2 \tilde{\Xi}(\mathbf{p}) [G(\tau, \mathbf{p})]^2 \times \\ &\quad \times \frac{p_1(-p_2 + \Sigma p_1 \tau)}{[p_1^2 + (-p_2 + \Sigma p_1 \tau)^2]}, \end{aligned} \quad (37)$$

где $G(\tau, \mathbf{p})$ определяется (26). Здесь $p_1 \sim p_2 \sim k_f$ и характерное значение τ определяется знаменателем, т.е. $\tau \sim \Sigma^{-1}$, а функция $G(\tau, \mathbf{p})$ может быть заменена на единицу. Беря затем интеграл по τ ,

$$\int_0^\infty d\tau \frac{q(-p + q\Sigma\tau)}{[q^2 + (p - q\Sigma\tau)^2]^2} = \frac{1}{2\Sigma(q^2 + p^2)},$$

находим [12, 13]

$$\langle v_1(0, \mathbf{0}) v_2(0, \mathbf{0}) \rangle_0 = \frac{\epsilon}{\Sigma} \int \frac{d^2 p}{(2\pi)^2} \tilde{\Xi}(\mathbf{p}) = \frac{\epsilon}{\Sigma}, \quad (38)$$

так как по определению $\Xi(0) = 1$.

Выражения (34), (35) позволяют оценить «голое» значение второго момента завихренности:

$$\langle \varpi^2 \rangle_0 = 2\epsilon \int_0^\infty d\tau \int \frac{d^2 p}{(2\pi)^2} p^2 \tilde{\Xi}(\mathbf{p}) G^2(\tau, \mathbf{p}).$$

Значения компонент волнового вектора \mathbf{p} могут быть оценены как k_f . Поэтому в основном приближении мы можем сохранить только последний член в экспоненте в выражении (26):

$$G(\tau, \mathbf{p}) \rightarrow \exp\left(-\frac{1}{3}\nu\Sigma^2 p_1^2 \tau^3\right). \quad (39)$$

Подставляя затем $p_1 \sim p_2 \sim k_f$, получаем оценку

$$\langle \varpi^2 \rangle_0 \sim \epsilon k_f^2 \tau_*, \quad \tau_* = \left(\Sigma^2 \nu k_f^2\right)^{-1/3}. \quad (40)$$

Заметим, что

$$\Sigma \gg \tau_*^{-1} \gg \nu k_f^2.$$

Неравенства объясняются условием (10). Заметим также, что $\alpha\tau_* \ll 1$. Неравенство объясняется теми же условиями (10) и (11).

Можно найти коэффициент в законе (40) для конкретной функции $\tilde{\Xi}(\mathbf{p})$. Скажем, можно выбрать

$$\tilde{\Xi}(\mathbf{p}) = \frac{2\pi}{k_f^2} \exp\left(-\frac{p^2}{2k_f^2}\right), \quad (41)$$

что соответствует

$$\Xi(\mathbf{x}) = \exp(-k_f^2 x^2 / 2).$$

Тогда находим [25]

$$\langle \varpi^2 \rangle_0 = \frac{2^{10/3}}{3^{2/3} \sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right) \Gamma\left(\frac{7}{6}\right) \epsilon k_f^2 \tau_*. \quad (42)$$

Результат расчета подтверждает общую оценку (40).

Аналогично может быть оценена «голая» парная корреляционная функция [25]. Одновременная корреляционная функция (34) определяется функцией $F(\mathbf{k})$, которая дается интегралом (35). Если

$$k_f \gtrsim k_1 \gg \nu k_f^3 / \Sigma, \quad k_f \gtrsim k_2,$$

то характерное время в интеграле (35) определяется k_1 , см. (39), и мы получаем

$$F \sim \epsilon \tau_* k^2 k_f^{-4/3} k_1^{-2/3}. \quad (43)$$

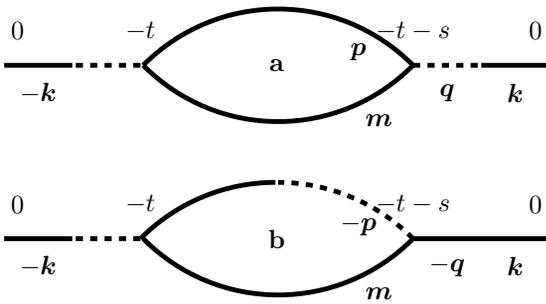


Рис. 1. Диаграммы Фейнмана, представляющие первые поправки к парной одновременной корреляционной функции

Итак, для $k_1, k_2 \sim k_f$ мы получаем $F \sim \epsilon \tau_*$, а для $k_1 \sim \nu k_f^3 / \Sigma, k_2 \sim k_f$ мы получаем $F \sim \epsilon / \nu k_f^2$. Выражение (43) задает универсальное степенное поведение между этими предельными случаями.

Можно получить удобное выражение для $F(\mathbf{k})$, используя конкретную форму (41) корреляций накачки. Если

$$k_f \gtrsim k_1 \gg \nu k_f^3 / \Sigma,$$

то

$$F(\mathbf{k}) = \left(\frac{3}{2}\right)^{1/3} \Gamma\left(\frac{4}{3}\right) \frac{4\pi\epsilon\tau_*k^2}{k_f^{4/3}k_1^{2/3}} \exp\left(-\frac{k^2}{2k_f^2}\right) \quad (44)$$

в соответствии с законом (43). Преобразование Фурье выражения (44) позволяет восстановить свойства одновременной парной корреляционной функции в реальном пространстве, рассмотренные в работе [26].

3.3. Поправки за счет взаимодействия

Как мы объяснили, поправки за счет взаимодействия к «голым» значениям корреляционных функций должны быть рассчитаны в рамках ряда теории возмущений. Он строится путем разложения $\exp(\mathcal{I}_2 + \mathcal{I}_{int})$ в ряд по \mathcal{I}_{int} (15) в соответствующем функциональном интеграле. Каждый член разложения можно найти аналитически, используя теорему Вика [22]. Это многократный интеграл по временам и волновым векторам от некоторого выражения, определяемого «голыми» парными корреляционными функциями, функциями Грина и коэффициентами, соответствующими преобразованию $\varpi \rightarrow \mathbf{v}$. Заметим, что при увеличении порядка теории возмущений на единицу необходимо принять во внимание два дополнительных члена разложения по \mathcal{I}_{int} .

Члены ряда теории возмущений могут быть представлены диаграммами Фейнмана. Диаграммы,

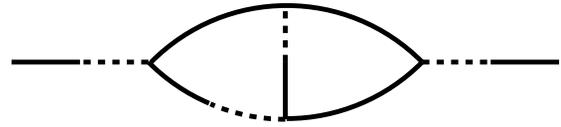


Рис. 2. Двухпетлевая диаграмма, представляющая поправку второго порядка к парной корреляционной функции.

определяющие поправку первого порядка к парной корреляционной функции завихренности, изображены на рис. 1. Поправки более высокого порядка соответствуют более сложным диаграммам. Пример более сложной диаграммы, определяющей поправку второго порядка к парной корреляционной функции завихренности, изображен на рис. 2. Порядок рядов возмущений соответствует количеству петель на диаграммах. Скажем, поправка первого порядка к парной корреляционной функции завихренности определяется одноконтурными диаграммами, см. рис. 1, а поправка второго порядка к парной корреляционной функции завихренности — двухпетлевыми диаграммами, см. рис. 2.

Считается, что все линии на диаграммах состоят из двух сегментов, сплошные сегменты соответствуют полю ϖ , тогда как штриховые сегменты — полю μ . Таким образом, комбинированная сплошная штриховая линия обозначает функцию Грина $\mathcal{G}(t, \mathbf{k}, \mathbf{q})$, а сплошная линия обозначает парную корреляционную функцию $\mathcal{F}(t, \mathbf{k}, \mathbf{q})$. Два сплошных сегмента и один штриховой сегмент прикреплены к каждой вершине в соответствии со структурой \mathcal{I}_{int} (15). Каждой вершине соответствует фактор

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{q^2} - \frac{1}{k^2} \right) (q_2 k_1 - q_1 k_2), \quad (45)$$

где \mathbf{k}, \mathbf{q} — волновые векторы сплошных сегментов, прикрепленных к вершине.

Чтобы построить аналитическое выражение, соответствующее данной диаграмме, следует зафиксировать соответствующий комбинаторный множитель, взять произведение функций Грина, парных корреляционных функций и вершинного множителя и проинтегрировать результат по «внутренним» волновым векторам и временам. Интегрирование должно выполняться при условии сохранения волнового вектора в каждой вершине: сумма волновых векторов трех сегментов, прикрепленных к вершине, должна быть равна нулю. Интересно, что поправки к \mathcal{G}, \mathcal{F} воспроизводят структуру «голых» корреляционных функций (25), (36) с теми же δ -функциями. Таким образом, из диаграмм можно извлечь поправки к функциям $G(t, \mathbf{k}), F(\mathbf{k})$. Это

свойство является следствием предполагаемого малого времени корреляции накачки. Именно поэтому мы выбрали эту модель, поскольку это свойство существенно упрощает конкретные расчеты.

Ряд теории возмущений представлен набором диаграмм с различным количеством петель. Увеличение числа петель на единицу означает добавление к диаграмме одной F -линии, одной G -линии и двух вершин. Обратите внимание, что F содержит ϵ в качестве множителя, см. уравнение (35), тогда как G и коэффициент (45), соответствующие вершине, не содержат этого фактора. Следовательно, можно сказать, что ряд возмущений — это ряд по ϵ . Безразмерным параметром, управляющим рядом теории возмущений, является

$$\beta = \frac{\epsilon}{\Sigma^2\nu}. \quad (46)$$

Для различных объектов параметр (46) может быть скорректирован с помощью коэффициентов, зависящих от безразмерных величин $\nu k_f^2/\Sigma$, k_1/k_f , k_2/k_f . В любом случае параметр (46) должен быть небольшим для применимости теории возмущений.

Заметим, что нулевой вклад в третий момент завихренности $\langle \varpi^3 \rangle$ равен нулю. Первый ненулевой вклад в $\langle \varpi^3 \rangle$ появляется в первом порядке в теории возмущений. Подчеркнем, что момент определяется «древесной» диаграммой, где петли отсутствуют. Таким образом, объект нуждается в специальном анализе, проведенном в работе [25]. В результате получается

$$\langle \varpi^3 \rangle \sim \frac{\epsilon^2 k_f^2}{\Sigma^2\nu} \quad (47)$$

с точностью до логарифмического фактора. Величина (47) удовлетворяет соотношению

$$\langle \varpi^3 \rangle^2 \sim \beta (\langle \varpi^2 \rangle_0)^3, \quad (48)$$

см. (40). Множитель β в уравнении (48) является проявлением того факта, что основной вклад в третий момент завихренности появляется в первом порядке ряда теории возмущений.

4. ПОПРАВКИ К ПАРНОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ФУНКЦИИ ЗАВИХРЕННОСТИ

Мы переходим к вычислению поправок к парной корреляционной функции. Расчет раскрывает особенности ряда возмущений и демонстрирует некоторые универсальные характеристики, которые могут

быть использованы для оценки более сложных объектов. Мы концентрируемся на анализе одновременной корреляционной функции, зависящей исключительно от разности координат. Поправка записывается в виде

$$\delta \langle \varpi(\mathbf{x}) \varpi(\mathbf{0}) \rangle = \int \frac{d^2 k}{(2\pi)^2} \delta F(\mathbf{k}), \quad (49)$$

где $\delta F(\mathbf{k})$ — поправка к функции $F(\mathbf{k})$, введенная в (36).

В первом порядке ряда возмущений поправка $\delta F(\mathbf{k})$ определяется диаграммами, изображенными на рис. 1. Подчеркнем, что мы имеем дело с неодновременными корреляционными функциями внутри диаграмм. Поэтому следует использовать общие функции $\mathcal{G}(t, \mathbf{k}, \mathbf{q})$, $\mathcal{F}(t, \mathbf{k}, \mathbf{q})$, см. (25), (26), (36). Аналитические выражения для вкладов в $\delta F(\mathbf{k})$, соответствующие диаграммам a и b на рис. 1, имеют вид

$$\begin{aligned} F_a(\mathbf{k}) = & 2 \int_0^\infty dt \int_0^\infty ds \int \frac{d^2 m}{(2\pi)^2} \times \\ & \times G(t, -k_1, -k_2 - \Sigma t k_1) G(s + t, \mathbf{q}) \times \\ & \times V(\mathbf{m}, \mathbf{p}) G(s, \mathbf{p}) G(s, \mathbf{m}) F(\mathbf{m}) F(\mathbf{p}) \times \\ & \times \left(\frac{1}{\mathbf{m}^2} - \frac{1}{\mathbf{p}^2} \right) (m_2 p_1 - m_1 p_2) \end{aligned} \quad (50)$$

и

$$\begin{aligned} F_b(\mathbf{k}) = & -4 \int_0^\infty dt \int_0^\infty ds \int \frac{d^2 m}{(2\pi)^2} \times \\ & \times G(t, -k_1, -k_2 - \Sigma t k_1) G(s + t, \mathbf{q}) \times \\ & \times V(\mathbf{m}, \mathbf{p}) G(s, \mathbf{p}) G(s, \mathbf{m}) F(\mathbf{m}) F(\mathbf{q}) \times \\ & \times \left(\frac{1}{\mathbf{m}^2} - \frac{1}{\mathbf{q}^2} \right) (m_2 q_1 - m_1 q_2), \end{aligned} \quad (51)$$

где

$$q_1 = k_1, \quad q_2 = k_2 + \Sigma(t + s)k_1,$$

$$p_1 = k_1 - m_1, \quad p_2 = k_2 - m_2 + \Sigma(t + s)k_1,$$

а V является фактором (45), соответствующим левой вершине:

$$\begin{aligned} V(\mathbf{m}, \mathbf{p}) = & \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{m_1^2 + (m_2 - \Sigma s m_1)^2} - \right. \\ & \left. - \frac{1}{p_1^2 + (p_2 - \Sigma s p_1)^2} \right\} (m_2 p_1 - m_1 p_2). \end{aligned} \quad (52)$$

Выражения записаны в соответствии с общими правилами чтения диаграмм.

Подынтегральное выражение в (50) инвариантно относительно перестановки $\mathbf{m} \leftrightarrow \mathbf{p}$. Поэтому можно подставить

$$\frac{1}{m^2} - \frac{1}{p^2} \rightarrow \frac{2}{m^2}. \quad (53)$$

После этой подстановки находим

$$\begin{aligned} \delta F(\mathbf{k}) = F_a + F_b = & 4 \int_0^\infty dt \int_0^\infty ds \int \frac{d^2 m}{(2\pi)^2} \times \\ & \times G(t, -k_1, -k_2 - \Sigma t k_1) G(s + t, \mathbf{q}) \times \\ & \times V(\mathbf{m}, \mathbf{p}) G(s, \mathbf{p}) G(s, \mathbf{m}) F(\mathbf{m}) \times \\ & \times \left[\frac{F(\mathbf{q})}{\mathbf{q}^2} + \frac{F(\mathbf{p}) - F(\mathbf{q})}{\mathbf{m}^2} \right] (m_2 q_1 - m_1 q_2), \quad (54) \end{aligned}$$

где $\mathbf{p} = \mathbf{q} - \mathbf{m}$.

4.1. Промежуточная область волновых векторов

Рассмотрим случай

$$\frac{\nu k_f^2}{\Sigma} \ll k_1 \ll k_f, \quad k_2 \sim k_f, \quad (55)$$

соответствующий универсальному поведению (43). В интеграле (54) есть разные области интегрирования по m_1 , которые необходимо изучить, чтобы извлечь основной вклад в поправку δF .

Рассмотрим область интегрирования

$$m_1 \sim m_2 \sim k_f.$$

Тогда

$$m_2 q_1 - m_1 q_2 \approx m_1 q_2, \quad p_1 \approx -m_1$$

и

$$\begin{aligned} \delta F(\mathbf{k}) = & 2 \int_0^\infty dt \int_0^\infty ds \int \frac{d^2 m}{(2\pi)^2} \times \\ & \times G(t, -k_1, -k_2 - \Sigma t k_1) G(s + t, \mathbf{q}) \times \\ & \times m_1^2 q_2^2 \left\{ \frac{1}{m_1^2 + (m_2 - \Sigma s m_1)^2} - \frac{1}{p_1^2 + (p_2 - \Sigma s p_1)^2} \right\} \times \\ & \times G(s, \mathbf{p}) G(s, \mathbf{m}) F(\mathbf{m}) \left[\frac{F(\mathbf{q})}{\mathbf{q}^2} + \frac{F(\mathbf{p}) - F(\mathbf{q})}{\mathbf{m}^2} \right]. \quad (56) \end{aligned}$$

Интегрирование по s здесь определяется знаменателями, $s \sim \Sigma^{-1}$. Поэтому зависимостью от s можно

пренебречь везде, за исключением этих знаменателей: в функциях Грина $s \sim \Sigma^{-1}$ дает пренебрежимые вклады, а в q_2, p_2 время s входит с малым фактором k_1 . Поскольку s входит в знаменатели в виде комбинации $m_1 s$, а все остальные величины являются функциями m_1^2 , мы можем интегрировать по m_1 от 0 до ∞ и по s от $-\infty$ до ∞ . Далее,

$$\int_{-\infty}^{\infty} ds \frac{1}{m_1^2 + (m_2 - \Sigma s m_1)^2} = \frac{\pi}{\Sigma m_1^2}.$$

Итак, интегралы по s от разности членов, зависящих от \mathbf{m} и \mathbf{p} , сокращают друг друга. Вследствие этого данная область интегрирования $m_1 \sim m_2 \sim k_f$ не вносит основного вклада в поправку δF .

Следовательно, основной вклад в интеграл (54) обязан области $m_1 \sim k_1$ и $m_2 \sim k_f$. Тогда характерные времена определяются $F(\mathbf{p})$, $F(\mathbf{q})$, т. е.

$$s, t \sim \frac{k_f}{\Sigma k_1}, \quad \Sigma^{-1} \ll s, t \ll (\nu k_f^2)^{-1}. \quad (57)$$

Оценки (57) объясняют условие $m_1 \sim k_1$, так как m_1 определяется знаменателями $V(\mathbf{m}, \mathbf{p})$ (52). Оценки (57) означают, что все функции Грина в (54) могут быть заменены на единицы. Тогда мы находим

$$\begin{aligned} \delta F(\mathbf{k}) = & 4 \int_0^\infty dt \int_0^\infty ds \int \frac{d^2 m}{(2\pi)^2} V(\mathbf{m}, \mathbf{p}) F(\mathbf{m}) \times \\ & \times \left[\frac{F(\mathbf{q})}{\mathbf{q}^2} + \frac{F(\mathbf{p}) - F(\mathbf{q})}{\mathbf{m}^2} \right] (m_2 q_1 - m_1 q_2), \quad (58) \end{aligned}$$

где $\mathbf{p} = \mathbf{q} - \mathbf{m}$.

Неравенства $m_1 \ll m_2$ и $p_1 \ll p_2$ позволяют совершить подстановку

$$\begin{aligned} V(\mathbf{m}, \mathbf{p}) \rightarrow & \frac{\pi}{2} (m_2 p_1 - m_1 p_2) \times \\ & \times \left[\frac{1}{|m_1|} \delta(m_2 - \Sigma s m_1) - \frac{1}{|p_1|} \delta(p_2 - \Sigma s p_1) \right], \quad (59) \end{aligned}$$

как следует из (52). Тогда из соотношений (52), (58) находим

$$\begin{aligned} \delta F(\mathbf{k}) = & \int_0^\infty dt \int_0^\infty ds \int \frac{d^2 m}{2\pi} \times \\ & \times \left\{ \frac{1}{|m_1|} \delta(\Sigma s m_1 - m_2) - \frac{1}{|p_1|} \delta(\Sigma s p_1 - p_2) \right\} \times \\ & \times F(\mathbf{m}) F(\mathbf{q}) \left(\frac{1}{q^2} - \frac{1}{m^2} \right) (m_2 q_1 - m_1 q_2)^2. \quad (60) \end{aligned}$$

Выражение (60) переписывается следующим образом:

$$\delta F(\mathbf{k}) = \iint_0^\infty dt ds \int_{-\infty}^\infty \frac{dm_1}{2\pi} |m_1| (k_2 + \Sigma t k_1)^2 \times$$

$$\times F(\mathbf{q}) \left[F(\mathbf{m}) \left(\frac{1}{q^2} - \frac{1}{m^2} \right) - F(\mathbf{p}) \left(\frac{1}{q^2} - \frac{1}{p^2} \right) \right], \quad (61)$$

где

$$m_2 = \Sigma s m_1, \quad q_1 = k_1, \quad q_2 = k_2 + \Sigma(t + s)k_1,$$

$$p_1 = k_1 - m_1, \quad p_2 = k_2 - \Sigma s m_1 + \Sigma(t + s)k_1.$$

Знаки k_1, k_2 здесь произвольны.

Проверим, что интеграл (61) сходится при $m_1 \gg k_1$. При этом условии в главном приближении

$$q_2 = k_2 + \Sigma t k_1, \quad p_1 = -m_1, \quad p_2 = q_2 - m_2.$$

Переходя от интегрирования по s к интегрированию по $m_2 = \Sigma s m_1$, находим

$$\delta F(\mathbf{k}) = \frac{1}{2\pi} \iint_0^\infty dt dm_1 \int_{-\infty}^\infty dm_2 q_2^2 F(\mathbf{q}) \times$$

$$\times \left[F(\mathbf{m}) \left(\frac{1}{q^2} - \frac{1}{m^2} \right) - F(\mathbf{p}) \left(\frac{1}{q^2} - \frac{1}{p^2} \right) \right]. \quad (62)$$

Сдвигая интегрирование по m_2 во втором члене в квадратных скобках, мы приходим к нулевому вкладу в интеграл. Следующие члены разложения подынтегрального выражения в (61) по параметру k_1/m_1 дают сходящиеся интегралы.

Выражение (61) позволяет оценить поправку δF в области (55). Комбинируя оценки $m_1 \sim k_1$, (57) с соотношением (43), находим

$$\delta F(\mathbf{k}) \sim \beta \left(\frac{\nu k_f^3}{\Sigma k_1} \right)^{2/3} F(\mathbf{k}), \quad (63)$$

где β определена в (46). Множитель $\nu k_f^3/\Sigma k_1$ мал в данной области (55). Он становится порядка единицы при $k_1 \sim \nu k_f^3/\Sigma$, где относительная поправка к F (63) оценивается как β (46).

Найдем поправку δF , используя конкретную функцию (44). Поскольку поправка $\delta F(\mathbf{k})$ симметрична относительно $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$, без потери общности мы предполагаем, что $k_1 > 0$, тогда как k_2 имеет произвольный знак. Мы подставляем выражение (44) в уравнение (61) и переходим к безразмерным переменным $\kappa, \tau, \sigma, \mu$ в соответствии с

$$m_1 = k_1 \mu, \quad t = \frac{k_f}{\Sigma k_1} \tau, \quad s = \frac{k_f}{\Sigma k_1} \sigma, \quad k_2 = k_f \kappa,$$

$$p_1 = k_1(1 - \mu), \quad q_2 = k_f(\kappa + \tau + \sigma), \quad (64)$$

$$m_2 = k_f \sigma \mu, \quad p_2 = k_f(\kappa - \sigma \mu + \tau + \sigma).$$

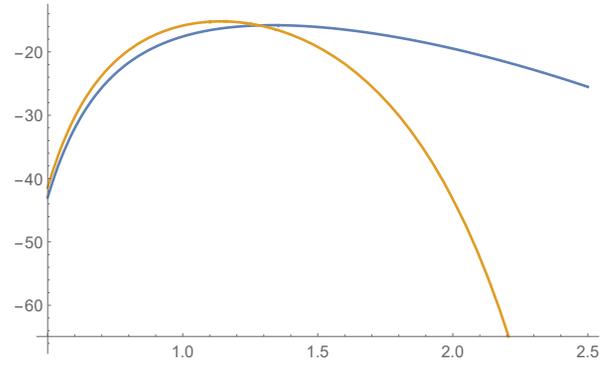


Рис. 3. (В цвете онлайн) Интеграл (66) как функция $|k_2|/k_f$ при положительных k_2/k_1 (синяя линия) и отрицательных k_2/k_1 (желтая линия).

Тогда мы приходим к

$$\frac{\delta F(\mathbf{k})}{F(\mathbf{k})} = 2\beta \left(\frac{\nu k_f^3}{\Sigma k_1} \right)^{2/3} A \left(\frac{k_2}{k_f} \right), \quad (65)$$

где

$$A(\kappa) = \left(\frac{3}{2} \right)^{1/3} \Gamma \left(\frac{4}{3} \right) \frac{e^{\kappa^2/2}}{\kappa^2} \iiint_0^\infty d\tau d\sigma d\mu \times$$

$$\times \mu(\kappa + \tau)^2 \exp \left[-\frac{(\kappa + \tau + \sigma)^2}{2} \right] \times$$

$$\times \left\{ 2 \frac{\mu^2 \sigma^2 - (\kappa + \tau + \sigma)^2}{\mu^{2/3}} \exp \left[-\frac{\mu^2 \sigma^2}{2} \right] - \right.$$

$$- [(\kappa - \sigma \mu + \tau + \sigma)^2 - (\kappa + \tau + \sigma)^2] \times$$

$$\times \frac{1}{|1 - \mu|^{2/3}} \exp \left[-\frac{(\kappa - \sigma \mu + \tau + \sigma)^2}{2} \right] -$$

$$- [(\kappa + \sigma \mu + \tau + \sigma)^2 - (\kappa + \tau + \sigma)^2] \times$$

$$\left. \times \frac{1}{(1 + \mu)^{2/3}} \exp \left[-\frac{(\kappa + \sigma \mu + \tau + \sigma)^2}{2} \right] \right\}. \quad (66)$$

Интеграл (66), найденный численно, приведен на рис. 3.

Заметим, что $\delta F \propto k_1^{-4/3}$ в соответствии с соотношениями (43), (65). Следовательно, интеграл по k_1 в выражении для поправки ко второму моменту завихренности,

$$\delta \langle \varpi^2 \rangle = \int \frac{d^2 k}{(2\pi)^2} \delta F, \quad (67)$$

«садится» на нижний предел области (55), $k_1 \sim \nu k_f^3/\Sigma$. Поэтому при вычислении $\delta \langle \varpi^2 \rangle$ нельзя использовать оценку (43) или выражение (44) и следует вернуться к общему выражению для парной корреляционной функции.

4.2. Поправки к моментам

Интегрируя выражение (54) по \mathbf{k} и переходя к интегрированию по \mathbf{p} , можно найти

$$\begin{aligned} \delta\langle\varpi^2\rangle &= 4 \int_0^\infty dt \int_0^\infty ds \int \frac{d^2m d^2p}{(2\pi)^4} \times \\ &\times G(t, -q_1, -q_2 + \Sigma s q_1) G(s+t, \mathbf{q}) \times \\ &\times V(\mathbf{m}, \mathbf{p}) G(s, \mathbf{p}) G(s, \mathbf{m}) F(\mathbf{m}) \times \\ &\times \left[\frac{F(\mathbf{q})}{\mathbf{q}^2} + \frac{F(\mathbf{p}) - F(\mathbf{q})}{\mathbf{m}^2} \right] (m_2 p_1 - m_1 p_2), \quad (68) \end{aligned}$$

где $\mathbf{q} = \mathbf{p} + \mathbf{m}$. Что касается парной корреляционной функции в области (55), то в интеграле (68) $m_1 \ll m_2$ и $p_1 \ll p_2$. Следовательно, можно использовать замену (59).

Подставляя (59) в (68), находим

$$\begin{aligned} \delta\langle\varpi^2\rangle &= 2\pi \int_0^\infty dt \int_0^\infty ds \int \frac{d^2m d^2p}{(2\pi)^4} \times \\ &\times G(t, -q_1, -q_2 + \Sigma s q_1) G(s+t, \mathbf{q}) G(s, \mathbf{p}) G(s, \mathbf{m}) \times \\ &\times F(\mathbf{m}) \left[\frac{1}{|m_1|} \delta(m_2 - \Sigma s m_1) - \frac{1}{|p_1|} \delta(p_2 - \Sigma s p_1) \right] \times \\ &\times \left[\frac{F(\mathbf{q})}{\mathbf{q}^2} + \frac{F(\mathbf{p}) - F(\mathbf{q})}{\mathbf{m}^2} \right] (m_2 p_1 - m_1 p_2)^2. \quad (69) \end{aligned}$$

Приведем оценки для переменных в интеграле (69):

$$\begin{aligned} s \sim t &\sim \frac{1}{\nu k_f^2}, \quad p_2 \sim m_2 \sim k_f, \\ p_1 \sim k_1 &\sim \frac{\nu k_f^3}{\Sigma}, \quad F \sim \frac{\epsilon}{\nu k_f^2}, \end{aligned}$$

где мы предположили $\alpha \ll \nu k_f^2$. Тогда

$$\delta\langle\varpi^2\rangle \sim \frac{\epsilon^2 k_f^2}{\nu \Sigma^3} \sim \beta \frac{1}{\Sigma \tau_*} \langle\varpi^2\rangle_0, \quad (70)$$

где β определена в (46).

Аналогично можно найти оценку для недиагональной составляющей тензора напряжений Рейнольдса:

$$\delta\langle v_1 v_2 \rangle \sim \frac{\epsilon^2 k_f^2}{\Sigma^4} \sim \beta \frac{\nu k_f^2}{\Sigma} \langle v_1 v_2 \rangle_0, \quad (71)$$

где $\langle v_1 v_2 \rangle_0$ дается (38). В оценке (71) наблюдается дополнительная малость $\nu k_f^2 / \Sigma$. Этот факт находится в соответствии с балансом энергии (8). Действительно, из (8) следует, что при $\alpha \ll \nu k_f^2$ поправка $\delta\langle v_1 v_2 \rangle$ к ϵ / Σ должна содержать дополнительный множитель ν / Σ по сравнению с поправкой $\delta\langle\varpi^2\rangle$. Тогда получаем (71) из (70).

4.3. Поправки высшего порядка к корреляционным функциям

Каждая диаграмма Фейнмана имеет определенное количество петель. Например, диаграммы, изображенные на рис. 1, характеризуются одной петлей, тогда как диаграмма, изображенная на рис. 2, содержит две петли. Количество петель соответствует порядку ряда теории возмущений. Мы можем оценить параметр, управляющий добавлением петли для парной корреляционной функции в области (55). Переходя от диаграммы с n петлями к диаграмме с $n+1$ петлями, получаем две дополнительные вершины, одну дополнительную \mathcal{G} -линию и одну дополнительную \mathcal{F} -линию. Мы получаем также два дополнительных интегрирования по времени (связанных с двумя дополнительными вершинами) и дополнительное интегрирование по волновому вектору.

Можно выбрать в качестве переменной интегрирования волновой вектор \mathbf{m} , принадлежащий одной из вершин. Затем волновые векторы, принадлежащие другой дополнительной вершине, выражаются через времена и волновые векторы \mathbf{m} . Тогда соответствующий коэффициент (45) выглядит так, как в уравнении (52), и может быть заменен, как в уравнении (59). Та же логика, что и для первой поправки, приводит к выводу, что коэффициент, производимый дополнительной петлей, равен

$$\beta \left(\frac{\nu k_f^3}{\Sigma k_1} \right)^{2/3}. \quad (72)$$

Таким образом, именно (72) — это малый параметр, оправдывающий теорию возмущений.

Если мы рассматриваем поправки к моментам, таким как $\delta\langle\varpi^2\rangle$ или $\delta\langle v_1 v_2 \rangle$, то интегралы, определяющие поправки, набираются в области характерных значений первых компонент волновых векторов $\sim \nu k_f^3 / \Sigma$, соответствующих нижней границе области (55). Там малый параметр ряда возмущений равен β . Следовательно, можно оценить поправки n -го порядка ко второму моменту следующим образом:

$$\begin{aligned} \delta_n \langle\varpi^2\rangle &\sim \frac{\epsilon k_f^2}{\Sigma} \beta^n, \\ \delta_n \langle v_1 v_2 \rangle &\sim \frac{\epsilon \nu k_f^2}{\Sigma^2} \beta^n. \end{aligned} \quad (73)$$

Однако следует быть осторожным. «Голые» вклады в моменты (38), (40) не подчиняются логике, установленной для (73). Следовательно, оценки (73) не охватывают при $n=0$ выражения (38), (40), они оказываются намного большими, чем оценки (73) при $n=0$.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы исследовали статистические свойства случайного потока, возбуждаемого относительно слабой случайной силой на фоне сильного статического сдвигового потока. Мы установили, что малым параметром, управляющим рядом возмущений в рамках нашей модели, является β (46). Заметим, что этот параметр не зависит от времени корреляции силы накачки. Поправки ко второму моменту определяются волновыми векторами, где вторая составляющая имеет порядок волнового вектора накачки, $k_2 \sim k_f$, тогда как первая составляющая намного меньше, $k_1 \sim \nu k_f^3 / \Sigma$. Таким образом, основной вклад в поправки вносят неизотропные сгустки завихренности, сильно вытянутые вдоль направления скорости сдвига.

Стоит отметить, что вклад взаимодействия с флуктуациями на длине накачки, где обе составляющие волновых векторов оцениваются как k_f , содержит сокращения, приводя к эффективной локальности взаимодействия в \mathbf{k} -пространстве. Такая локальность оправдывает универсальность поведения корреляционных функций в области (55). Аналогичные сокращения имеют место при пертурбативном подходе к трехмерной турбулентности [27, 28].

Наше исследование было мотивировано изучением структуры когерентных вихрей, генерируемых в результате обратного каскада в двумерных турбулентных потоках в конечных ячейках. Можно оценить параметр β для плоского профиля средней полярной скорости $U = \sqrt{3\epsilon/\alpha}$ [11], где ϵ — энергия, вкачиваемая в жидкость на единицу массы, а α — коэффициент трения о дно. Тогда локальная средняя скорость сдвига

$$\Sigma \sim \epsilon^{1/2} \alpha^{-1/2} r^{-1},$$

где r — расстояние от центра вихря. Таким образом, параметр β (46) равен

$$\beta \sim \alpha r^2 \nu^{-1}.$$

Поскольку аппроксимация локального среднего сдвигового потока верна при $k_f r \gg 1$ (где k_f — характерный волновой вектор накачки), параметр β может быть мал в некоторой области расстояний, если $\alpha \ll \nu k_f^2$. Это условие может быть легко достигнуто при численном моделировании, но вряд ли оно достигается в лабораторных экспериментах с тонкими пленками жидкости. Заметим, однако, что наша модель сама по себе может быть реализована

экспериментально, если помимо мелкомасштабной случайной накачки в жидкости создается некоторое сильное сдвиговое течение. Кроме того, в трехмерных системах с сильным вращением турбулентность эффективно двумеризуется [29]. В результате могут возникнуть столбовые вихри, практически однородные вдоль оси вращения [30]. Для таких систем эффективный коэффициент трения может быть существенно меньше вязкого диссипативного параметра.

Возвращаясь к когерентным вихрям, мы приходим к выводу, что интересно проанализировать случай, когда параметр β не мал. В данном случае мы сталкиваемся с ситуацией сильного взаимодействия, типичной для турбулентных систем. Этот режим нуждается в специальном исследовании, которое выходит за рамки данной работы.

Заметим, однако, что энергетический баланс (8) является точным соотношением, справедливым и для режима сильного взаимодействия. Таким образом, мы ожидаем, что недиагональная составляющая тензора напряжений Рейнольдса равна ϵ/Σ (при достаточно большом темпе сдвига Σ) даже в режиме сильного взаимодействия. Следовательно, плоский профиль скорости $U = \sqrt{3\epsilon/\alpha}$ является универсальным и не зависит от характера взаимодействия.

В наших расчетах мы использовали конкретную модель, в которой сила накачки имеет малое время корреляции. Это позволяет облегчить расчеты по сравнению с общим случаем накачки с конечным временем корреляции. Однако мы надеемся, что общие следствия, полученные в рамках нашей конкретной модели, универсальны и справедливы для общего случая. Скажем, энергетический баланс (8) не зависит от модели. Следовательно, выводы, касающиеся связи между поправками ко второму моменту завихренности и к недиагональной составляющей тензора напряжений Рейнольдса (см. разд. 4.2), также универсальны.

Финансирование. И. В. Колоколов благодарит за поддержку Министерство науки и высшего образования Российской Федерации. Работа В. В. Лебедева выполнена в лаборатории «Современная гидродинамика», созданной в рамках гранта 075-15-2022-1099 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в Институте теоретической физики им. Ландау РАН и поддержана грантом 23-72-30006 Российского научного фонда.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Boffetta and R. E. Ecke, *Ann. Rev. Fluid Mech.* **44**, 427 (2012).
2. R. H. Kraichnan, *Phys. Fluids* **10**, 1417 (1967).
3. C. E. Leith, *Phys. Fluids* **11**, 671 (1968).
4. G. K. Batchelor, *Phys. Fluids* **12**, 233 (1969).
5. R. H. Kraichnan and D. Montgomery, *Rep. Prog. Phys.* **43**, 547 (1980).
6. J. Sommeria, *Experimental Study of the Two-Dimensional Inverse Energy Cascade in a Square Box*, *J. Fluid Mech.* **170**, 139 (1986).
7. D. Molenaar, H. J. H. Clercx, and G. J. F. van Heijst, *Physica D* **196**, 329 (2004).
8. H. Xia, M. Shats, and G. Falkovich, *Phys. Fluids* **21**, 125101 (2009).
9. A. V. Orlov, M. Yu. Brazhnikov, and A. A. Levchenko, *Письма в ЖЭТФ* **107**, 166 (2018) [*JETP Lett.* **107**, 157 (2018)].
10. M. Chertkov, C. Connaughton, I. Kolokolov, and V. Lebedev, *Dynamics of Energy Condensation in Two-Dimensional Turbulence*, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 084501 (2007).
11. J. Laurie, G. Boffetta, G. Falkovich, I. Kolokolov, and V. Lebedev, *Universal Profile of the Vortex Condensate in Two-Dimensional Turbulence*, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 254503 (2014).
12. I. V. Kolokolov and V. V. Lebedev, *Profile of Coherent Vortices in Two-Dimensional Turbulence*, *Письма в ЖЭТФ* **101**, 181 (2015) [*JETP Lett.* **101**, 164 (2015)].
13. I. V. Kolokolov and V. V. Lebedev, *Structure of Coherent Vortices Generated by the Inverse Cascade of Two-Dimensional Turbulence in a Finite Box*, *Phys. Rev. E* **93**, 033104 (2016).
14. I. V. Kolokolov and V. V. Lebedev, *Velocity Statistics Inside Coherent Vortices Generated by the Inverse Cascade of 2-D Turbulence*, *J. Fluid Mech.* **809**, R2 (2016).
15. A. Frishman, J. Laurie, and G. Falkovich, *Phys. Rev. Fluids* **2**, 032602 (2017).
16. И. В. Колоколов, В. В. Лебедев, *Крупномасштабное течение в двумерной турбулентности при статической накачке*, *Письма в ЖЭТФ* **106**, 633 (2017) [I. V. Kolokolov and V. V. Lebedev, *Large-scale Flow in Two-Dimensional Turbulence at Static Pumping*, *JETP Lett.* **106**, 659 (2017)].
17. I. Kolokolov and V. Lebedev, *Phys. Rev. E* **102**, 023108 (2020).
18. A. N. Doludenko, S. V. Fortova, I. V. Kolokolov, and V. V. Lebedev, *Ann. Phys.* **447**, 169072 (2022).
19. M. Souzy, I. Zaier, H. Lhuissier, T. Le Borgne, and B. Metzger, *Mixing Lamellae in a Shear Flow*, *J. Fluid Mech.* **838**, R3 (2018).
20. H. W. Wyld, *Ann. Phys.* **14**, 143 (1961).
21. P. C. Martin, E. D. Siggia, and H. A. Rose, *Phys. Rev. A* **8**, 423 (1973).
22. J. Hertz, Y. Roudi, and P. Sollich, *J. Phys. A* **50**, 033001 (2017).
23. G. C. Wick, *The Evaluation of the Collision Matrix*, *Phys. Rev.* **80**, 268 (1950).
24. S. Weinberg, *The Quantum Theory of Fields*, Vol. I (Foundations), Cambridge University Press, Cambridge, U. K. (1995).
25. И. В. Колоколов, В. В. Лебедев, М. М. Тумакова, *ЖЭТФ* **163**, 881 (2023) [I. V. Kolokolov, V. V. Lebedev, and M. M. Tumakova, *JETP* **136**, 785 (2023)].
26. И. В. Колоколов, В. В. Лебедев, М. М. Тумакова, *Письма в ЖЭТФ* **117**, 127 (2023) [I. V. Kolokolov, V. V. Lebedev, and M. M. Tumakova, *JETP Lett.* **117**, 122 (2023)].
27. R. H. Kraichnan, *Phys. Fluids* **8**, 575 (1965).
28. В. И. Белиничер, В. С. Львов, *ЖЭТФ* **93**, 533 (1987) [V. I. Belinicher and V. S. L'vov, *Sov. Phys. JETP* **66**, 303 (1987)].
29. E. Deusebio, G. Boffetta, E. Lindborg, and S. Musacchio, *Phys. Rev. E* **90**, 023005 (2014).
30. I. V. Kolokolov, L. L. Ogorodnikov, and S. S. Vergeles, *Phys. Rev. Fluids*, **5**, 034604 (2020).

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 на русском и на английском языках.

Редакция рекомендует направлять статьи в электронном виде по электронной почте или загружать их в режиме «on-line» через сайт журнала <http://jetp.ras.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

Главный редактор *А. И. СМИРНОВ*

Редколлегия:

д-р физ.-мат. наук С. О. АЛЕКСЕЕВ, канд. физ.-мат. наук Ю. С. БАРАШ,
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, д-р физ.-мат. наук А. С. МЕЛЬНИКОВ
д-р физ.-мат. наук М. С. ПШИРКОВ акад. М. В. САДОВСКИЙ,
канд. физ.-мат. наук С. С. СОСИН, член-корр. РАН С. В. ТРОИЦКИЙ (зам. гл. редактора),
д-р физ.-мат. наук А. В. ФИЛИППОВ, член-корр. РАН И. А. ФОМИН (зам. гл. редактора),

Редакционный совет:

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