

ISSN 0044-4510

Том 165, Выпуск 4

Апрель 2024



ЖУРНАЛ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ и ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ



НАУКА

— 1727 —

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЖУРНАЛ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
И ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

ОСНОВАН В МАРТЕ 1873 ГОДА

ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

МОСКВА

ТОМ 165, ВЫПУСК 4

АПРЕЛЬ 2024

РАН

ЖУРНАЛ ИЗДАЕТСЯ ПОД РУКОВОДСТВОМ ОТДЕЛЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК РАН

СОДЕРЖАНИЕ

АТОМЫ, МОЛЕКУЛЫ, ОПТИКА

Excitation of Wannier–Stark states in a chain of coupled optical resonators with linear gain and nonlinear losses	Verbitskiy A., Yulin A.	455
Атомистический анализ рекомбинационной десорбции водорода с поверхности вольфрама	Дегтяренко Н. Н., Гришаков К. С., Писарев А. А., Гаспарян Ю. М.	470
Диффузное рентгеновское рассеяние на пленке 1-додеканола на границе н-гексан–вода	Тихонов А. М., Волков Ю. О.	486
Особенности излучения смеси молекулярных газов	Жиляев Д. А., Смирнов Б. М.	494

ЯДРА, ЧАСТИЦЫ, ПОЛЯ, ГРАВИТАЦИЯ И АСТРОФИЗИКА

Нелокальные гравитационные теории и изображения теней черных дыр	Алексеев С.О., Байдерин А.А., Немтинова А.В., Зенин О.И.	508
--	--	-----

ТВЕРДЫЕ ТЕЛА И ЖИДКОСТИ

Моделирование процессов формирования структуры биметаллических нанокластеров Ag–Au	Гафнер С. Л., Гафнер Ю. Я., Редель Л. В., Головенько Ж. В.	516
Электронная структура и ян-теллеровские деформации в фуллереновом комплексе $C_{60}^{\bullet-}$ –MDABCO ⁺ –TPC-I	Кузьмин А. В., Хасанов С. С., Конарев Д. В.	527

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

Ferromagnetic response of thin NiI ₂ flakes up to room temperatures	Orlova N. N., Avakyants A. A., Timonina A. V., Kolesnikov N. N., Deviatov E. V.	536
--	---	-----

Исследование взаимосвязи топологического фазового перехода, аксионо-подобного состояния и магнитоэлектрического эффекта в антиферромагнитном топологическом изоляторе MnBi_2Te_4	
.. Шикин А. М., Естюнина Т. П., Ерыженков А. В., Зайцев Н. Л., Тарасов А. В.	544
О решении электростатических задач методом собственных функций	Балагуров Б. Я. 558

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Сильно нелинейный эффект Холла в макроскопически неоднородной двумерной системе	
..... Шуплецов А. В., Нунупаров М. С., Приходько К. Е., Кунцевич А. Ю.	572

СТАТИСТИЧЕСКАЯ И НЕЛИНЕЙНАЯ ФИЗИКА, ФИЗИКА «МЯГКОЙ» МАТЕРИИ

Генерация плоской стационарной ударной волны при предельно высокой передаче давления твердому веществу от малоплотного поглотителя излучения тераваттного лазерного импульса	
..... Белов И. А., Бельков С. А., Бондаренко С. В., Вергунова Г. А., Воронин А. Ю., Гаранин С. Г., Головкин С. Ю., Гуськов С. Ю., Демченко Н. Н., Деркач В. Н., Змитренко Н. В., Илюшечкина А. В., Кравченко А. Г., Кузина А. А., Кузьмин И. В., Кучугов П. А., Мюсова А. Е., Рогачев В. Г., Рукавишников А. Н., Соломатина Е. Ю., Стародубцев К. В., Стародубцев П. В., Чугров И. А., Шаров О. О., Яхин Р. А.	581
Термодинамический критерий нейтральной устойчивости ударных волн в гидродинамике и его следствия	Конюхов А. В. 589

EXCITATION OF WANNIER–STARK STATES IN A CHAIN OF COUPLED OPTICAL RESONATORS WITH LINEAR GAIN AND NONLINEAR LOSSES

A. Verbitskiy^{}, A. Yulin*

*School of Physics and Engineering, ITMO University
197101, St. Petersburg, Russia*

Received July 14, 2023,
revised version December 28, 2023
Accepted for publication January 10, 2024

In this paper, we theoretically study the nonlinear dynamics of Wannier–Stark states in a dissipative system of interacting optical resonators whose resonant frequencies depend linearly on their number. We show that negative losses in some resonators can switch the system to a lasing regime with Wannier–Stark states acting as working modes. Our extensive numerical simulations show that single-frequency stationary regimes can exist in such a system as well as multi-frequency ones. In the latter case, Bloch oscillations can appear in the system. We investigate selective excitation of Wannier–Stark states enabled by an appropriate dissipation profile. A simple perturbation theory describing the quasi-linear regimes is developed and compared with the numerical results.

DOI: 10.31857/S0044451024040011

1. INTRODUCTION

Wannier–Stark ladders (WSLs) continue to be of great interest to scientists in different areas of physics, such as solid-state physics, condensed matter, and quantum magnets [1–3]. The WSL effect consists in the presence of equidistant lines in the spectrum, which correspond to the eigenmodes of the system (Wannier–Stark states) [4,5]. Beating between these states in time may result in periodic motion, i.e. Bloch oscillations (BOs) [6–8].

BOs were first predicted in solid-state physics. However, their experimental observation in solids is quite challenging, and it took many years to confirm the effect experimentally [9]. BOs turned out to be a very common phenomenon, and they were found in a large variety of physical systems such as atomic systems [10–15], lasers [16], coupled LC circuits [17], mechanical systems [18–21], and plasmonic [22–27] or exciton-polariton systems [28–30].

The advantage of optical systems over solid-state ones is that optical experiments for observation of the aforementioned effects are more feasible. Therefore, theoretical prediction of optical WSLs and BOs [31–42] was quickly followed by experimental demonstrations.

One of the first experimental observations of an optical WSL was reported in [43]. Here, the Wannier–Stark (WS) states are realized using a chirped Moire grating. Another evidence of the existence of WSLs is presented in the work [44], where a spatial tilt of the minibands occurs due to a linear gradient of the optical thickness of the superlattice layers. In addition, WS states were observed in photonic lattices formed in a photorefractive material using relatively strong light. For this purpose, the formed lattices were irradiated with laser beams with a WS profile retrieved from a hologram [45]. Moreover, strongly localized WS states in a curved photonic lattice were obtained due to a large gradient of the refractive index and weak interaction between the waveguides [46]. BOs were also experimentally detected in the optical range, see, for example [47,48]. In these works, under the influence of temperature or by changing the waveguides' width, a linear gradient of the refractive index was created in a waveguide array, which led to periodic spatial oscillations of the light beam due to Bragg and total internal reflections

^{*} E-mail: alexey.verbitskiy@metalab.ifmo.ru

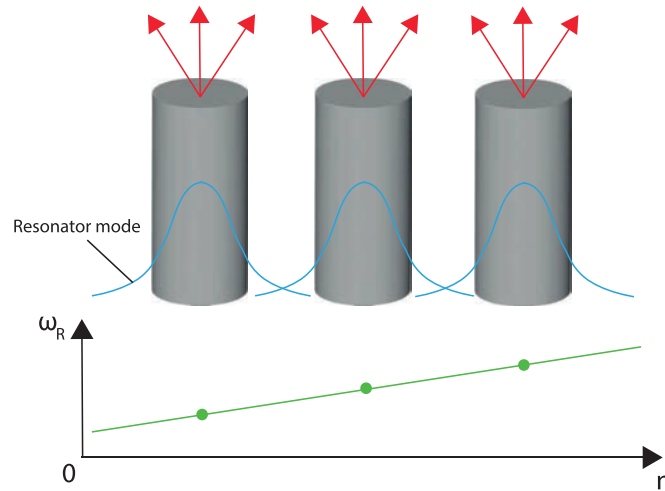


Fig. 1. (Color online) Sketch of the considered system

at the opposite edges of the array. In addition, BOs were observed in porous silicon structures, in which, to incline the optical band authors used a cavity whose width increased linearly across the structure [49, 50]. Besides, by bending a waveguide array, BOs can also be achieved in optical systems [51–53]. Another important system supporting BOs are parity-time synthetic photonic lattices [54, 55]. A comprehensive review of the research on BOs and related phenomena is provided in [56].

The presence of dissipation, pump, and nonlinear effects in optical systems (for example, arrays of interacting nonlinear optical cavities) calls for generalization of the BOs theory to nonlinear dissipative systems. Let us note that optical systems such as microlaser arrays are promising sources of coherent radiation [57–62]. Thus, the study of these systems is not only of fundamental, but also of practical interest.

Active systems of microcavities with WS states and BOs have not yet been realized experimentally. However, currently, other optical and waveguide systems are actively studied in practice, in which interesting phenomena from the physics of WS states are also observed [21, 30, 63]. These advances in not only theoretical but also experimental demonstration of BOs in different optical systems stimulate further research of this effect in photonics and, in particular, in laser systems.

Experimental implementation of microlaser systems with WS modes is indeed not an easy task. First, the manufacturing of such systems requires cutting-edge precise technologies that are not readily available. Second, the quality factors of typical optical microresonators are low, and thus, high linear gain is required

to achieve lasing in these resonators. These are serious issues, but the advances of modern technologies allow us to expect that systems with the required parameters could be manufactured in near future. In particular, new materials such as perovskites demonstrate fascinating properties in laser devices [60], including very high linear gain. Dielectric resonators with a high quality factor based on bound states in the continuum (BICs), which have been actively developed recently [64, 65], are another promising platform for creating active microresonators with WS modes. The third possible platform for experimental observation of BOs is polariton lasers based on micropillars [66]. Considering these prospects, theoretical investigation of optical systems supporting WS states and BOs is of great physical interest, and the respective theoretical findings can boost further experimental activity in this direction.

In this paper, we aim to study the nonlinear dynamics of WS states in one-dimensional systems of coupled optical cavities, in which each of the resonators supports only one mode defined by the material and geometry of the resonator. The described system is schematically shown in Fig. 1. To obtain a Bloch-type system, we introduce linear dependence of the cavities' frequency on their index (i.e., number). A similar system driven by a train of coherent laser pulses is considered in [67], where the resonant excitation of WS modes and chaotic BOs were demonstrated. The present paper is focused on the dynamics of WS states in microlaser arrays with population inversion created either by optical or electric pump.

Below, we consider in detail different regimes of WS lasers, their switching from single-frequency to multi-

frequency regimes, and the appearance of BOs. To explain the behaviour of such systems near the lasing threshold, we develop a perturbation theory. We consider this work as a proof of concept rather than a discussion of the optimal experimental system, and, therefore, we choose the simplest lasing cavity model. We should acknowledge that for a real experiment, the scheme and, consequently, the theoretical model might require elaboration.

To describe the dynamics of light in microresonators, we use a well-known discrete model for slowly varying complex amplitudes $U_n(t)$ of the modes of individual resonators [68–79]:

$$i\partial_t U_n + \sigma(U_{n+1} + U_{n-1}) + \mu n U_n + i\gamma_n U_n + i\beta_n |U_n|^2 U_n = 0, \quad (1)$$

where n is the index enumerating the resonators, σ is the coupling strength between the resonators, μ accounts for the dependence of the resonant frequency on the resonator index, and γ_n and β_n are the linear and nonlinear losses, respectively. Both γ_n and β_n can differ for different resonators. Let us note that here we consider a simple, but physically meaningful case: we assume that the nonlinear effects change the effective losses, but not the resonant frequencies of the individual resonators. We acknowledge that nonlinear correction of the resonant frequencies can be of importance, but it requires a special consideration, which will be done elsewhere.

A sufficiently strong incoherent pump can not only change the linear losses, but also make them negative. Thus, such a pump can transform an individual cavity into a laser. However, as we consider a system of resonators, we need to calculate the effective gain of the supermodes of the system rather than the effective gain of individual resonators. For a rough estimate, we can consider the stationary states as a balance between the effective gain and effective nonlinear losses calculated for the WS state. Importantly, nonlinear losses might be present only in the pumped cavities, or in all the resonators. Further, we will show that in these two cases, the WS modes' dynamics is different.

The parameters of a coupled waveguide array differ depending on their experimental implementations. We use typical data from work [47]: $\sigma = 125 \text{ m}^{-1}$, $\mu = 25 \text{ m}^{-1}$, and $\gamma \approx 0.5 \text{ dB/cm}$, suitable for demonstrating the discussed effects. However, the value of linear losses γ in this work is significantly higher than we need. In practice, this circumstance can be overcome by using high-Q BIC-based systems [64, 65]. We also assume the nonlinear parameter β to be equal to

125 m^{-1} , which is determined by the effect of gain saturation and selection of the appropriate absorber. For the sake of mathematical convenience, we normalize the coefficients of the equation (1) by the strength of the coupling between the neighboring resonators σ , and as a consequence, we obtain normalized time t , $\sigma = 1$, $\mu = 0.2$, and $\beta = 1$. We choose $\gamma = 0.01$ as an appropriate value for linear losses.

The paper is structured as follows. For a systematic study of the problem, we start with the simplest case, in which only one resonator is pumped (Section 2 of the paper). In Section 3, we show that simultaneous excitation of several resonators makes the system's dynamics richer, giving rise to multi-frequency regimes, including self-sustained BOs. In Section 4, mode selection is considered. We show that the efficiency of mode excitation depends on the pump profile, and by controlling the pump shape, we can extend the range of intensities where the single-frequency regime takes place. The main findings of the work are briefly discussed in the Conclusion.

2. SYSTEMS EXCITED BY LINEAR GAIN IN ONLY ONE RESONATOR

We start with a simple case where γ_n is negative in only one resonator with $n = 0$, and in all other resonators, γ_n is a positive constant. This means that we have a linear amplification in the resonator $n = 0$, and the other resonators have linear losses.

We choose the linear losses to be $\gamma_n = \gamma$ for $n \neq 0$ and $\gamma_0 = \gamma - a$, where a is the pump amplitude, and study the dynamics of the system numerically. Our numerical simulations reveal that only the trivial solution $U_n = 0$ is possible as long as the linear gain a is lower than the lasing threshold, which depends on the parameters of the system γ and μ . If the gain exceeds the threshold, the eigenmodes emerge in the system. If the dissipative and nonlinear terms are small, then these emerging modes can be very accurately approximated by the WS states, which are known analytically for the equation (1) in the conservative limit $\gamma_n \rightarrow 0$, [33]. The eigenvalues of the WS states form an equidistant spectrum $\omega_m = \mu m$ with eigenfunctions

$$W_{n-m} = J_{n-m} \left(\frac{2\sigma}{\mu} \right),$$

where the index m enumerates the eigenstates. We use WS states normalized so that

$$\sum_n W_{n-m}^2 = 1.$$

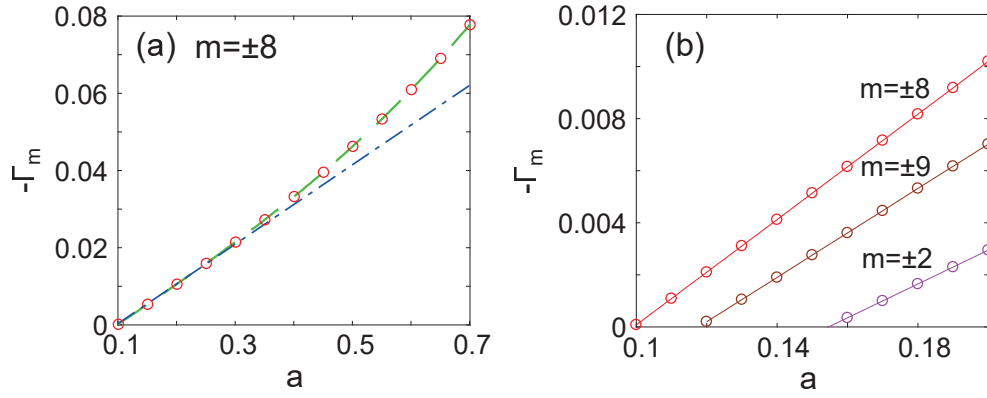


Fig. 2. (Color online) *a* — Effective linear gains $-\Gamma_m$ of the Wannier–Stark states with the fastest-growing amplitudes ($m = \pm 8$) vs. the pump amplitude a : obtained by numerical simulation (red circles), the perturbation method (dash-dotted blue line), and the eigenvalues (dashed green line). *b* — Effective linear gains $-\Gamma_m$ of Wannier–Stark states with $m = \pm 8$ (red circles), $m = \pm 9$ (brown circles), and $m = \pm 2$ (magenta circles) vs. the pump amplitude a , obtained by numerical simulation. The solid lines are guides for eyes. The used parameters are: $\mu = 0.2$, $\gamma = 0.01$

If the dissipation is so low that it does not affect the spatial structure of the eigenstates, a simple perturbation theory can be developed. The quantity

$$E = \sum_n |U_n|^2$$

(energy of the field in the system) is conserved if $\gamma_n = 0$ and $\beta_n = 0$. If γ_n and β_n are nonzero, but small, the field in the system can be found in the form

$$U_n^{(m)} = A_m(t) W_{n-m} \exp(i\mu m t),$$

where $A_m(t)$ is the time-dependent complex amplitude of the m -th WS state. Substituting this into (1), multiplying by W_{n-m} , and calculating the sum over n , we obtain ordinary differential equations for A_m :

$$\partial_t A_m = -\Gamma_m A_m - \mathcal{B}_m |A_m|^2 A_m, \quad (2)$$

where

$$\Gamma_m = \sum_n \gamma_n W_{n-m}^2, \quad \mathcal{B}_m = \sum_n \beta_n W_{n-m}^4$$

are the effective linear and nonlinear losses for the m -th mode.

For a purely dissipative nonlinearity (i.e., affecting only the effective losses, but not the resonant frequency of the cavities), the equations (2) can be re-formulated as a set of equations for the intensities $I_m = |A_m|^2$:

$$\partial_t I_m = 2(-\Gamma_m I_m - \mathcal{B}_m I_m^2). \quad (3)$$

For our choice of $\gamma_n = \gamma - a\delta_{0n}$ (δ_{ij} is the Kronecker symbol), the sum in the expression for the effective linear losses Γ_m can be easily calculated analytically:

$$\Gamma_m = \gamma - aW_{-m}^2. \quad (4)$$

The intensity distributions of the WS states are symmetric and have two main maxima, located symmetrically with respect to the center of the mode. Therefore, if the system is excited by linear gain only in one resonator, then there are two modes with the fastest-growing amplitudes and the same increment. For the parameters used in the numerical simulations, the indexes of such modes are $m_{max} = \pm 8$.

Now let us compare the results of the perturbation theory with those of the direct numerical simulations of the master equation (1). It is natural to introduce the effective linear gain of a mode as $-\Gamma_m$. Figure 2 *a* shows the effective linear gains extracted from the numerical simulations and calculated by formula (4) as functions of the pump amplitude a . One can see that in the vicinity of the lasing threshold, where the dissipative terms can be considered as small corrections, the results of the perturbation theory are in very good agreement with the numerical simulations.

The complex frequencies of the modes can also be found by analyzing the linearized equation for the amplitudes U_n :

$$i\partial_t U_n + \sigma(U_{n+1} + U_{n-1}) + \mu n U_n + i\gamma_n U_n = 0. \quad (5)$$

Then, by choosing a solution in the form

$$U_n(t) = V_n \exp(i\omega t),$$

we obtain an eigenvalue problem:

$$\omega V_n = \sigma(V_{n+1} + V_{n-1}) + \mu n V_n + i\gamma_n V_n. \quad (6)$$

The real part of ω is the eigenmode frequency, the imaginary part is its dissipation rate, and the eigenvector V_n describes the structure of the eigenmode. If there are no dissipative terms, the eigenstates are the conservative WS states discussed above. The solution of the spectral problem allows us to find the exact solutions for the eigenstates in the dissipative case. We solved the spectral problem numerically to confirm that the dissipative terms do not significantly affect the structure of the eigenmodes.

Comparing effective linear gains of different WS states can also be useful. The numerically found $-\Gamma_m$ for the six modes with the fastest-growing amplitudes are shown in Fig. 2 *b* as a function of the pump amplitude a . One can see that for our parameters, the modes with the fastest-growing amplitudes and the lowest lasing threshold are the modes with $m = \pm 8$; the second and the third fastest-growing modes have the indexes $m = \pm 9$ and $m = \pm 2$, respectively.

The intensity of the stationary states $\overline{I}_m$ formed in the system can be easily found from (3):

$$\overline{I}_m = \frac{-\Gamma_m}{B_m}. \quad (7)$$

Figure 3 shows the dependencies of the stationary intensities of three pairs of WS states with the highest effective linear gains on the pump a for two cases: (*a*) when the nonlinear losses are nonzero only in the excited resonator with $n = 0$: $\beta_0 = \beta$ and (*b*) for spatially uniform nonlinear losses: $\beta_n = \beta$. The stationary intensities can be higher for the modes with lower effective linear gains, see Fig. 3 *a*. The possible reason is, if the nonlinear losses are nonzero only in the excited resonator, the modes with the highest effective linear gains have the highest nonlinear losses, and their ratio (7) is lower than that of the modes with the lower effective linear gains.

Our numerical simulations reveal that for small pump intensities, only one pair of the WS states with the highest effective linear gain is dynamically stable. The dependencies of the stationary intensities of the WS states extracted from the numerical simulations are shown in Fig. 3. The perturbation theory and the numerical simulations are in good agreement for low pump intensities.

It can be interesting to study the dynamics when the initial conditions have the form of low-intensity noise. As we mentioned above, the modes are formed when the pump exceeds a certain threshold. We choose the pump exceeding only the threshold for the modes with the largest increment. Thus, for the parameters we chose, only the amplitudes of the modes $m = \pm 8$

grow. The numerical simulations show that if there are nonlinear losses only in the pumped resonator, a single-frequency stationary state is formed as a WS state with $m = 8$ or $m = -8$. The probability of the formation of each of the states is $1/2$. The formation of the stationary states is illustrated in Fig. 4 *a, b, d* and *e*.

If nonlinear losses are distributed evenly in the system, there are different regimes of stationary states formation. The excitation thresholds, of course, remain the same, but the stationary state forming from a weak noise varies periodically in time. Very close to the excitation threshold, the stationary state can be considered as a superposition of the WS states with $m = 8$ and $m = -8$; consequently, the stationary state contains temporal harmonics with frequencies equal to the WS states' eigenfrequencies. The formation of such a state is illustrated in Fig. 4 *c, f*.

To explain such a behaviour of the system, we expand the perturbation theory described above by writing the equations for the amplitudes $A_\pm$ of two interacting modes $m = \pm \tilde{m}$ with the highest effective linear gains. Thus, we seek the field in the form

$$U_n = A_+ W_{n-\tilde{m}} \exp(i\tilde{m}t) + A_- W_{n+\tilde{m}} \exp(-i\tilde{m}t).$$

Substituting this ansatz into (1) and projecting the equation on the eigenstates, we obtain equations for $A_\pm$. These equations can be reduced to equations for the intensities $I_\pm$ in a similar way to (3):

$$\partial_t I_+ = -2(\Gamma + B I_+ + \tilde{B} I_-) I_+, \quad (8)$$

$$\partial_t I_- = -2(\Gamma + B I_- + \tilde{B} I_+) I_-, \quad (9)$$

where

$$\tilde{B} = 2 \sum_n \beta_n W_{n-\tilde{m}}^2 W_{n+\tilde{m}}^2, \quad \Gamma = \Gamma_{\pm \tilde{m}}.$$

As we derived these equations, we assumed that the difference between the eigenfrequencies of these states is large, and we can safely neglect the quickly oscillating terms.

Let us analyse the fixed points of the dynamical system (8)–(9). For $\Gamma > 0$, there is only a trivial solution $I_\pm = 0$. For negative losses (and, correspondingly, positive gain), there are four solutions:

$$I_\pm = 0;$$

$$I_+ = 0, \quad I_- = \frac{-\Gamma}{B};$$

$$I_- = 0, \quad I_+ = \frac{-\Gamma}{B};$$

$$I_\pm = \frac{-\Gamma}{B + \tilde{B}}.$$

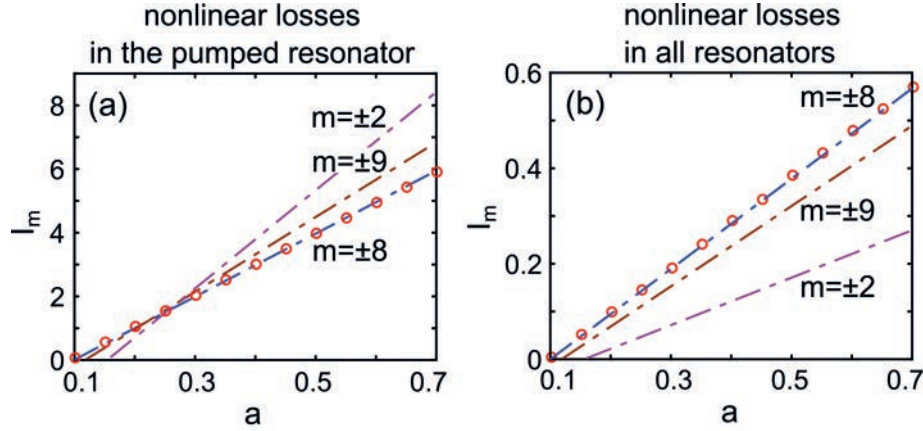


Fig. 3. (Color online) Stationary intensities I_m of different Wannier–Stark states vs. the pump amplitude a , obtained with the perturbation method (dash-dotted lines) and by numerical simulation (circles) for (a) nonzero nonlinear losses only in the excited resonator with $n = 0$, i.e., $\beta_0 = \beta$, and (b) spatially uniform nonlinear losses, i.e., $\beta_n = \beta$. The used parameters are: $\mu = 0.2$, $\gamma = 0.01$, $\beta = 1$

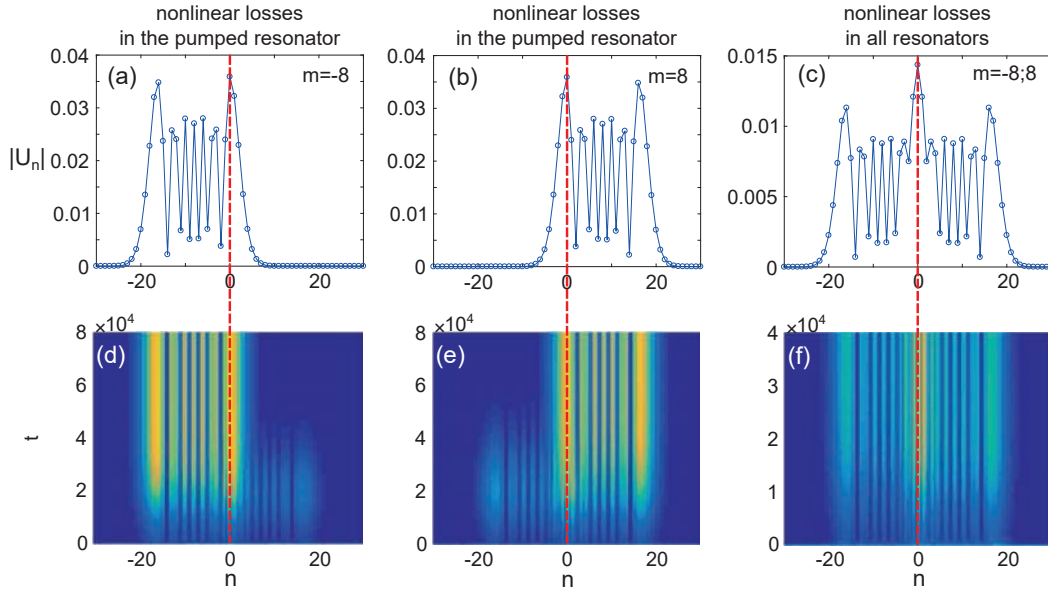


Fig. 4. (Color online) Stationary states $|U_n|$ in the form of WS states with $m = -8$ (a), $m = 8$ (b), $m = -8$ (c) and $m = 8$ (time-averaged field); figs. d, e and f show the respective evolutions of the field module $|U_n(t)|$. The pump amplitude slightly exceeds the excitation threshold. Nonlinear losses are nonzero only in the excited resonator with $n = 0$, i.e., $\beta_0 = \beta$, for a, b, d, and e; nonlinear losses are spatially uniform, i.e., $\beta_n = \beta$, for c and f. The blue circles correspond to the resonators, the solid blue lines are guides for eyes, and the dashed red lines correspond to the pumped resonator with $n = 0$. The used parameters are: $\mu = 0.2$, $\gamma = 0.01$, $a = 0.1$, $\beta = 1$

We can directly explore the stability of these states by writing linearized equations for small perturbations $\xi_{\pm}$ of the intensities $I_{\pm}$ and finding the eigenvalues governing the evolution of the perturbations. The trivial state is, of course, always unstable $\lambda_{1,2} = -2\Gamma$. The second and the third states have the eigenvalues $\lambda_1 = -2\Gamma(1 - \tilde{\mathcal{B}}/\mathcal{B})$ and $\lambda_2 = 2\Gamma$; λ_2 is always negative

for $\Gamma < 0$, λ_1 is negative for $\mathcal{B} < \tilde{\mathcal{B}}$ and positive otherwise. Therefore, this state can be either a stable node for $\mathcal{B} < \tilde{\mathcal{B}}$ or a saddle for $\mathcal{B} > \tilde{\mathcal{B}}$. The last state

$$I_{\pm} = \frac{-\Gamma}{\mathcal{B} + \tilde{\mathcal{B}}}$$

has the eigenvalues

$$\lambda = \frac{2\Gamma}{\mathcal{B} + \tilde{\mathcal{B}}} (\mathcal{B} \pm \tilde{\mathcal{B}}).$$

From this, we can conclude that this state is stable (a stable node) for $\mathcal{B} > \tilde{\mathcal{B}}$ or unstable (saddle) for $\mathcal{B} < \tilde{\mathcal{B}}$.

Thus, the stability analysis tells us that if $\mathcal{B} > \tilde{\mathcal{B}}$, then for the system (8)–(9), there is only one stable stationary state,

$$I_{\pm} = \frac{-\Gamma}{\mathcal{B} + \tilde{\mathcal{B}}}.$$

For $\mathcal{B} < \tilde{\mathcal{B}}$, there are two stable states:

$$I_+ = 0, \quad I_- = \frac{-\Gamma}{\mathcal{B}},$$

and

$$I_+ = \frac{-\Gamma}{\mathcal{B}}, \quad I_- = 0.$$

Now let us estimate the values $\tilde{\mathcal{B}}$ and $\mathcal{B}$. When only $\beta_0 \neq 0$, then

$$\mathcal{B} = \sum_n \beta_n W_{n-\tilde{m}}^4 = W_{\tilde{m}}^4$$

and

$$\tilde{\mathcal{B}} = 2 \sum_n \beta_n W_{n-\tilde{m}}^2 W_{n+\tilde{m}}^2 = 2W_{\tilde{m}}^4.$$

This means that $\tilde{\mathcal{B}} = 2\mathcal{B}$, and, as our stability analysis shows, in this case, the stable stationary states are

$$I_+ = 0, \quad I_- = \frac{-\Gamma}{\mathcal{B}},$$

and

$$I_+ = \frac{-\Gamma}{\mathcal{B}}, \quad I_- = 0.$$

In numerical simulations, only a stable state can be observed as a stationary state, which explains why for the chosen β_n , we see the formation of either one or the other WS state.

When $\beta_n = \beta$, the ratio between $\mathcal{B}$ and $\tilde{\mathcal{B}}$ can be different. The coefficient $\tilde{\mathcal{B}}$ depends on the overlap of the intensity distributions of the states $W_{n\pm\tilde{m}}$, and this overlap decreases with increasing width of the WS state defined as

$$H = \sqrt{\sum_n W_n^2 (n - n_c)^2},$$

where n_c is the center of the WS state. Figure 5 shows the dependencies of $\mathcal{B}$ and $\tilde{\mathcal{B}}$ on the width of the states H (a state width H is determined by μ).

For $\mu = 0.2$ used in our direct modelling, the coefficients are $\mathcal{B} = 0.07$ and $\tilde{\mathcal{B}} = 0.04$. Therefore, in this case, there is only one stable stationary state

$$I_{\pm} = \frac{-\Gamma}{\mathcal{B} + \tilde{\mathcal{B}}}.$$

Thus, we can expect that in this case, the final state consists of two WS states of the same intensity, oscillating with different frequencies. This perfectly agrees with the results of our numerical simulations, see Fig. 4 c. In addition, for $\mu > 0.6$, there are regions where $\tilde{\mathcal{B}} > \mathcal{B}$, see Fig. 5 a. Hence, in these bands, there should be two stable states:

$$I_+ = 0, \quad I_- = \frac{-\Gamma}{\mathcal{B}},$$

and

$$I_+ = \frac{-\Gamma}{\mathcal{B}}, \quad I_- = 0,$$

instead of the previously observed single state. This is confirmed by numerical calculations.

We would like to note that the developed perturbation theory not only gives a qualitative explanation of the observed effect, but also allows determining the intensities of the two-component states with a good precision. The intensity $I_{\pm}(t)$ dependencies extracted from numerical simulations overlap with those calculated by formulas (8)–(9). For low linear gain a , the simulated and calculated results are in good agreement.

3. LASING WITH LINEAR GAIN IN SEVERAL RESONATORS

To increase the radiation power, it seems reasonable to introduce linear gain in several resonators. Let us first consider nonlinear losses present only in the pumped resonators. If the gain is uniformly distributed in the pumped resonators, we expect lasing to begin at lower pump amplitudes for a larger number of pumped resonators. Thus, Fig. 6 a shows the total energy E of the single-mode stationary state as a function of the pump amplitude a for different numbers of pumped neighbouring resonators M . In this figure, the stationary energy values E obtained via the perturbation method (solid line) and by numerical simulations (circles) are in good agreement for different M .

The single-frequency state is the only possible solution within the pump range $a_{th1} < a < a_{th2}$, where a_{th1} is the excitation threshold for the pair of WS modes with the fastest-growing amplitudes, and a_{th2} is the excitation threshold of the second fastest-growing pair. The simulations show that if the number of the pumped

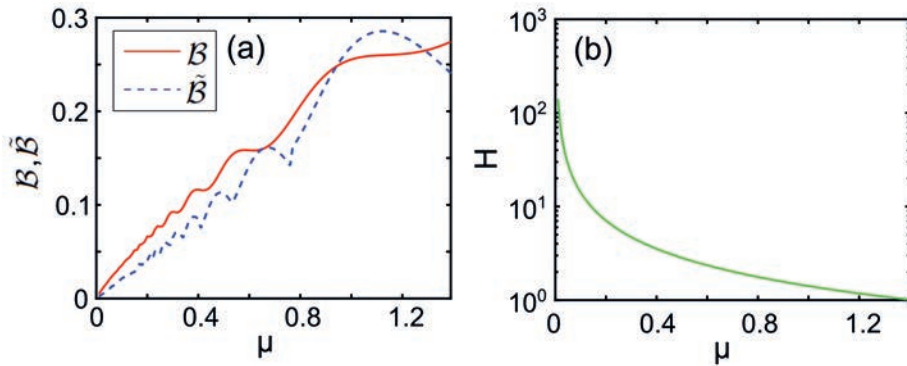


Fig. 5. (Color online) *a* — Dependencies of B and $\tilde{B}$ on μ for spatially uniform nonlinear losses: $\beta_n = \beta = 1$. *b* — Dependence of the WS state width H on μ

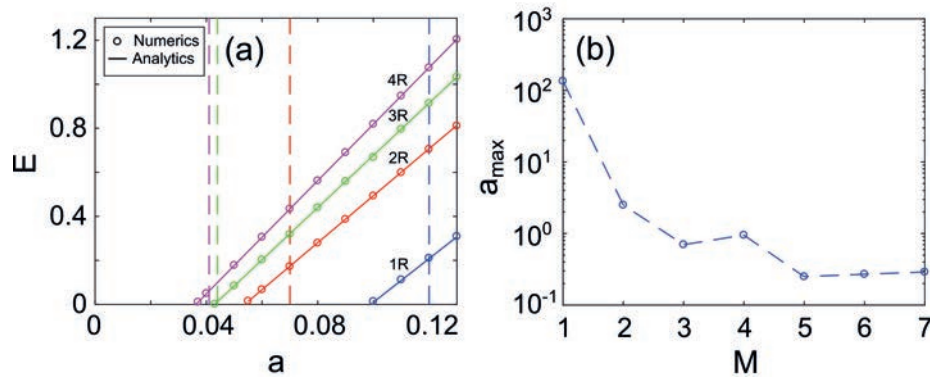


Fig. 6. (Color online) *a* — Total energy E of the single-mode stationary state as a function of the pump amplitude a obtained via the perturbation method (solid line) and by numerical simulation (circles) for different numbers of pumped adjacent resonators M : 1R, 2R, 3R and 4R. Dashed lines show the threshold pump amplitudes at which the next pair of Wannier–Stark states is excited. *b* — Maximum pump amplitude a_{max} providing single-frequency lasing vs. the number of pumped resonators M . Circles are analytical data, the dashed line is a guide for eyes. The nonlinear losses are nonzero only in the pumped resonators $\beta_M = \beta = 1$. The used parameters are: $\mu = 0.2$, $\gamma = 0.01$

resonators M increases, the range of the existence of a single-frequency solution narrows, see Fig. 6 *a*.

At sufficiently large pump amplitudes a , the single-frequency stationary state obviously becomes unstable and collapses. It is essential to study how the maximum pump amplitude a_{max} providing the single-frequency regime depends on the number of pumped resonators M . Figure 6 *b* shows this dependence: we can see that the critical pump amplitude decreases with increasing M . A possible reason is that for wide pumps, the overlap integrals defining the effective gain of modes weakly depend on the modes' indexes. Hence, the modes have very similar excitation thresholds. Thus, the single-frequency regime exists only in a small pump range between the excitation thresholds of the modes with the fastest and the second fastest-growing amplitudes.

Let us now consider in more detail the dynamics of the system when three neighbouring resonators are pumped. The numerical simulations show that near the threshold ($a \approx 0.043$), the radiation is monochromatic, see Fig. 6 *a*. Stationary states similar to those shown in Figs. 4 *a* and *b* are formed with equal probabilities.

When the pump amplitude exceeds the threshold value for the next pair of WS states ($a \approx 0.044$), a multi-frequency regime appears in the system. For pump slightly above this threshold, the stationary state can be seen as a superposition of two WS states with different frequencies. Due to nonlinearity, the temporal spectrum of the stationary state contains the entire set of frequency combinations, but for a weak nonlinearity, there are two dominating frequencies corresponding to the eigenfrequencies of the modes. Thus, this scenario

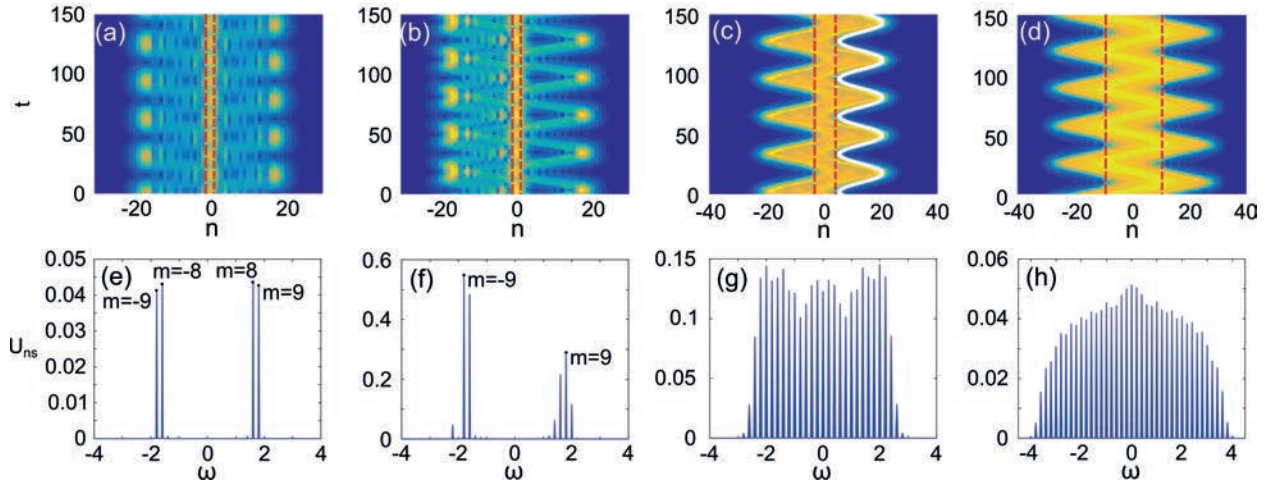


Fig. 7. (Color online) Evolution of the field module $|U_n(t)|$ and its spectrum, defined as $U_{ns}(\omega) = \sum_n |\int_{-\infty}^{\infty} U_n(t) \cdot e^{-i\omega t} dt|^2$, for the multi-frequency stationary state: $M = 3$, $a = 0.06$ (a, e); $M = 3$, $a = 0.2$ (b, f); $M = 7$, $a = 0.17$ (c, g); and $M = 21$, $a = 0.06$ (d, h). The dashed red lines show the pump area. In panel (c), the solid white line corresponds to Bloch oscillations in a linear conservative system. The nonlinear losses are nonzero only in the pumped resonators $\beta_M = \beta = 1$. The used parameters are: $\mu = 0.2$, $\gamma = 0.01$

is very similar to that with gain present in only one resonator and nonlinear losses in all the resonators of the system, see Fig. 4 c.

At higher pump levels, the multimode regime changes. Numerical simulations reveal that complex states resembling BOs appear, see Figs. 7 a, b. Their temporal spectra are shown in Figs. 7 e, f: there are four harmonics for the pump $a = 0.06$ corresponding to WS states with the indexes $m = \pm 8$ and $m = \pm 9$, see Fig. 7 e. For higher pumps, more temporal harmonics appear, see the spectrum for $a = 0.2$ in Fig. 7 f.

For pumps exceeding a threshold level ($a \approx 0.13$ for our parameters), the intensity distribution becomes asymmetric, compare Figs. 7 a and b. After the symmetry breaking, a pair of frequencies remains almost unchanged, but the other pair transforms into several spectral lines, indicating the excitation of many WS states. The winding patterns on the right in Fig. 7 b contain more harmonics, see Fig. 7 f, and thus, the BOs produced by the eigenstates in this part of spectrum become smoother.

For larger numbers of the excited resonators, the BOs become smoother and have a wider temporal spectrum, see Figs. 7 c, d, g, h showing the evolutions of the field amplitude and the temporal spectra for $M = 7$ and $M = 21$ excited resonators. To prove that the winding patterns in panels (a)–(d) are related to BOs, we analytically calculated the trajectory of BOs for the linear conservative system and superimposed this curve

on Fig. 7 c. The amplitude and period of the BOs in the conservative counterpart of the considered system are very similar to those obtained from direct numerical simulations.

We verified that the multi-frequency regimes are qualitatively the same no matter if nonlinear losses are present in all the resonators or only in the excited ones. For this reason, we do not discuss the case of evenly distributed nonlinear losses in this paper.

4. MODE SELECTION

For practical purposes, increasing the pump range providing the single-frequency regime can be useful. This is especially important when the linear gain is created in many resonators, which allows increasing the output power of the working mode. To stabilize the single-frequency regime, we suggest profiling the pump. Profiling provides control over the effective gain for different modes, and thus allows one of the modes to have an increment significantly higher than that of the other modes.

We start with a positive linear gain only in one resonator; this resonator also has nonlinear losses. As we discussed above, in this case, two different WS states can be formed with equal probability. Let us show that by choosing an appropriate pump, we can ensure that stationary states are predefined by the gain shape and thus do not depend on the initial conditions. For

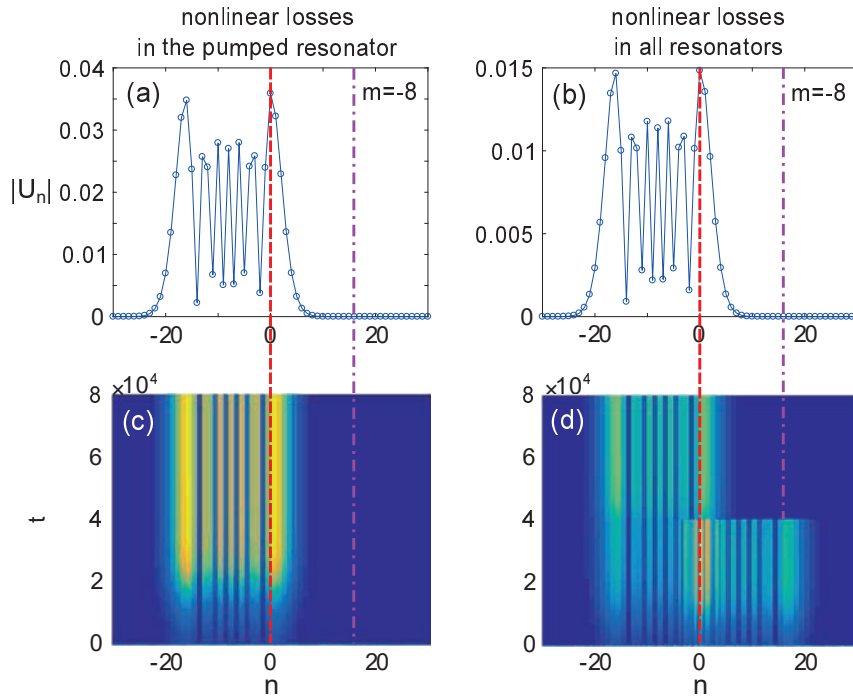


Fig. 8. (Color online) Evolutions of the field amplitude $|U_n(t)|$ and stationary distribution of the amplitudes for negative linear losses $\gamma_0 = \gamma - a$ only in the resonator with $n = 0$ and additional losses $\tilde{\gamma}$ introduced to the resonator with $n = 16$, so that $\gamma_{16} = \gamma + \tilde{\gamma}$. Nonlinear losses are nonzero only in the excited resonator with $n = 0$, i.e., $\beta_0 = \beta$ for (a), (c); nonlinear losses are spatially uniform, i.e., $\beta_n = \beta$ for (b), (d). Panels (c, d) show evolutions from weak noise, and panels (a, b), the final distribution of the amplitudes. The blue circles correspond to the resonators, the solid blue lines are guides for eyes. The red dashed line marks the resonator with the gain, the dash-dotted magenta line shows the additional losses introduced for mode selection. For nonlinear losses present in all resonators, there are no additional losses at $t < 4 \cdot 10^4$. The formation of the hybrid state consisting of two WS states is shown in (d). The additional losses are switched on at $t = 4 \cdot 10^4$ in the resonator $n = 16$, suppressing one of the WS states, and the stationary state becomes a single-frequency one, with the amplitude profile corresponding to the fastest-growing WS state, see panel (b). The used parameters are: $\mu = 0.2$, $\gamma = 0.01$, $\tilde{\gamma} = 0.03$, $a = 0.1$, $\beta = 1$

this, we modify the effective losses in the individual resonators by adding some additional losses to a certain resonator, see Figs. 8 *a, c*, showing the distribution of the effective losses.

Without the added losses, there are two eigenmodes with the same effective linear gain, but different frequencies and field distributions. Then, we increase the losses in the resonator where one of the modes has an intensity maximum, but the other mode has a low intensity. The added dissipation suppresses the effective linear gain of the first mode, but barely affects the growth rate of the second mode. As a consequence, we can achieve a controllable excitation of the desirable WS state. The evolution of the mode growing from weak noise is shown in Figs. 8 *a, c*.

In Sec. 2, we have shown that if there are nonlinear losses in all the resonators, the stationary state is a combination of two WS states with the fastest-growing amplitudes and different frequencies. By introducing

additional losses into one of the resonators, we can suppress one of the WS states. Therefore, a modification of the pump profile can provide single-frequency lasing. This is illustrated in Figs. 8 *b, d*, showing the field evolution with weak-noise initial conditions. For $t < 4 \cdot 10^4$, there are no additional losses, and a stationary state is formed as a superposition of two WS states. At $t = 4 \cdot 10^4$, we switch on additional losses in the resonator $n = 16$, immediately suppressing one of the WS states, and a stable single-frequency WS state is observed.

To increase the lasing mode power, it is natural to increase the area and intensity of the pump. But, as we discussed above, this makes single-mode regime difficult to observe. However, nonlinear losses located in the excited resonators hamper single-frequency generation especially strongly. This issue can be overcome by gain profiling: pumping only the resonators in which the working mode has intensity maxima and adding

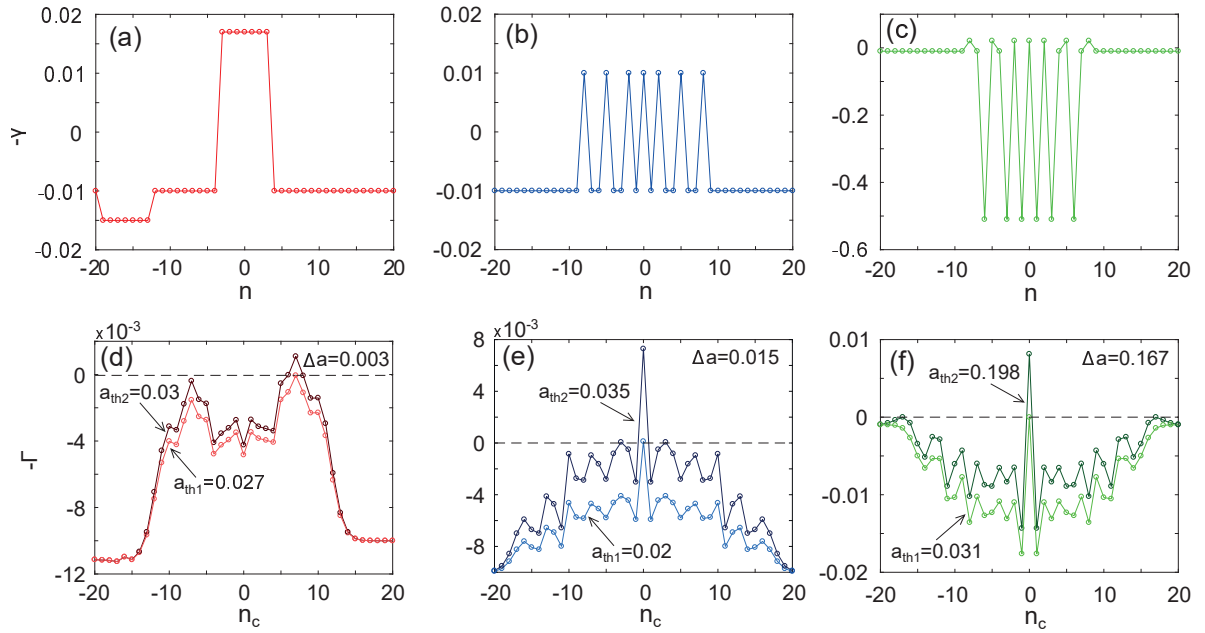


Fig. 9. (Color online) Gain profiles $-\gamma_n$ with a pump amplitude just above the lasing threshold: $a = 0.027$ (a), $a = 0.02$ (b), $a = 0.031$ (c). Additional losses are $\tilde{\gamma} = 0.005$ in (a) and $\tilde{\gamma} = 0.5$ in (c). The circles correspond to the resonators, the solid lines are guides for eyes. d – f — Effective linear gain $-\Gamma$ as a function of the Wannier–Stark state center position n_c for the two first threshold pump amplitudes $a_{th1,2}$ for the gain distributions (a)–(c), respectively. The circles correspond to the data from the perturbation method, the solid lines are guides for eyes. The used parameters are: $\mu = 0.2$, $\gamma = 0.01$

losses to the resonators where the other, undesirable modes have a large intensity. In numerical simulations, we consider 7 pumped oscillators and different distributions of the effective losses, see Figs. 9 a – c .

The effective gain created by these pumps depends on the index of the WS state, which is shown in Figs. 9 d – f . There, the effective gain for one of the modes is much greater than the gain for the other modes, see panels (e, f). Moreover, in a wide range of pump amplitudes, only one mode has a positive increment. Thus, the mode with the fastest-growing amplitude is expected to define the stationary state.

We used numerical simulations to test the hypothesis that if only one mode has a positive increment, then the final stationary state is a single-frequency one. Numerical simulations fully confirm this prediction. At the same time, as expected, for the pump profile shown in Fig. 9 a , the single-frequency generation range is extremely small ($E_{max} = 0.04$).

However, in simulations, due to gain profiling, single-frequency lasing regimes are maintained even at sufficiently high pumps, where there are more than one growing mode. Thus, if we pump only the resonators in which the working mode has intensity maxima, see Fig. 9 b , the existence range of the single-

frequency regime increases by two orders of magnitude ($E_{max} \approx 4$). This behavior can be explained by the fact that this pump profiling provides a better selection of the working mode in terms of the effective gain difference, see Fig. 9 e .

Single-frequency range can be increased even further by introducing additional losses to the resonators where the intensity of the working mode has minima, see the pump profile shown in Fig. 9 c . In this case, it is interesting to study how the maximum values of the pump amplitude and the energy of the single-mode stationary state depend on the level of additional losses $\tilde{\gamma}$. The numerical results are demonstrated in Fig. 10: the pump range in which the lasing is monochromatic drastically increases with $\tilde{\gamma}$ (by an order of magnitude). Hence, the maximum achievable energy of the working mode is much higher if additional losses are included. Besides, a comparison of panels (a) and (b) shows that the energy of single-frequency state depends almost linearly on the pump amplitude. We should also note that for a pump amplitude $a > 3$, single-mode regime is still supported, but the dissipative terms become comparable to the conservative ones, and therefore the modes in the system are no longer purely WS states.

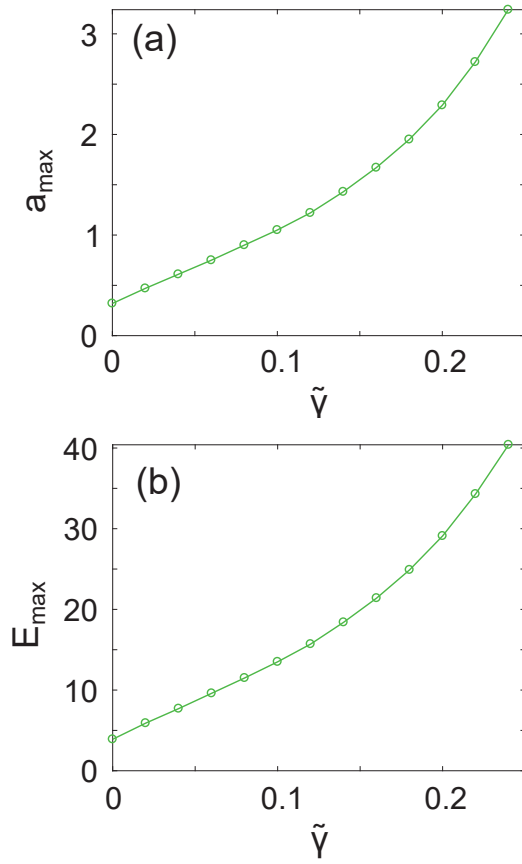


Fig. 10. (Color online) Maximum pump amplitude $a_{\max}$ (a) and maximum total energy $E_{\max}$ (b) allowing single-frequency lasing regime vs. the additional losses value $\tilde{\gamma}$ for the gain profile shown in Fig. 9 c. The circles are numerical data, and the solid lines are guides for eyes. Nonlinear losses are nonzero only in the pumped resonators $\beta_M = \beta = 1$. The used parameters are: $\mu = 0.2$, $\gamma = 0.01$

5. CONCLUSION

In this paper, we have studied the dynamics of Wannier–Stark (WS) states in a discrete system, an array of interacting optical resonators. Linear gain in some of the resonators can switch the system to lasing regime, provided that the gain exceeds a threshold value depending on the structure of the WS state and the spatial distribution of the pump. The linear gain is saturated by the nonlinear losses so that stationary states can form in the system. In the suggested system, the lasing modes are shown to be WS states. We considered a system with nonlinear losses only in the pumped resonators having linear gain (only these resonators are appropriately doped) and a system with nonlinear losses present in all the resonators (all the resonators are doped, but an external pump profile cre-

ates linear gain as a function of resonator index).

To study the dynamics of the system analytically, we developed a simple perturbation theory and used it to find the excitation thresholds and stationary amplitudes, and to explain the mode competition. The comparison of the perturbation theory with the results of direct numerical simulation shows that the perturbation theory works well if the dissipative terms are small, i.e. they do not significantly affect the structure of the eigenmodes, but govern the dynamics of the complex amplitudes of the modes.

We reveal that the nonlinear losses distribution can seriously affect the dynamics of the excited WS states. In particular, we show that for linear gain only in one resonator, single-frequency lasing occurs in the vicinity of the lasing threshold if nonlinear losses exist only in the pumped resonator. However, if there are nonlinear losses in all resonators, then even in the vicinity of the lasing threshold, the stationary state is multi-frequency, with two dominating spectral lines corresponding to the frequencies of the two WS states with the maximum linear growth rate. To explain this effect, we have calculated the coefficients determining the nonlinear interaction between the modes. This analysis shows that in the first case, the mode with a higher amplitude successfully suppresses its competitor, but in the second case, this suppression is insufficient to prevent the excitation of the other mode.

We also consider linear gain present in several neighboring resonators and show that single-frequency lasing is still possible in the vicinity of the lasing threshold. However, this regime occurs only within a small pump range, and the energy of the lasing mode is low. If the pump amplitude grows, a complex multi-frequency regime is formed. Using such a pump, Bloch oscillations (BOs) can be generated in the dissipative system. At relatively low pump amplitudes, evolution of intensity distribution has a symmetric winding pattern, which indicates BOs. For higher pumps, symmetry breaks, and the evolution seems to indicate two different coexisting BOs.

We also study the problem of stabilization of single-frequency lasing. By choosing an appropriate pump profile, it is possible to extend the single-frequency regime and significantly increase the lasing mode energy. By introducing additional losses to the system, we can achieve an even better selection of the working mode and thus realize single-frequency lasing of the chosen WS mode in a wide pump range.

To summarize, we have examined for the first time the generation of WS states in microlaser arrays. The lasing mode has a wide profile, covering many excited

resonators, which allows pump to create gain in many cavities. This way, the maximum power of the emitted radiation can be increased. In addition, we show that a single WS state can be excited by an appropriate pump, enabling single-frequency lasing. Remarkably, the WS frequencies depend on their position, and therefore, the lasing frequency can be tuned by moving the pump position. Moreover, all the WS states have the same spatial structure, and thus, frequency tuning does not affect the profile of the lasing mode. Speaking of tunability, it is worth mentioning that the discussed systems can be efficiently controlled by suitable heating of the sample [47]. This opens an additional opportunity for the fine tuning of the lasing frequency. Thus, our work demonstrates a promising way to obtain coherent radiation with a wide lasing mode, which can potentially be applied in various laser devices.

Funding. This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, Goszadanie № 2019-1246.

REFERENCES

1. T. Higuchi, M. I. Stockman, and P. Hommelhoff, *Phys. Rev. Lett.*, **113**, 213901 (2014).
2. H. Y. Wang, X. M. Zhao, L. Zhuang et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, **34**, 365402 (2022).
3. U. B. Hansen, O. F. Syljuåsen, J. Jensen et al., *Nature Communications*, **13**, 2547 (2022).
4. G.H. Wannier, *Elements of solid state theory*, CUP Archive (1959).
5. W. Shockley, *Phys. Rev. Lett.*, **28**, 349 (1972).
6. F. Bloch, *Z. Phys.*, **52**, 555 (1929).
7. C. Zener, *Proc. R. Soc. A*, **145**, 523 (1934).
8. W.V. Houston, *Phys. Rev.*, **57**, 184 (1940).
9. C. Waschke, H.G. Roskos, R. Schwedler et al., *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3319 (1993).
10. M.B. Dahan, E. Peik, J. Reichel et al., *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 4508 (1996).
11. S. Wilkinson, C. Bharucha, K. Madison et al., *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 4512 (1996).
12. H. R. Zhang and C. P. Sun, *Phys. Rev. A*, **81**, 063427 (2010).
13. Z.A. Geiger, K.M. Fujiwara, K. Singh et al., *Phys. Rev. Lett.*, **120**, 213201 (2018).
14. Z. Pagel, W. Zhong, R.H. Parker et al., *Phys. Rev. A*, **102**, 053312 (2020).
15. L. Masi, T. Petrucciani, G. Ferioli et al., *Phys. Rev. Lett.*, **127**, 020601 (2021).
16. S. Longhi, *Opt. Lett.*, **30**, 786 (2005).
17. S. Bahmani and A.N. Askarpour, *Phys. Lett. A*, **384**, 126596 (2020).
18. G. Monsivais and R. Esquivel-Sirvent, *Journal of Mechanics of Materials and Structures*, **2**, 1585 (2007).
19. G. Monsivais, R. Mendez-Sanchez, A. de Anda et al., *Journal of Mechanics of Materials and Structures*, **2**, 1629 (2007).
20. N. Lanzillotti-Kimura, A. Fainstein, B. Perrin et al., *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 197402 (2010).
21. Y.-K. Liu, H.-W. Wu, P. Hu et al., *Appl. Phys. Express*, **14**, 064501 (2021).
22. A.R. Davoyan, I.V. Shadrivov, A.A. Sukhorukov et al., *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 161105 (2009).
23. V. Kuzmiak, S. Eyderman, and M. Vanwolleghem, *Phys. Rev. B*, **86**, 045403 (2012).
24. B. H. Cheng, Y. C. Lai, and Y. C. Lan, *Plasmonics*, **9**, 137 (2014).
25. V. Kuzmiak, A. A. Maradudin, and E. R. Mendez, *Opt. Lett.*, **39**, 1613 (2014).
26. A. Block, C. Etrich, T. Limboeck et al., *Nature Communications*, **5**, 3843 (2014).
27. H. Wetter, Z. Fedorova, and S. Linden, *Opt. Lett.*, **47**, 3091 (2022).
28. H. Flayac, D. D. Solnyshkov, and G. Malpuech, *Phys. Rev. B*, **83**, 045412 (2011).
29. H. Flayac, D. D. Solnyshkov, and G. Malpuech, *Phys. Rev. B*, **84**, 125314 (2011).
30. J. Beierlein, O.A. Egorov, T.H. Harder et al., *Adv. Opt. Mater.*, **9**, 2100126 (2021).

31. G. Monsivais, M. del Castillo-Mussot, and F. Claro, *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 1433 (1990).
32. C. M. de Sterke, J. E. Sipe, and L. A. Weller-Brophy, *Opt. Lett.*, **16**, 1141 (1991).
33. U. Peschel, T. Pertsch, and F. Lederer, *Opt. Lett.*, **23**, 1701 (1998).
34. A. Kavokin, G. Malpuech, A. Di Carlo et al., *Phys. Rev. B*, **61**, 4413 (2000).
35. G. Malpuech, A. Kavokin, G. Panzarini et al., *Phys. Rev. B*, **63**, 035108 (2001).
36. S. Longhi, *Europhys. Lett.*, **76**, 416 (2006).
37. R. El-Ganainy, K. G. Makris, M. A. Miri et al., *Phys. Rev. A*, **84**, 023842 (2011).
38. G. Lenz, I. Talanina, and C. M. De Sterke, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 963 (1999).
39. U. Peschel, C. Bersch, and G. Onishchukov, *Open Phys.*, **6**, 619 (2008).
40. P. B. Wilkinson, *Phys. Rev. E*, **65**, 056616 (2002).
41. S. Longhi, *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 123601 (2009).
42. N. K. Efremidis, and D. N. Christodoulides, *Opt. Lett.*, **29**, 2485 (2004).
43. C. M. de Sterke, J. N. Bright, P. A. Krug et al., *Phys. Rev. E*, **57**, 2365 (1998).
44. M. Ghulinyan, C. J. Oton, Z. Gaburro et al., *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 127401 (2005).
45. X. Qi, K. G. Makris, R. El-Ganainy et al., *Opt. Lett.*, **39**, 1065 (2014).
46. S. Mukherjee, A. Spracklen, D. Choudhury et al., *New J. Phys.*, **17**, 115002 (2015).
47. T. Pertsch, P. Dannberg, W. Elfle et al., *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 4752 (1999).
48. R. Morandotti, U. Peschel, J. S. Aitchison et al., *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 4756 (1999).
49. R. Sapienza, P. Costantino, D. Wiersma, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 263902 (2003).
50. V. Agarwal, J. A. del Rio, G. Malpuech et al., *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 097401 (2004).
51. S. Longhi, M. Lobino, M. Marangoni et al., *Phys. Rev. B*, **74**, 155116 (2006).
52. B. A. Usievich, V. A. Sychugov, J. K. Nirligareev et al., *Opt. Spectrosc.*, **97**, 790 (2004).
53. N. Chiodo, G. Della Valle, R. Osellame et al., *Opt. Lett.*, **31**, 1651 (2006).
54. A. Regensburger, C. Bersch, M. A. Miri et al., *Nature*, **488**, 167 (2012).
55. Y. L. Xu, W.S. Fegadolli, L. Gan et al., *Nature Comm.*, **7**, 11319 (2016).
56. I.L. Garanovich, S. Longhi, A.A. Sukhorukov et al., *Phys. Rep.*, **518**, 1 (2012).
57. X. Yang, C. Gong, C. Zhang et al., *Laser & Photonics Rev.*, **16**, 2100171 (2022).
58. Z. Chen, G. Dong, G. Barillaro et al., *Progress in Materials Science*, **121**, 100814 (2021).
59. A. E. Zhukov, N. V. Kryzhanovskaya, E. I. Moiseev et al., *Light: Science & Applications*, **10**, 80 (2021).
60. Q. Zhang, Q. Shang, R. Su et al., *Nano Lett.*, **21**, 1903 (2021).
61. M. Sumetsky, *Progress in Quantum Electronics*, **64**, 1 (2019).
62. H. He, H. Li, Y. Cui et al., *Adv. Opt. Mater.*, **7**, 1900077 (2019).
63. Y. Zhao, Y. Chen, Z. S. Hou et al., *Opt. Lett.*, **47**, 617 (2022).
64. K. Koshelev, S. Kruk, E. Melik-Gaykazyan et al., *Science*, **367**, 288 (2020).
65. M. S. Hwang, K. Y. Jeong, J. P. So, et al., *Comm. Phys.*, **5**, 106 (2022).
66. D. Bajoni, P. Senellart, E. Wertz et al., *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 047401 (2008).
67. A. Verbitskiy, A. Yulin, and A. G. Balanov, *Phys. Rev. A*, **107**, 053519 (2023).
68. W. Deering, M. Molina, and G. Tsironis, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 2471 (1993).
69. J. Eilbeck, G. Tsironis, and S. K. Turitsyn, *Phys. Scr.*, **52**, 386 (1995).

- 70.** P.G. Kevrekidis, K.O. Rasmussen and A.R. Bishop, International Journal of Modern Physics B, **15**, 2833 (2001).
- 71.** N.K. Efremidis, S. Sears, D.N. Christodoulides et al., Phys. Rev. E, **66**, 046602 (2002).
- 72.** A.A. Sukhorukov, Yu.S. Kivshar, H.S. Eisenberg et al., IEEE J. Quantum Electron., **39**, 31 (2003).
- 73.** U. Peschel, O. Egorov, and F. Lederer, Opt. Lett., **29**, 1909 (2004).
- 74.** D. Pelinovsky and P. G. Kevrekidis, Physica D, **212**, 1 (2005).
- 75.** A. Yulin, D. V. Skryabin, and P. St. J. Russell, Opt. Express, **13**, 3529 (2005).
- 76.** A.V. Yulin, D.V. Skryabin, and A.G. Vladimirov, Opt. Express, **14**, 12347 (2006).
- 77.** H. Susanto, P. G. Kevrekidis, B. A. Malomed et al., Phys. Rev. E, **75**, 056605 (2007).
- 78.** O.A. Egorov and F. Lederer, Phys. Rev. A, **76**, 053816 (2007).
- 79.** O.A. Egorov, F. Lederer, and Yu.S. Kivshar, Opt. Express, **15**, 4149 (2007).

АТОМИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕКОМБИНАЦИОННОЙ ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА С ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЬФРАМА

Н. Н. Дегтяренко*, К. С. Гришаков**, А. А. Писарев, Ю. М. Гаспарян

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
115409, Москва, Россия

Поступила в редакцию 6 сентября 2023 г.,
после переработки 8 декабря 2023 г.
Принята к публикации 8 декабря 2023 г.

В рамках метода теории функционала плотности проводится анализ процессов рекомбинационной десорбции атомов водорода, расположенных на поверхности и в приповерхностных слоях вольфрама W(100). Предложен механизм роста кластеров адсорбированных атомов водорода на поверхности вольфрама. Проведен расчет энергий активации процессов десорбции для различных конфигураций адсорбированных атомов водорода. Показана зависимость энергии активации рекомбинационной десорбции от локального окружения. Наименьшая энергия активации рекомбинационной десорбции $\varepsilon_{des} \approx 0.9\text{--}1.0$ эВ достигается для пары атомов H, один из которых принадлежит скоплению адсорбированных на поверхности атомов водорода, а другой выходит из подповерхностных слоев W(100).

DOI: 10.31857/S0044451024040023

1. ВВЕДЕНИЕ

Термоядерный синтез считается многообещающим источником энергии на Земле. Важной проблемой термоядерных реакторов является выбор материалов, способных выдерживать аномально высокие потоки водородной плазмы в конкретной области, называемой дивертор. Среди материалов, рассматриваемых для обращенных к плазме элементов (ОПЭ) дивертора, вольфрам был выбран благодаря набору его свойств [1]. Из него, в частности, будут изготовлены ОПЭ в диверторной области строящегося экспериментального реактора ИТЭР [2]. Помимо высоких тепловых потоков, водород (и его изотопы дейтерий и тритий) вызывает серьезные проблемы, связанные с ухудшением структурных свойств и радиационной безопасностью. По этой причине захват ионов водорода в вольфраме и контроль содержания изотопов водорода уже много лет являются предметами интенсивных исследований [3,4]. Вопросы захвата и обратного газовой выделения водорода иг-

рают важную роль и в технологиях хранения водорода [5].

Одно из преимуществ вольфрама — очень низкая растворимость водорода, что должно позволить уменьшить проблемы с накоплением трития. Но при высокой концентрации радиационных дефектов накопление изотопов водорода в вольфраме значительно увеличивается [6]. Низкая растворимость и большое влияние дефектов делает крайне сложным экспериментальное определение даже базовых характеристик взаимодействия водорода с решеткой вольфрама, таких, например, как коэффициент диффузии или энергия связи с точечными дефектами [7]. Поэтому все больше растет интерес к расчетам *ab initio* на основе теории функционала плотности (density functional theory, DFT).

Элементарные процессы на поверхности в силу влияния множества факторов, связанных со структурой поверхности и наличием примесей, сложно поддаются экспериментальному исследованию. Детальные теоретические исследования позволяют выявить основные механизмы происходящих на поверхности процессов и могут быть использованы для интерпретации экспериментальных данных. Для прогнозирования процессов рекомбинационной десорбции водорода с поверхности вольфрама в основном применяется система диффузионно-кинетических балансных уравнений, энергетические

* E-mail: nndegtyarenko@mephi.ru

** E-mail: ksgrishakov@mephi.ru

параметры для которых часто определяются путем расчетов методом DFT [8, 9].

При изучении процессов адсорбции и десорбции водорода на поверхности вольфрама существенным фактором является структура гладкой поверхности. Проведенные исследования в рамках DFT показали, что поверхность W(110) является наиболее стабильной по сравнению с W(100), W(111) и W(211) [10–15]. Поэтому большинство работ по анализу поведения водорода на поверхности выполнено для W(110). Однако конструкционные материалы, как правило, не имеют текстуры и характеризуются разнообразием ориентаций зерен. Поэтому представляет интерес проведение детального анализа процессов адсорбции и десорбции водорода, в том числе и на поверхности W(100).

При температурах порядка комнатной и выше гладкая поверхность W(100) имеет $p(1 \times 1)$ -периодичность [16, 17], а при температурах ниже некоторой критической $T_c \sim 250$ К гладкая поверхность W(100) реконструируется в более энергетически выгодную с $c(2 \times 2)$ -структурой [17]. DFT-расчеты подтверждают данную реконструкцию поверхности [18–22]. Реконструкции в основном подвергается верхний поверхностный слой атомов вольфрама, по мере удаления от которого степень реконструкции снижается [18, 19]. Межслоевое расстояние между верхним поверхностным слоем и первым подповерхностным слоем, рассчитанное в DFT, составляет $1.48 \text{ \AA}$, что хорошо совпадает с экспериментальными результатами [18, 23].

Из эксперимента следует, что водород адсорбируется на W(100) в атомарной форме [24] в положение между двумя атомами вольфрама верхнего поверхностного слоя, которое называется в литературе «мостиком» (bridge) [25]. Эксперимент дает значения энергии адсорбции 0.7 эВ и 0.82 эВ [26–28].

Теоретические исследования в рамках DFT согласуются с результатами эксперимента, давая более детальную картину адсорбции. DFT-расчеты показывают, что для нереконструированной поверхности W(100) наиболее выгодна адсорбция на положение «мостик», энергия адсорбции составляет $E_{ads} \approx -1.16 \text{ эВ}$ (с учетом энергии нулевых колебаний) [3]. При этом адсорбированный атом водорода вызывает некоторую реконструкцию поверхности. У гладкой нереконструированной поверхности расстояние W–W составляет $3.17 \text{ \AA}$, а при адсорбции водорода атомы вольфрама релаксируют к Н, сближаясь до расстояния $2.61 \text{ \AA}$ [3]. В случае реконструированной поверхности W(100) DFT-расчеты показывают, что существуют два различных поло-

жения адсорбированного атома водорода, отвечающие минимуму энергии [3, 22, 29]. Данные положения называются в литературе «короткий мостик» (short bridge) и «длинный мостик» (long bridge) и для гладкой поверхности характеризуются W–W-расстояниями $2.82 \text{ \AA}$ и $3.57 \text{ \AA}$ соответственно [3]. Адсорбция водорода в положение «короткий мостик» более энергетически выгодна (с учетом энергии нулевых колебаний $E_{ads} \approx -0.88 \div -0.91 \text{ эВ}$), по сравнению с адсорбцией в положение «длинный мостик» ($E_{ads} \approx -0.46 \div -0.47 \text{ эВ}$) [3, 22, 29]. Адсорбция водорода в положения «короткий мостик» и «длинный мостик» вызывает некоторую реконструкцию поверхности W(100): расстояние W–W для ближайших к адсорбированному водороду атомов вольфрама уменьшается до $2.64 \text{ \AA}$ для положения «короткий мостик» и до $3.21 \text{ \AA}$ для положения «длинный мостик» [3]. Из расчетов также были получены геометрические параметры, характеризующие адсорбированный атом водорода на поверхности W(100): длина связи W–H $\approx 1.91\text{--}1.94 \text{ \AA}$, угол W–H–W $\approx 87.1\text{--}87.8^\circ$, расстояние между Н и плоскостью, в которой лежит верхний поверхностный слой атомов W, составляет $1.36\text{--}1.38 \text{ \AA}$ [22, 29, 30].

Поскольку адсорбирование атома водорода независимо от наличия или отсутствия реконструкции гладкой поверхности W(100) приводит к изменению межатомных расстояний W–W, то структура поверхности может зависеть от степени покрытия ее водородом. В работе [31] в рамках теоретических расчетов было показано, что для гладкой поверхности W(100) реконструкция исчезает при степени покрытия $\theta \geq 1.5$, а энергия адсорбции водорода на поверхность W(100) уменьшается практически линейно с ростом степени покрытия, достигая минимального значения при степени покрытия $\theta = 2$. Дальнейшее увеличение степени покрытия приводит к увеличению энергии адсорбции. Проведенные в работе [32] экспериментальные исследования также демонстрируют зависимость реконструкции поверхности от температуры и степени покрытия водородом.

Проводились активные исследования диффузии адсорбированного водорода вдоль поверхности W(100). Для реконструированной поверхности DFT-расчеты дают следующие значения энергии активации: $0.35\text{--}0.43 \text{ эВ}$ при переходе между двумя положениями «короткий мостик»; 0.44 эВ при переходе между двумя положениями «длинный мостик»; $0.53\text{--}0.65 \text{ эВ}$ при переходе между «коротким мостиком» и «длинным мостиком» и $0.11\text{--}0.21 \text{ эВ}$ при обратном процессе [3, 29]. Меньшая величина энергетиче-

ческого барьера при переходе между положениями «длинный мостик»–«короткий мостик» обусловлена тем, что положение «длинный мостик» является метастабильным. В «установившемся» состоянии при диффузии адсорбированного атома водорода вдоль поверхности W(100) следует с большей вероятностью ожидать переходов между положениями «короткий мостик». В работе [29] теоретически определен также предэкспоненциальный фактор для диффузии адсорбированного водорода между двумя положениями «короткий мостик», который составил $0.5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$. Аналогичные экспериментальные исследования показали, что для диффузии H на поверхности W(100) при степени покрытия $\theta = 0.08$ и диапазоне температур 220–300 К предэкспоненциальный множитель и энергия активации составляют $1.2 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$ и 0.47 эВ соответственно [33], что достаточно хорошо согласуется с теоретическими расчетами.

Следующий вопрос, который детально исследовался в литературе – миграция атомов водорода из объема вольфрама на поверхность и соответствующий обратный процесс. Основным результатом большинства работ в данном направлении является энергетическая неустойчивость одиночного атома водорода в подповерхностных слоях W(100). Значительно более выгодным энергетически (примерно на 2 эВ) является расположение водорода на поверхности [3, 22, 29, 30, 34]. При этом рассчитанная в DFT энергия активации для процесса миграции атома водорода с поверхностного состояния в объем составляет около 2 эВ [3, 22, 29, 30, 34], такой барьер с конечной вероятностью преодолевается только при температурах порядка 800 К и выше [30]. Обратный процесс перехода атома водорода из объема вольфрама на поверхность W(100) происходит самопроизвольно из первого подповерхностного слоя (барьер активации составляет не более 0.01 эВ), а для перехода между более глубокими подповерхностными слоями характеризуется очень малыми барьерами, 0.1–0.27 эВ [3, 22, 29, 30, 34]. Модельные расчеты в работе [22] показывают, что атомы водорода отталкиваются в подповерхностных слоях, поэтому образование кластеров водорода в подповерхностной области не будет происходить без присутствия каких-либо дефектов структуры вольфрама. Поэтому следует ожидать, что процесс выхода водорода из массива на поверхность будет происходить самопроизвольно при температурах порядка комнатной.

Наряду с адсорбцией водорода на поверхности вольфрама важным является изучение процесса десорбции. Экспериментальные работы показывают,

что при низком покрытии поверхности W(100) водородом энергия активации десорбции составляет около 1.65 эВ [28]. Увеличение степени покрытия поверхности до $\theta = 0.46$ приводит к существенному уменьшению энергии активации десорбции до величины порядка 0.92 эВ [28]. DFT-расчеты качественно подтвердили экспериментальный результат о снижении энергии десорбции с ростом степени покрытия поверхности W(100) [35–37]: энергия активации десорбции при малой степени покрытия составляет 1.5 эВ, а при полном покрытии равна 1.0 эВ [35, 37]. На основе молекулярно-динамических расчетов с трехчастичным потенциалом взаимодействия [8] показано, что при высоких значениях θ существует режим, когда на поверхности вольфрама образуются большие кластеры водорода и возможны резкие увеличения интенсивности десорбции, наблюдающиеся и в эксперименте [38]. В работе [8] отмечается, что десорбция водорода с поверхности вольфрама может не всегда быть процессом второго порядка, и подчеркивается необходимость лучшей оценки межатомного взаимодействия W–H на поверхности W, например, в рамках метода DFT.

Несмотря на детальные исследования процессов адсорбции и десорбции водорода с поверхности вольфрама, ряд вопросов остается открытым. В частности, каково оптимальное значение $d(\text{H}-\text{H})$ для минимизации величины энергии активации рекомбинационной десорбции? Вопрос образования поверхностных кластеров из адсорбированных атомов при наличии явления диссоциативной хемосорбции также неочевиден, поскольку в большинстве работ рассматриваются предельные случаи сплошных однородных покрытий. Процессы рекомбинации и десорбции водорода на поверхности вольфрама в большинстве работ предполагаются как отдельные процессы, но детализация этого процесса отсутствует. Вероятность процесса рекомбинационной десорбции зависит от большого числа интегральных и локальных условий: в частности, от потока междоузельных атомов водорода на поверхность из массива, от локального состояния поверхности и температуры, от локального окружения пары атомов, участвующей в процессе рекомбинационной десорбции, а не от средней степени покрытия.

Целью данной работы является уточнение в рамках теории функционала плотности атомистической картины десорбции водорода с поверхности W(100), а именно, расчет возможности образования и роста кластеров водорода на поверхности, сравнение каналов десорбции, анализ влияния локальности и окружения на барьеры активации рекомбинационной де-

сорбции, учет взаимодействия адсорбированных и диффундирующих из подповерхностных слоев массива атомов водорода.

2. МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Численные расчеты выполнены методом теории функционала плотности с использованием базиса плоских волн в программе Quantum Espresso [39, 40]. Применялся обменно-корреляционный функционал PBEsol, сохраняющий норму псевдопотенциал, энергия обрезания составляла 650 эВ. В обратном пространстве использовалась сетка с расстоянием между точками не превышающем $0.05 \text{ \AA}^{-1}$ по каждой из координат. При моделировании поверхности создавались поверхностные суперъячейки, содержащие 4×4 элементарных ячеек вольфрама. По оси Z задавалось семь атомных слоев, что соответствует 112 атомам W для модели поверхности (в некоторых вариантах задавалось девять атомных слоев и соответственно 144 атома W), которые разделены слоем вакуума размером примерно $15 \text{ \AA}$. При геометрической оптимизации модели поверхности координаты атомов вольфрама трех (или пяти) нижних слоев считались фиксированными. Условия сходимости по энергии $\Delta E \leq 2 \cdot 10^{-5} \text{ эВ/атом}$, условия сходимости по силам $F \leq 0.05 \text{ эВ/\AA}$. После оптимизации ячейки в систему вводились атомы или молекулы водорода и проводилась повторная оптимизация структуры с участием водорода. Поиск оптимальных энергетических барьеров при переходе системы из одной конфигурации в другую осуществлялся методом NEB (nudged elastic band). В данной работе за уровень отсчета энергии принята полная энергия оптимизированной системы E_0 с адсорбированными атомами водорода — состояние с наименьшей энергией. При этом, например, энергии активации рекомбинационной десорбции определяется как $\varepsilon_{des} = E_1 - E_0$, где энергия E_1 — полная энергия оптимизированной системы после выхода продукта десорбции с поверхности системы.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Энергетические особенности поведения водорода вблизи поверхности W(100)

Рассматривается поведение полной энергии системы при различных положениях молекулы и атома водорода вблизи гладкой поверхности W(100) (см. рис. 1). Задавались начальные положения атома водорода и молекулы H_2 , проводилась процедура

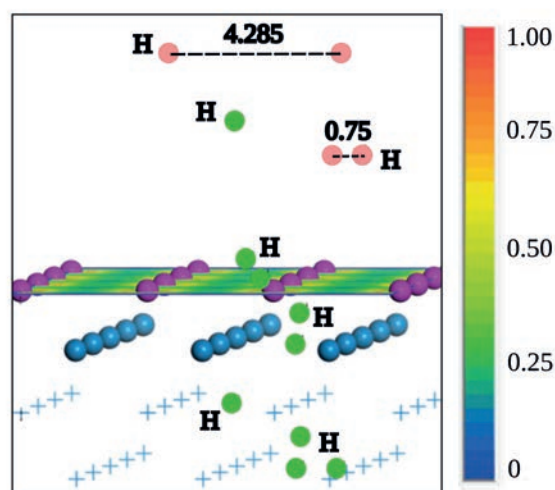


Рис. 1. Различные начальные положениями одного атома H (зеленые шарики) и пар атомов H (розовые шарики) с разным межатомным расстоянием относительно поверхности W(100). Представлена цветовая карта распределения электронной плотности на поверхности в интервале $[0-1]$ электрон/ $\text{\AA}^3$. Атомы W верхнего слоя поверхности здесь и далее изображены фиолетовыми шариками, атомы W второго слоя и более глубоких слоев под поверхностью изображаются синими крестиками (либо синими шариками)

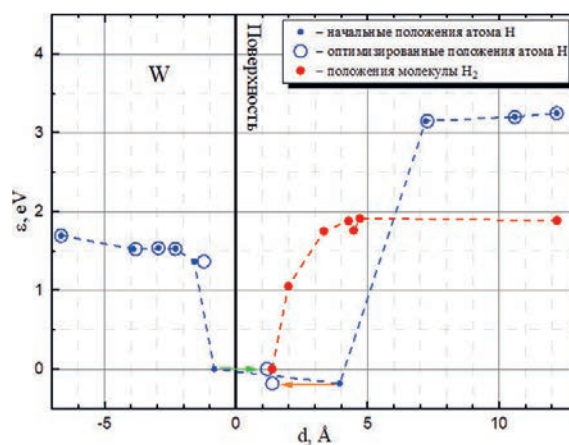


Рис. 2. Зависимость энергии системы от расположения водорода относительно поверхности W(100). На оси абсцисс отложено расстояние до поверхности. Сплошной черной линией отмечен уровень поверхностных атомов W. Зеленая стрелка указывает на переход атома водорода из объема в адсорбированное состояние. Оранжевая стрелка показывает переход из состояния над поверхностью в адсорбированное. За уровень отсчета энергии принята полная энергия оптимизированной конфигурации с адсорбированными на поверхности атомами водорода

геометрической оптимизации, после которой рассчитывалась полная энергия.

На рис. 2 показана зависимость энергии системы от положения атома и молекулы водорода. Начальные положения (не оптимизированные) изображены на рис. 2 точками, а положения, полученные в результате геометрической оптимизации системы, показаны пустыми кружками. Под поверхностью W(100) устойчивыми являются положения в тетрапоре, расположенные глубже второго слоя атомов вольфрама (расстояния от поверхности более $1.5 \text{ \AA}$). Атомы водорода, расположенные между первым и вторым слоем атомов вольфрама (расстояния менее $1 \text{ \AA}$ от поверхности), спонтанно (безактивационно) выходят на поверхность (показано зеленой стрелкой на рис. 2). Отметим, что в массиве W равновесные тетраэдрические положения междоузельного атома H разделены энергетическим барьером $\varepsilon_{dif} \approx 0.1\text{--}0.27 \text{ эВ}$ [3, 22, 29, 30, 34]. Таким образом, без присутствия каких-либо дефектов структуры вольфрама атомам водорода для выхода из глубоких подповерхностных слоев на поверхность необходимо преодолеть достаточно малый энергетический барьер, порядка ε_{dif} .

Атом водорода, первоначально помещенный над поверхностью на расстоянии менее примерно $4 \text{ \AA}$, при геометрической оптимизации переходит в адсорбированное состояние в положение «мостик» с расстоянием до поверхности около $1.3 \text{ \AA}$ (показано оранжевой стрелкой на рис. 2). При этом расстояние между двумя атомами вольфрама, ближайшими к адсорбированному атому водорода, сокращается с $3.16 \text{ \AA}$ примерно до $2.9 \text{ \AA}$. Это положение для уединенного адсорбированного атома является наиболее энергетически выгодным и остается таковым при возрастании степени покрытия вплоть до максимального. Минимальное значение оптимизированного расстояния между двумя атомами водорода составляет $d_{min} \approx 2.3 \text{ \AA}$.

Таким образом, область захвата отдельных атомов водорода в адсорбированное состояние на поверхности W(100) со стороны массива и вакуума имеет размер порядка $5\text{--}6 \text{ \AA}$.

Область же хемосорбции для молекул водорода несколько меньше примерно $3 \text{ \AA}$ и простирается от поверхности металла только в вакуум. Распад молекулы водорода начинается на расстоянии порядка $3 \text{ \AA}$ от поверхности вольфрама. Диссоциация происходит безактивационно. После диссоциации молекулы атомы оказываются над поверхностью в соседних «мостиковых» положениях на расстоянии порядка $1.3 \text{ \AA}$ от поверхности. Теплота хемосорбции

двух атомов составляет порядка $\varepsilon_{hem} \sim 2 \text{ эВ}$.

Абсорбция атомов водорода происходит эндотермически с энергией порядка $1.5\text{--}1.6 \text{ эВ}$ (рис. 2). При перемещении атома водорода в глубь металла энергия системы в равновесных положениях атома постепенно возрастает и уже во втором межплоскостном пространстве становится близкой к значениям, характерным для больших глубин. Подчеркнем, что в расчетах всех конфигураций атомы вольфрама верхних четырех слоев были подвижными и их положение также оптимизировалось.

Проведено сравнение полных энергий двух конфигураций с различным положением адсорбированных атомов при степени покрытия $\theta = 1$ (рис. 3). На всех рисунках далее в статье адсорбированные атомы водорода изображены зелеными шариками. В первой конфигурации атомы водорода располагались в позиции над серединами ребер (положение «мостик»), во второй — над центрами граней («ямочная» позиция). В этих двух конфигурациях расстояние между ближайшими адсорбированными атомами одинаковое и равно $d(\text{H-H}) \approx 3.16 \text{ \AA}$. Выигрыш в энергии для первой конфигурации составил $\Delta\varepsilon \approx -0.32 \text{ эВ}/(\text{атом H})$, что показывает предпочтительность распределения по позициям «мостикового» типа (рис. 3а). Конфигурация «мостикового» типа допускает рост степени покрытия до $\theta = 2$ при появлении атомов H над соседним ребром с $d(\text{H-H}) \approx 2.3 \text{ \AA}$, что важно для рассмотрения плотных кластеров из атомов водорода на поверхности.

Из изложенных результатов и обзора литературы очевидно достаточно сильное взаимодействие адсорбированного атомарного водорода с атомами вольфрама (адсорбат и адсорбент), что проявляется, например, в виде явления химической адсорбции — распаде молекулярного водорода на атомы. Из DFT-расчетов следует, что вблизи поверхности вольфрама происходит изменение электронного состояния не только молекулы, но и адсорбированного атома водорода. Заряд Хиршфельда для выступающего над поверхностью металла адсорбированного атома водорода оказывается отрицательным и равен $Z_H(\text{H}) \sim -0.2$ для уединенного состояния. Кроме того, по крайней мере ближайшие к нему два атома вольфрама сближаются друг с другом, компенсируя частичный переход электронной плотности на атом водорода. При поверхностной диффузии уединенного атома водорода происходит также и перемещение локального изменения электронной плотности ближайших атомов вольфрама.

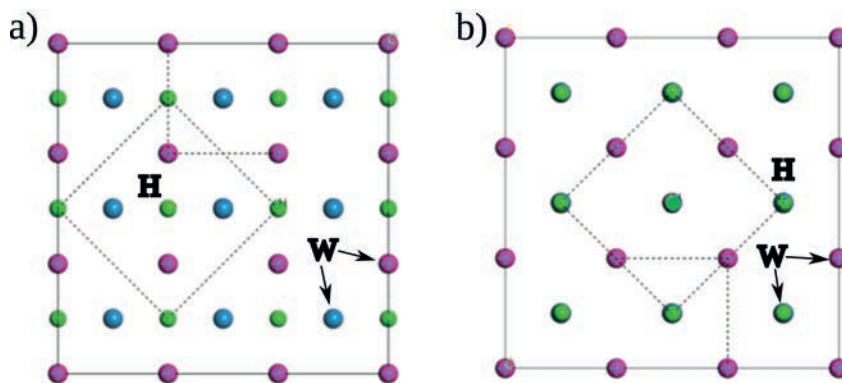


Рис. 3. Распределения адсорбированных атомов водорода на поверхности W(100) при степени покрытия $\theta = 1$. Межатомное расстояние $d(\text{H-H}) \approx 3.16 \text{ \AA}$: *a* — атомы водорода располагаются над серединами ребер верхних граней элементарных ячеек W (положение «мостик»); *b* — атомы водорода располагаются над атомами W второго слоя, закрывая их на представленном виде сверху («ямочная» позиция)

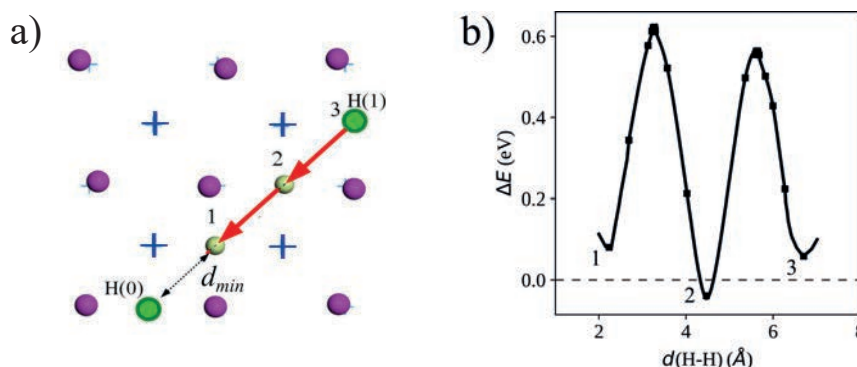


Рис. 4. *a* — Схема последовательного приближения адсорбированного атома H(1) к атому H(0); *b* — изменение энергии системы вдоль траектории сближения (рис. 4*a*)

3.2. Взаимодействие адсорбированных атомов водорода на поверхности W(100)

Рассмотрим процесс сближения двух адсорбированных на гладкой поверхности вольфрама атомов водорода, иллюстрированный на рис. 4*a*. Как отмечалось выше, при этом должно быть взаимодействие не только двух атомов H, но и локальных возмущений, включающих атомы вольфрама. На рис. 4*a* показаны два атома, H(0) и H(1), первый из которых остается в одном и том же положении, а второй занимает последовательно положения 3, 2 и 1. Система в каждой такой конфигурации оптимизируется и далее ищется энергетический барьер между этими состояниями с помощью методики NEB. На рис. 4*b* показана энергия системы, изменяющаяся по мере перемещения одного атома H к другому от расстояния $d(\text{H-H}) \sim 3d_{\min}$ до $d(\text{H-H}) \sim d_{\min}$. Значение

энергии в оптимизированной системе с максимально разнесенными атомами водорода $d(\text{H-H}) \sim 4d_{\min}$ принято за уровень отсчета. Минимумы энергии в положениях 1, 2 и 3 на рис. 4*b* отвечают соответствующим положениям на рис. 4*a*. Величина энергии в этих минимумах отличается незначительно, $\Delta E \approx 0.1 \text{ эВ}$. При этом барьер при переходе от одного минимума к другому составляет примерно 0.5–0.6 эВ, что несколько выше энергии активации поверхностной диффузии уединенного атома H (около 0.22–0.43 эВ [3, 29, 41, 42]). Заряд Хиршфельда в оптимизированных конфигурациях 1, 2, 3 (рис. 4*a*) примерно одинаков. Процесс сближения двух областей локальных возмущений электронной плотности отличается от перемещения уединенного атома H, что и приводит к некоторому увеличению энергетических барьеров по сравнению с энергией активации диффузии уединенного атома.

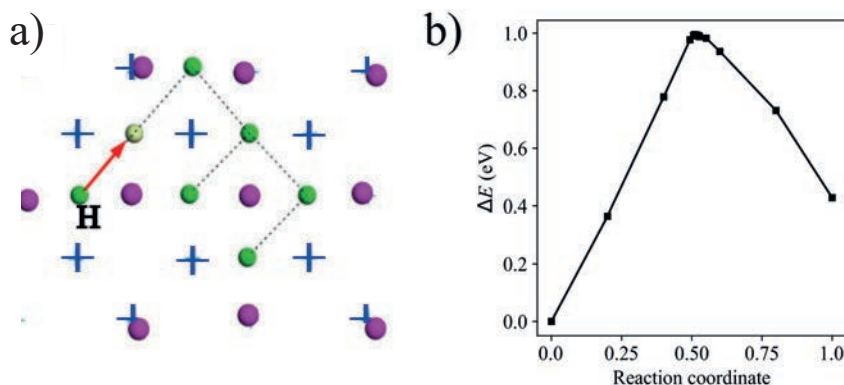


Рис. 5. *a* — Схема приближения отдельного адсорбированного атома водорода к кластеру из 5 атомов H; *b* — изменение энергии системы вдоль траектории сближения (рис. 5а)

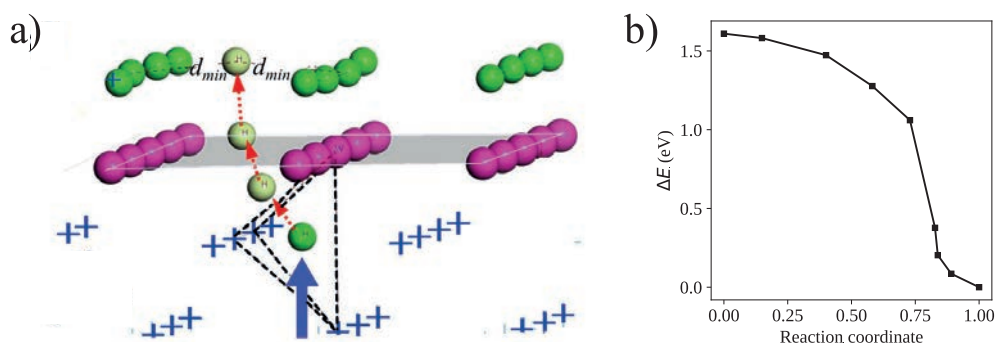


Рис. 6. *a* — Этапы выхода междоузельного атома водорода из приповерхностной тетрапоры в слой адсорбированных атомов со сплошным покрытием $\theta = 1$. Вышедший из массива атом H показан жирной синей стрелкой. Остальные положения этого атома показаны более светлым цветом. Все атомы W изображены крестиками. Поверхность W(100) выделена серым цветом; *b* — изменение энергии системы в процессе перемещений атома H, представленных на рис. 6а, за уровень отсчета принята энергия конфигурации системы, соответствующая выходу атома H в адсорбированный слой

Таким образом, сближение двух атомов H за счет поверхностной диффузии является маловероятным процессом. Вместе с этим маловероятными в этих условиях являются как рекомбинационная десорбция, так и образование гантели из атомов водорода. С ростом температуры вероятность преодоления энергетических барьеров и рекомбинационной десорбции увеличивается.

Рассмотрим возможность роста кластера водорода за счет диффузии к нему вдоль поверхности удаленного атома водорода. Здесь и далее мы используем термин «кластер» для обозначения скопления адсорбированных атомов. Пусть на рассматриваемой поверхности вольфрама находится плотный кластер из 5 атомов H с межатомным расстоянием d_{min} . Возможный механизм образования таких кластеров рассмотрен далее. Рассмотрим переход атома водорода, изначально расположенного на удалении $4.5 \text{ \AA}$ от кластера в его состав, т.е. на рас-

стояние d_{min} от ближайшего атома кластера (см. рис. 5а). Расчет энергетического барьера для такого процесса (см. рис. 5b) дает значение $\varepsilon_1 \approx 1 \text{ эВ}$. Числа, указанные по оси абсцисс на рис 5b (и аналогичных рисунка), условно обозначают последовательное изменение конфигурации системы при переходе из начальной (0) в конечную (1) геометрию вдоль пути, рассчитанного в рамках метода NEB. Барьер для обратного процесса (выход из кластера) составляет $\varepsilon_2 \approx 0.6 \text{ эВ}$. При этом конфигурация с разделенным атомом H и плотным кластером обладает меньшей энергией. Такой характер взаимодействия имеет общее с процессом хемосорбции водорода на поверхности. Атомам водорода после диссоциации предпочтительно разойтись на большее расстояние при наличии свободных мест на поверхности. Таким образом, рост кластеров за счет сближения вдоль поверхности с адсорбированными атомами водорода энергетически невыгоден.

3.3. Взаимодействие атомов водорода, адсорбированных на поверхности W(100), с атомами водорода, «всплывающими» из массива вольфрама

Если рост кластеров за счет диффузии атомов по поверхности энергетически невыгоден, то он, вероятно, возможен за счет диффузии растворенных в объеме атомов к поверхности. Последний вариант интересен для большого количества приложений, например, для анализа десорбции из металла, в который был введен водород либо из газа, либо из плазмы, либо при ионном облучении, либо за счет радиоактивного распада. В этом разделе рассматривается ситуация, когда к поверхности, плотно покрытой водородом, подходит атом из глубины металла.

На рис. 6 показано сплошное покрытие с $\theta = 1$ (полное покрытие соответствует $\theta = 2$) с расположением адсорбированных атомов Н в оптимизированных позициях с межатомным расстоянием $d(\text{Н}-\text{Н}) \approx 3.15 \text{ \AA}$ и междоузельный атом водорода, который в первоначальном состоянии находится в приповерхностном слое вольфрама в тетрапоре. Рассмотрим переход этого атома из-под поверхности в слой адсорбированных атомов водорода с межатомным расстоянием $d_{\min}$. Расчеты показывают, что процесс перехода атома Н из первого приповерхностного слоя на поверхность является безбарьерным. Это означает, что после того, как атомы водорода после диффузии в объеме попали в первый приповерхностный слой, то они уже выходят на поверхность спонтанно с энергией активации $E_s = 0$ (см. рис. 6b). После выхода на поверхность атом занимает энергетически выгодное положение над свободным ребром верхней ячейки W, точно так же как и остальные адсорбированные атомы кластера. В силу этого локальная степень покрытия увеличивается.

Из этих результатов следует, что плотные кластеры с межатомным расстоянием $d_{\min}$, вероятно, могут быть созданы не за счет сближения адсорбированных атомов вдоль поверхности, а в процессе локального «всплытия» междоузельных атомов Н, попавших в результате диффузии в приповерхностный слой вольфрама.

3.4. Рост двумерных кластеров адсорбированных атомов Н на атомно-гладкой поверхности

Можно предположить, что после «всплытия» атома Н из приповерхностных слоев вольфрама под центр малого плотного кластера атомов водорода возможен выход атома в первый слой адсорбированных атомов и рост кластера. Рассмотрим такую ситуацию для случая малого кластера из четырех атомов водорода с межатомным расстоянием $d_{\min}$ (рис. 7a). В таком кластере все его атомы являются периферийными. Оптимизированная конфигурация данного состояния устойчивая, поскольку спектр частот колебаний водородной подсистемы этого состояния не содержит мнимых частот.

На рис. 8 показана последовательность событий после «всплытия» атома водорода не на центре кластера, а при некотором смещении. В этом случае происходит увеличение количества частиц в кластере. Из рис. 8 следует, что выход из-под кластера из четырех атомов происходит не путем транспорта всплывшего атома в латеральном направлении, а путем выталкивания одного из атомов кластера на его периферию, а «всплывающий» атом занимает его место.

Из представленных данных следует, что исходная структура малого кластера (рис. 8a) может быть неустойчивой к протекающему безактивационно процессу «всплытия» атома водорода под этот кластер из массива и приводит к росту кластера и локальной степени покрытия. Расчеты показывают, что энергетический барьер для такой перестройки отсутствует, происходит монотонное падение полной энергии системы.

Таким образом, при появлении атомов водорода под поверхностью малого кластера (с числом атомов по крайней мере менее 6) или вблизи границы большого кластера (например, за счет диффузии из объема металла) может происходить рост этих кластеров.

3.5. Колебания системы адсорбированных атомов водорода

Рассмотрим два атома водорода, адсорбированных на поверхности вольфрама W(100) и расположенных на удалении $d(\text{Н}-\text{Н}) = 6.7 \text{ \AA}$ друг от друга. В этом случае прямое взаимодействие атомов Н практически исключается. Расчеты колебательных спектров такой системы показывают, что в ИК-спектре наибольшей интенсивностью обла-

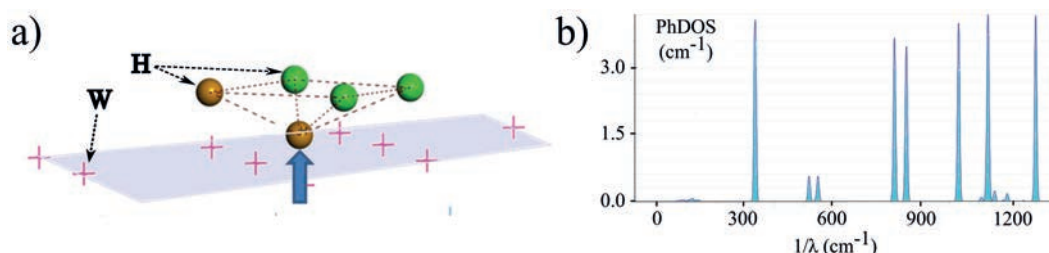


Рис. 7. *a* — Кластер из четырех адсорбированных атомов H и «всплывший» из массива под кластер атом водорода (выделен жирной стрелкой); *b* — парциальный спектр колебаний системы из атомов водорода, представленной на рис. 7*a*. Рекомбинирующая пара атомов H (здесь и на рис. 8) выделена коричневым цветом

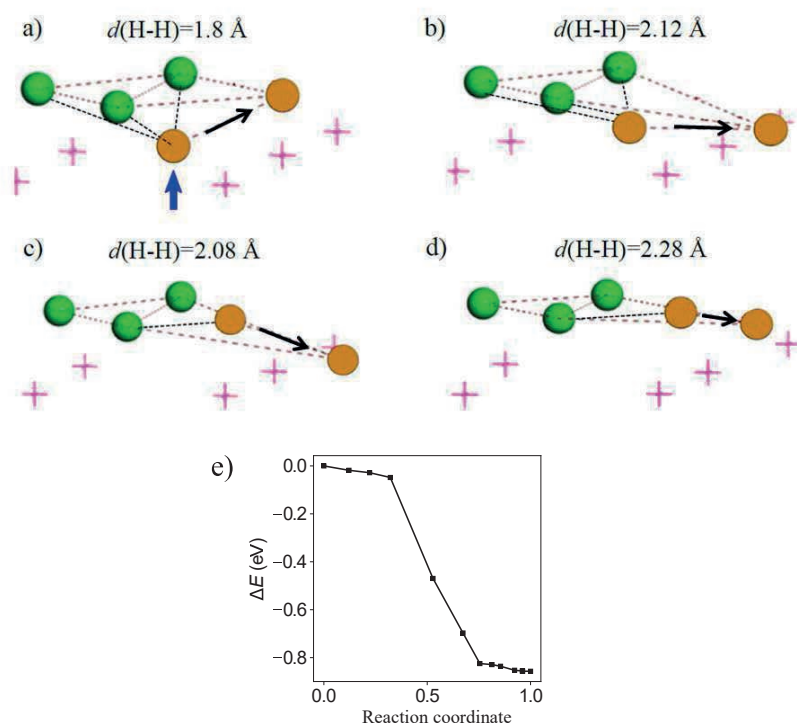


Рис. 8. *a, b, c, d* — Рост малого кластера за счет выхода атома H из массива (на рис. 8*a* показан синей стрелкой). Черной стрелкой показано направление выталкивания одного из атомов кластера на его периферию; *e* — изменение энергии системы в процессе перемещений, представленных на рис. 8*a, b, c, d* (за уровень отсчета принята энергия начальной конфигурации системы, соответствующая рис. 8*a*)

дают несинхронные колебания атомов водорода с частотой 1160 см^{-1} перпендикулярно поверхности. Остальные моды имеют малую интенсивность и, в основном, связаны с колебаниями водорода вдоль поверхности. В целом при малых концентрациях адсорбированных атомов водорода, когда они не объединены в кластеры, их колебания на поверхности имеют моды, характерные для уединенных адсорбированных атомов H.

Исследуем, как сказывается сближение атомов водорода, адсорбированных на поверхности воль-

фрама, на их колебательный спектр. Рассмотрим простую систему с четырьмя адсорбированными атомами водорода, составляющими простейший линейный кластер с межатомным расстоянием d_{min} (рис. 9*a*). В ИК-спектре колебаний такого кластера водорода на поверхности вольфрама (рис. 9*b*) можно выделить 12 «основных» мод в трех областях частот: $\nu \sim 490 \text{ см}^{-1}$, $\sim 1060 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 1260 \text{ см}^{-1}$. Кроме того, атомы водорода участвуют в модах колебаний поверхностных атомов вольфрама при частотах менее примерно 200 см^{-1} . На частотах $\nu \approx 490 \text{ см}^{-1}$

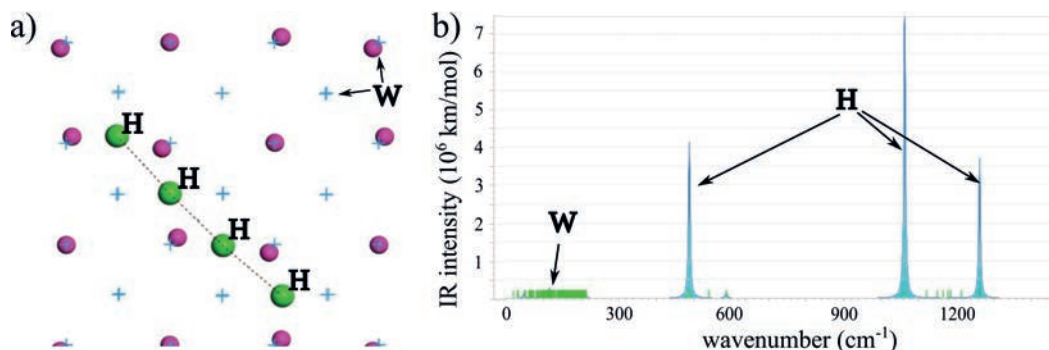


Рис. 9. *a* — Линейный кластер из четырех адсорбированных атомов водорода с межатомным расстоянием около d_{min} , вид сверху, *b* — ИК-спектр линейного кластера из четырех адсорбированных атомов водорода с межатомным расстоянием d_{min} на поверхности W(100), интенсивность спектральных линий некоторых мод близка нулю

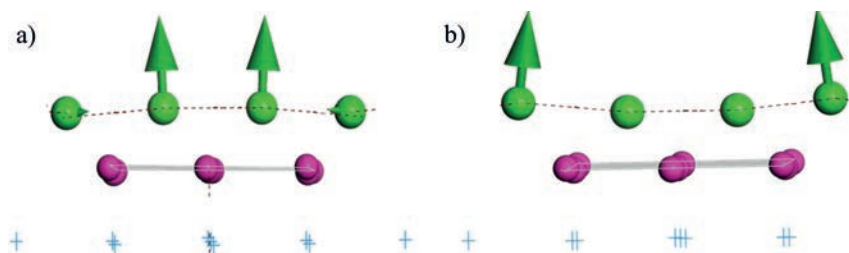


Рис. 10. *a* — Собственные векторы синхронных смещений моды колебаний с частотой $\nu \approx 1063 \text{ см}^{-1}$ двух внутренних атомов линейного кластера, перпендикулярные поверхности, *b* — собственные векторы синхронных смещений моды колебаний с частотой $\nu \approx 1263 \text{ см}^{-1}$ синфазных для двух крайних атомов из линейной цепочки

колебания соответствуют смещениям атомов водорода вдоль поверхности преимущественно в анти-фазе относительно друг друга. Мода с частотой $\nu \approx 1063 \text{ см}^{-1}$ соответствует синхронным колебаниям двух центральных атомов водорода перпендикулярно поверхности, и такие колебания могут привести к синхронному выходу атомов H с поверхности с последующей рекомбинацией (см. рис. 10*a*). ИК-интенсивность данной моды максимальна. Мода с максимальной частотой $\nu \approx 1263 \text{ см}^{-1}$ отвечает синфазным колебаниям для двух крайних атомов из линейной цепочки в направлении, перпендикулярном поверхности (рис. 10*b*).

Проведен также аналогичный расчет для плотного кластера из восьми адсорбированных атомов H с межатомным расстоянием $d(\text{H-H}) = 2.3 \text{ \AA}$, имеющего нелинейную конфигурацию. В целом спектр колебаний для плотного кластера подобен случаю линейного кластера. Основным отличием является увеличение общего числа мод, а также увеличение частоты высокочастотных колебаний до значений около 1300 см^{-1} ($\nu \approx 32 \text{ ГГц}$).

Наличие синфазных колебаний двух ближайших атомов водорода, перпендикулярных поверхности,

вероятно, является необходимым условием, предшествующим десорбции молекулы H_2 из состава кластера с частотой $\nu \approx 32 \text{ ГГц}$. Появление таких мод колебаний обусловлено «тесным» расположением атомов в плотных кластерах с локальным значением степени покрытия $\theta = 2$.

3.6. Десорбция двух уединенных атомов

Рассмотрим два близко расположенных (на расстоянии d_{min}) атома водорода на поверхности W(100). Расчет показывает, что выход этих атомов в вакуум с образованием молекулы H_2 имеет существенно меньшую энергию активации $\varepsilon_{des}(\text{H}_2) \approx 1.85 \text{ эВ}$ по сравнению с энергией активации выхода двух атомов водорода отдельно без образования молекулы $2\varepsilon_{des}(\text{1H}) \approx 6.44 \text{ эВ}$.

Для рекомбинационной десорбции пары атомов водорода на расстояниях больше минимального существенным является траектория сближения атомов. На рис. 11 представлены две возможные последовательности рекомбинации атомов, расположенные над противоположными ребрами ячейки вольфрама на расстоянии $d(\text{H-H}) \approx 3.3 \text{ \AA}$, а на рис. 12

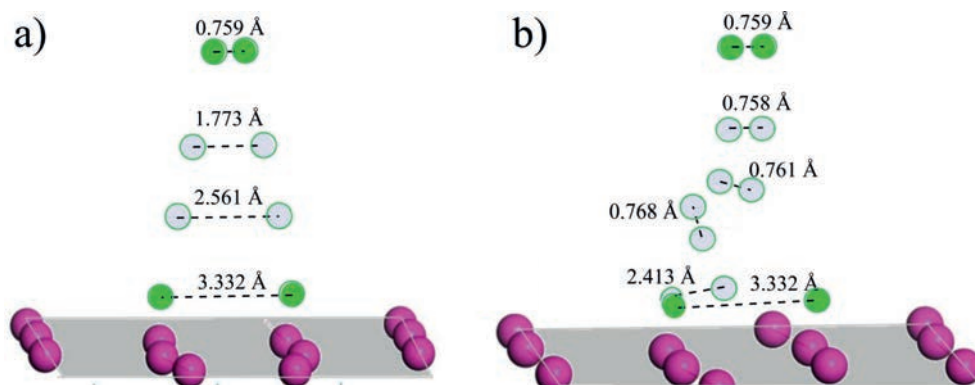


Рис. 11. Траектории двух различных путей десорбции атомов водорода, первоначально расположенных на поверхности вольфрама на расстоянии $d(\text{H-H}) \approx 3.3 \text{ \AA}$

изменение полной энергии системы в этих двух случаях в зависимости от расстояния между атомами.

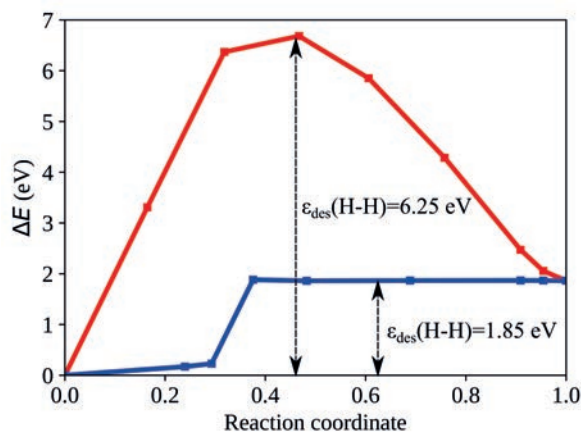


Рис. 12. Изменение полной энергии системы при десорбции атомов водорода по двум различным траекториям. Красная кривая соответствует траектории, изображенной на рис. 11 а, а синяя — траектории, изображенной на рис. 11 б

Для первой траектории (рис. 11а) атомы Н первоначально выходят преимущественно вверх, не изменяя межатомного расстояния, и только потом сближаются. Это самая невыгодная траектория. Полная энергия системы вдоль данной траектории процесса проходит через максимум, соответствующий выходу двух уединенных атомов водорода порядка $2\varepsilon_{des}(1\text{H})$ (рис. 12). В результате последующей рекомбинации энергия системы уменьшается.

Вторая траектория (рис. 11б) является оптимизированной для энергетики выхода атомов Н с поверхности. Атомы первоначально сближаются вдоль поверхности до межатомного расстояния d_{min} , пере-

ходя из положений над противоположными ребрами ячейки вольфрама в положения над ближайшими ребрами одной поверхностной ячейки вольфрама. В случае такой траектории энергия системы монотонно возрастает. Значение энергии активации десорбции в этом случае составляет $\varepsilon_{des}(\text{H}_2) \approx 1.85 \text{ эВ}$. Таким образом, для процесса десорбции пары атомов Н, удаленных друг от друга на расстояния более d_{min} , энергетически выгодно первоначальное сближение их вдоль поверхности на минимальное расстояние d_{min} . Для такой пары адсорбированных атомов Н происходит вертикальный синхронный (коррелированный) выход двух атомов из слоя с высокой электронной плотностью атомов металла.

3.7. Рекомбинационная десорбция из кластеров

Выход водорода из состава кластеров зависит от размеров и конфигурации кластеров. На рис. 13а показан выход двух атомов водорода из состава линейного кластера из четырех атомов с межатомным расстоянием d_{min} . Рассчитанная энергия активации такого процесса составляет $\varepsilon_{des} \approx 1.56 \text{ эВ}$. На рис. 13б показан выход пары атомов Н в вакуум из состава плотного кластера из 12 атомов с межатомным расстоянием около d_{min} и локальной степенью покрытия $\theta = 2$. Рассчитанная энергия активации такого процесса составляет $\varepsilon_{des} \approx 1.31 \text{ эВ}$.

Таким образом, наличие на поверхности адсорбированных атомов водорода, соседних с рекомбинирующей парой атомов Н, уменьшает значение энергии активации десорбции молекул H_2 до значений $\varepsilon_{des} \approx 1.56$ и 1.31 эВ (в отсутствие соседей $\varepsilon_{des}(\text{H}_2) \approx 1.85 \text{ эВ}$). Большая плотность расположения атомов водорода в кластерах на поверхности

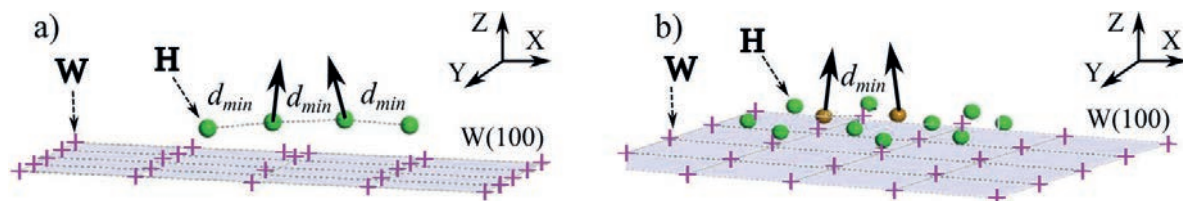


Рис. 13. Десорбция двух атомов Н из кластеров с различным числом атомов Н: а — десорбция из состава линейного кластера из четырех атомов с межатомным расстоянием d_{min} ; б — десорбция из внутренней области плотного кластера из 12 атомов с межатомным расстоянием d_{min} . Все атомы W изображены крестиками

приводит к увеличению их взаимодействия вдоль поверхности и уменьшению энергии активации выхода водорода в вакуум. Этот результат соответствует тому, что рекомбинация становится многостадийным процессом, а не квадратичным.

3.8. Десорбция с участием подповерхностных атомов водорода

В данном разделе рассматривается влияние «всплывающих» из массива вольфрама атомов водорода на процессы рекомбинационной десорбции.

На рис. 14 представлена конфигурация кластера из девяти атомов с межатомным расстоянием $d = 3.15 \text{ \AA}$ (локальная степень покрытия $\theta = 1$). Атомы Н располагаются над параллельными ребрами верхних граней между атомами W. Атом Н, вышедший в пространство между кластером и поверхностными атомами W, безбарьерно переходит в слой адсорбированных атомов водорода кластера в устойчивое положение над свободным перпендикулярным ребром верхней ячейки W (указан вид сбоку и вид сверху). Расстояние между «всплывшим» атомом Н и ближайшим адсорбированным атомом верхнего слоя равно $d(\text{Н-Н}) \approx 1.8\text{--}2.0 \text{ \AA}$. Из этого состояния возможен процесс рекомбинационной десорбции пары атомов (атом Н, вышедший из массива под кластер, и атом кластера). Энергия активации десорбции этой пары составляет $\varepsilon_{des} \approx 1.56 \text{ эВ}$.

На рис. 15 представлена конфигурация плотного кластера из 16 атомов с локальной степенью покрытия $\theta = 2$ (межатомное расстояние около d_{min}) и атома Н, вышедшего из объема вольфрама под этот кластер в пространство между кластером и поверхностными атомами W. В отличие от рис. 14 все состояния над ребрами ячеек W в этом случае заняты. Расчет показывает, что энергия активации десорбции пары, состоящей из внутреннего атома кластера и атома Н, вышедшего из массива W, составляет $\varepsilon_{des} \approx 1.0 \text{ эВ}$.

Следует отметить, что также может быть реализована траектория выхода приповерхностного атома, в которой он вытесняет ближайший атом внутренней области вверх над кластером, а сам занимает место последнего в плоскости кластера. Энергия активации десорбции образовавшейся пары также составляет $\varepsilon_{des} \approx 1.0 \text{ эВ}$.

3.9. Критический размер для десорбции из состава плотного кластера

После «всплытия» атома Н из приповерхностных слоев вольфрама под малый плотный кластер атомов водорода, адсорбированных на поверхности, возможны три процесса: рост числа атомов кластера, образование второго промежуточного слоя атомов водорода и рекомбинационная десорбция. Если размер кластера мал, то более вероятен его рост, в противном случае возможно образование второго слоя и десорбция по механизму, рассмотренному выше. Рассмотрим вопрос о наименьшем размере плотного кластера, при котором еще возможен процесс десорбции.

На рис. 16 представлена начальная оптимизированная конфигурация после «всплытия» атома Н под центральную область плотного кластера из шести адсорбированных атомов с межатомным расстоянием $d(\text{Н-Н}) \approx 2.3 \text{ \AA}$. Центральный атом этого кластера окружен другими атомами со всех сторон. Это минимальная конфигурация с подобным окружением атома Н. Энергия активации рекомбинации и десорбции центрального атома кластера, содержащего шесть атомов водорода, и «всплывшего» под него атома Н из массива равна 0.97 эВ .

Для кластеров, содержащих около шести атомов, возможна рекомбинационная десорбция «всплывшего» атома Н и ближайшего к нему атома внутренней части кластера с минимальным значением энергии $\varepsilon_{des} \approx 0.94 \text{ эВ}$. Относительно устойчивое состояние «всплывшего» из массива атома водорода с возможностью десорбции с участием атомов этого

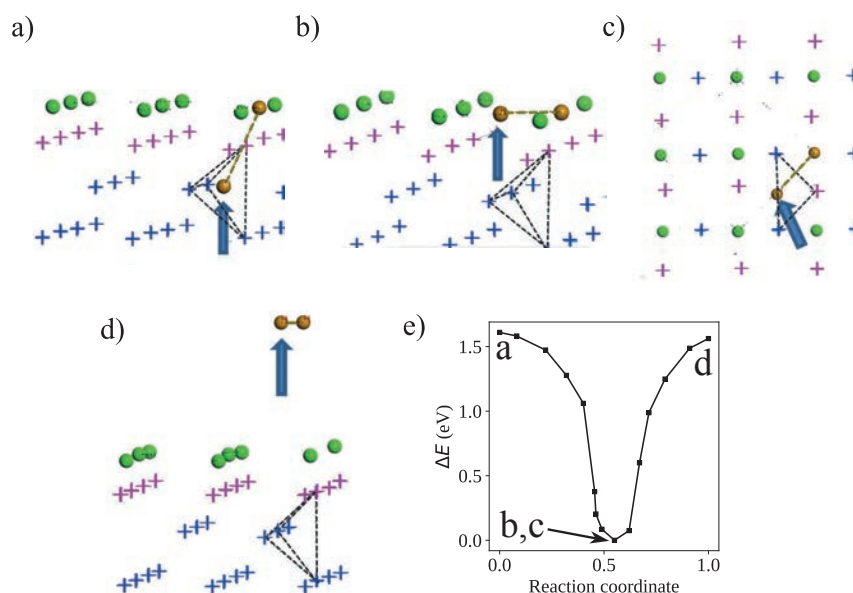


Рис. 14. «Всплытие» и рекомбинационная десорбция атома H, вышедшего из массива W под кластер из девяти атомов H; стрелками и цветом шариков выделена пара атомов H, уходящих с поверхности. Вышедший из массива атом H указан жирной синей стрелкой. Все атомы W изображены крестиками: *a* — приповерхностный междоузельный атом H находится в тетрапоре; *b* и *c* — атом H переходит в слой адсорбированных атомов водорода кластера в устойчивое положение над свободным ребром верхней ячейки W (*b* — вид сбоку, *c* — вид сверху); *d* — возможный процесс десорбции пары атомов в виде молекулы H₂ с участием «всплывшего» атома H и граничного атома кластера; *e* — изменение энергии системы в процессе перемещений, представленных на рис. 14а–d: за уровень отсчета координат и энергии принята конфигурации системы, соответствующая рис. 14b,c

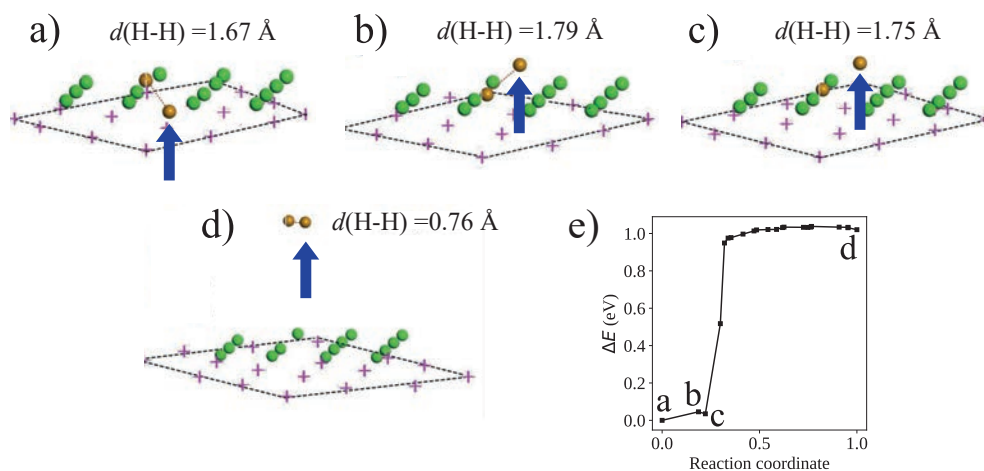


Рис. 15. Рекомбинационная десорбция атома H, вышедшего из массива W под кластер из 16 атомов H с межатомным расстоянием d_{min} (локальная степень покрытия $\theta = 2$); стрелками и цветом шариков выделена пара атомов H, уходящих с поверхности. Вышедший из массива атом H указан жирной синей стрелкой. Все атомы W изображены крестиками: *a* — приповерхностный междоузельный атом H, вышедший из массива W под кластер (локальная степень покрытия $\theta = 2$); *b*, *c*, *d* — некоторые стадии процесса десорбции пары атомов в виде молекулы H₂; *e* — изменение энергии системы в процессе перемещений, представленных на рис. 15а–d: за уровень отсчета принята энергия конфигурации системы, соответствующая рис. 15а

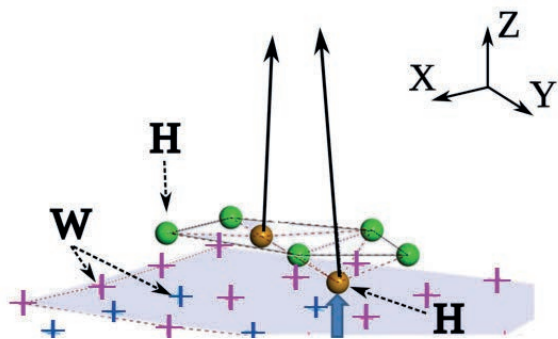


Рис. 16. Оптимизированная конфигурация после «всплытия» атома Н под центральную область наименьшего плотного кластера из шести адсорбированных атомов с межатомным расстоянием $d(\text{H-H}) \approx 2.3 \text{ \AA}$, для которого центральный атом этого кластера окружен другими атомами со всех сторон (плоскость поверхности вольфрама выделена серым цветом). Стрелками и цветом шариков выделена пара атомов Н, уходящих с поверхности. Пришедший из массива атом Н показан жирной синей стрелкой.

слоя возникает под плотными кластерами, содержащими более шести атомов. Кластеры, содержащие порядка шести атомов водорода, можно считать критическими.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе в рамках *ab initio*-моделирования показано следующее.

1. Энергетические барьеры для процессов сближения вдоль поверхности двух уединенных атомов водорода (примерно 0.6 эВ) и отдельного атома и кластера адсорбированных атомов водорода (~ 1.0 эВ) оказываются несколько выше энергии активации поверхностной диффузии одиночных атомов водорода $\varepsilon_{dif} \approx 0.22\text{--}0.43$ эВ [3, 29, 41, 42]. Таким образом, перемещение атомов вдоль поверхности W(100) не является эффективным механизмом роста кластеров адсорбированных атомов водорода.

2. Атомы водорода, которые диффундировали в приповерхностный слой вольфрама из его объема, безактивационно адсорбируются на поверхности с малой степенью покрытия. Это может способствовать росту кластеров на поверхности и рекомбинационной десорбции.

3. «Всплытие» атомов водорода из объема вольфрама под его поверхность может приводить к росту уже существующих на поверхности кластеров, либо к увеличению их локальной плотности в их внутренних зонах. Возможны два механизма роста:

адсорбция атома водорода на границе кластера, если он появляется вблизи нее, и замещение позиции внутри кластера в результате вытеснения одного из атомов на периферию, если атом водорода появляется в середине кластера. Первый процесс возможен для кластеров любого размера, второй процесс показан для кластеров с размерами не более шести атомов. Энергетический барьер распада кластеров составляет около 0.6 эВ, что превышает энергию активации диффузии одиночных адсорбированных атомов.

4. Для процесса рекомбинационной десорбции водорода с поверхности определяющим фактором является межатомное расстояние в рекомбинирующей паре и локальное окружение этой пары атомов, а не среднее значение степени покрытия поверхности адсорбированными атомами Н. Энергия активации десорбции уединенной пары атомов водорода, располагающихся на соседних ближайших узлах равновесия (межатомным расстоянием $d(\text{H-H}) \approx 2.3 \text{ \AA}$), равна $\varepsilon_{des} \approx 1.85$ эВ. При наличии на поверхности соседних атомов водорода, расположенных близко к рекомбинирующей паре, значение энергии активации десорбции молекул H_2 уменьшается до значений менее $\varepsilon_{des} \approx 1.5$ эВ в зависимости от локального окружения.

5. Для атомно-гладкой поверхности W(100) десорбция адсорбированного атома Н из состава плотного кластера первого слоя и атома Н, вышедшего из массива под этот слой, имеет наименьшую энергию активации десорбции $\varepsilon_{des} \approx 0.9\text{--}1.0$ эВ, что обусловлено малым межатомным расстоянием. Полученное значение энергии активации для данного канала рекомбинационной десорбции с атомно-гладкой поверхности W(100) соответствует значениям энергий активации, которые характерны для большинства экспериментов, например, термодесорбции после ионного внедрения, где лимитирующей стадией является выход водорода из ловушек вакансионного типа в массиве вольфрама (порядка 1.0–1.4 эВ) [7, 35, 43–46]. Вероятность остальных каналов рекомбинационной десорбции с атомно-гладкой поверхности W(100) меньше. В дальнейшем мы также рассмотрим влияние дефектов поверхности W(100) на процесс рекомбинационной десорбции.

Результаты расчетов в данной работе приведены без учета вклада нулевых колебаний атомов водорода, оценки такого вклада на основе рассчитанных для некоторых конфигураций спектров колебаний атомов водорода на поверхности дают значения порядка десятых долей эВ/(атом Н), что может

быть важно для процессов диффузии водорода, но слабо влияет на величину барьеров десорбции. Сравнительный анализ на основе термодинамического потенциала Гиббса в рамках данной работы не проводился. Подобные расчеты с учетом конфигурационного взаимодействия являются самостоятельной задачей, требующей отдельного рассмотрения, так как в этом случае необходим анализ всех возможных степеней покрытия множества конфигураций, в том числе неоднородных по пространству с учетом вклада фононов в энтропию для каждой конфигурации. Попытки подобных расчетов были предприняты в работе [47] для однородной степени покрытия адсорбированным водородом и для достаточно малого размера ячейки (2×2 элементарные ячейки), моделирующей поверхность вольфрама, не позволяющей описать возможность возникновения на поверхности плотных кластеров из атомов водорода. В данной работе мы ограничились сравнительным анализом энергетических барьеров ряда вероятных процессов без учета тепловых эффектов.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант № 0723-2020-0043).

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Pintsuk, in: *Comprehensive Nuclear Materials*, ed. by R. J. M. Konings, Elsevier, Vol. 4 (2012), p. 551.
2. R. A. Pitts, X. Bonnin, F. Escourbiac et al., *Nucl. Mater. Energy* **20**, 100696 (2019).
3. D. F. Johnson and E. A. Carter, *J. Mat. Research* **25**, 315 (2010).
4. M. Yajima, Y. Hatano, N. Ohno et al., *Nucl. Mater. Energy* **21**, 100699 (2019).
5. V. N. Fateev, O. K. Alekseyeva, S. V. Korobtsev et al., *Chemical Problems* **16**, 453 (2018).
6. J. Roth and K. Schmid, *Phys. Scr.* **145**, 014031 (2011).
7. X.-S. Kong, S. Wang, X. Wu et al., *Acta Materialia* **84**, 426 (2015).
8. J. Guterl, R. D. Smirnov, S. I. Krashenninnikov et al., *J. Nucl. Mater.* **463**, 263 (2015).
9. V. Kulagin, Y. Gasparyan, and N. Degtyarenko, *Fusion Engineering and Design* **184**, 113287 (2022).
10. M. W. Finnis and J. E. Sinclair, *Phil. Mag. A* **50**, 45 (1984).
11. B. J. Lee, M. I. Baskes, H. Kim et al., *Phys. Rev. B* **64**, 184102 (2001).
12. P. M. Derlet, D. Nguyen-Manh, and S. L. Dudarev, *Phys. Rev. B* **76**, 054107 (2007).
13. M. Mrovec, R. Groger, A. G. Bailey et al., *Phys. Rev. B* **75**, 104119 (2007)..
14. X. C. Li, X. Shu, Y. N. Liu et al., *J. Nucl. Mater.* **408**, 12 (2011)..
15. G. Y. Pan, Y. G. Li, Y. S. Zhang et al., *RSC Adv.* **7**, 25789 (2017).
16. T. E. Felter, R. A. Barker, and P. J. Estrup, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1138 (1977).
17. M. K. Debe and D. A. King, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 708 (1977).
18. M. S. Altman, P. J. Estrup, and I. K. Robinson, *Phys. Rev. B* **38**, 5211 (1988).
19. R. Yu, H. Krakauer, and D. Singh, *Phys. Rev. B* **45**, 8671 (1992).
20. W. Xu and J. B. Adams, *Surf. Sci.* **319**, 45 (1994).
21. H. F. Busnengo and A. E. Martinez, *Phys. Chem. C* **112**, 5579 (2008).
22. L. Sun, Y.-N. Liu, W. Xiao et al., *Materials Today Communications* **17**, 511 (2018).
23. D. A. King and G. Thomas, *Surf. Sci.* **92**, 201 (1980).
24. A. Adnot and J. D. Carette, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 209 (1977).
25. M. R. Barnes and R. F. Willis, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1729 (1978).
26. K. O. E. Henriksson, K. Nordlund, A. Krashenninnikov et al., *Fusion Sci. Technol.* **50**, 43 (2006).
27. C. Becquart and C. Domain, *J. Nucl. Mater.* **386-388**, 109 (2009).
28. P. Alnot, A. Cassuto, and D. A. King, *Surf. Sci.* **215**, 29 (1989).
29. K. Heinola and T. Ahlgren, *Phys. Rev. B* **81**, 073409 (2010).

30. A. Moitra and K. Solanki, *Computational Materials Science* **50**, 2291 (2011).
31. Z. A. Piazza, M. Ajmalghan, Y. Ferro, and R.D. Kolasinski, *Acta Materialia* **145**, 388 (2018).
32. R. A. Barker and P. J. Estrup, *J. Chem. Phys.* **74**, 1442 (1981).
33. L. Cai, M. S. Altman, E. Granato et al., *Phys. Rev. Lett.* **88**, 226105 (2002).
34. G. Pan, Y. Zhang, Y. Li et al., *International Journal of Modern Physics C* **28**, 1750090 (2017).
35. E. Hodille, M. Payet, V. Marascu et al., *Nucl. Fusion* **61**, 086030 (2021).
36. Y. Ferro, E. A. Hodille, J. Denis et al., *Nucl. Fusion* **63**, 036017 (2023).
37. M. Ajmalghan, Z. A. Piazza, E. A. Hodille et al., *Nucl. Fusion* **59**, 106022 (2019).
38. T. W. Hickmott, *J. Chem. Phys.* **32**, 810 (1960).
39. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
40. P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 465901 (2017).
41. N. N. Degtyarenko and A A Pisarev, *Physics Procedia* **71**, 30 (2015).
42. N. N. Degtyarenko and A A Pisarev, *J. Phys.: Conference Series* **748**, 012010 (2018).
43. K. Nordlund, J. Keinonen, *Phys. Rev. B* **82**, 094102 (2010).
44. E. Hodille, X. Bonnin, R. Bisson et al., *J. Nucl. Mater* **467**, 424 (2015).
45. E A Hodille, Y Ferro, N Fernandez et al., *Physica Scripta* **T167**, 014011 (2016).
46. K. Heinola, T. Ahlgren, K. Nordlund et al., *Phys. Rev. B* **82**, 094102 (2010).
47. Z. Piazza, R. Kolasinski, M. Ajmalghan, E. Hodille, Y. Ferro, *J. Phys. Chem. C* **125**, 16086 (2021).

ДИФфуЗНОЕ РЕНТГЕНОВСКОЕ РАССЕЯНИЕ НА ПЛЕНКЕ 1-ДОДЕКАНОЛА НА ГРАНИЦЕ Н-ГЕКСАН–ВОДА

А. М. Тихонов^{a*}, Ю. О. Волков^{b,c**}

^a Институт физических проблем им. П. Л. Капицы Российской академии наук
119334, Москва, Россия

^b Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия

^c Институт физики твердого тела им. Ю. А. Осипьяна Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 27 октября 2023 г.,
после переработки 5 декабря 2023 г.
Принята к публикации 6 декабря 2023 г.

С помощью модельно-независимого подхода по экспериментальным данным диффузного рассеяния с использованием синхротронного излучения с энергией фотонов 15 кэВ проведено сравнение спектральных характеристик функций корреляции высот для чистой межфазной границы н-гексан–вода и при наличии адсорбционной пленки 1-додеканол. Наблюдаемая интенсивность рассеяния в случае чистой границы описывается диффузным рассеянием на структуре с капиллярно-волновым спектром. При наличии адсорбционной пленки наблюдаемая интенсивность рассеяния, согласно проведенному анализу, в основном обусловлена вкладом скользящего малоуглового рассеяния на приповерхностном мицеллярном слое. В этом случае спектр приобретает специфический вид не капиллярно-волновой природы.

DOI: 10.31857/S0044451024040035

1. ВВЕДЕНИЕ

В растворимых адсорбционных пленках длинноцепочечных предельных одноатомных спиртов (1-алканолов), например, на границе предельный углеводород–вода, с повышением температуры наблюдается фазовый переход жидкость–пар, при котором адсорбат практически полностью уходит в объемную фазу углеводородного растворителя. Переход может иметь не только термотропную, но и баротропную или лиотропную природу [1, 2]. Ранее в работе [3] сообщалось, что термотропные переходы в пленках 1-додеканол ($C_{12}OH$) и 1-тетракозанола ($C_{24}OH$) на планарных межфазных границах н-гексан–вода и н-гексадекан–вода соответственно характеризуются относительно низкой величиной энтальпии перехода ΔH с соответствующими значе-

ниями примерно 0.05 Дж/м² и 0.07 Дж/м². В той же работе по экспериментальным данным рефлектометрии пленок с использованием жесткого синхротронного излучения в рамках модельного подхода была предложена структура толщиной в два–три монослоя и, более того, обсуждался переход к полному смачиванию алканольной пленкой поверхности водной субфазы. Недавно в работе [4] с помощью модельно-независимого подхода [5] были уточнены параметры слоев $C_{12}OH$ и $C_{24}OH$. Показано, что в низкотемпературной мезофазе пленка состоит из растворимого монослоя Гиббса 1 (рис. 1), переходного диффузного жидкого слоя 2 толщиной в два–три монослоя (примерно 50 Å) и протяженного (шириной до 200 Å) слоя мицелл 4. Достаточно неожиданно с помощью модельно-независимого подхода к реконструкции профиля электронной концентрации было установлено наличие плоскости наименьшего сближения мицеллярного слоя с межфазной границей, которая располагается на расстоянии порядка 100 Å от границы с н-гексаном или около 25 Å от адсорбционной пленки (обедненный слой 3). При термотропном переходе в высокотемпературную мезо-

* E-mail: tikhonov@kapitza.ras.ru

** E-mail: volkov.y@crys.ras.ru

фазу происходит уменьшение плотности и частичное испарение адсорбционной пленки 1-алканола, что также сопровождается истощением мицеллярного слоя до его полного исчезновения. При этом монослой Гиббса, в отличие от темотропного поведения нерастворимого монослоя Лэнгмюра, частично растворяется в масляной фазе.

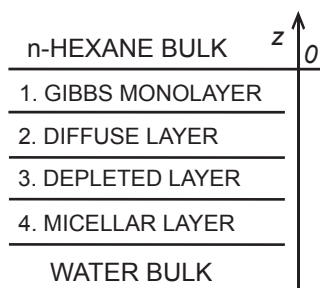


Рис. 1. Строение адсорбционной пленки 1-додеканола по данным безмодельной реконструкции [4]

Здесь мы приводим новые экспериментальные данные по скользящему диффузному рассеянию на границе н-гексан–вода в присутствии адсорбционной пленки $C_{12}OH$, которые, в частности, независимо подтверждают наличие приповерхностного мицеллярного слоя 4, предсказанного безмодельной реконструкцией [4].

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы планарной межфазной границы н-гексан–вода, которая ориентируется силой гравитации, приготавливались и изучались в термостатированной ячейке из нержавеющей стали с рентгенопрозрачными окнами из полиэтиленгликольтерефталата по методике, описанной в [6]. Интерфейс с геометрическими размерами поверхности раздела примерно 75 мм вдоль и 150 мм поперек рентгеновского луча формировался между верхней масляной фазой объемом около 50 мл и водной фазой объемом около 100 мл. Далее двухступенчатый термостат с экспериментальной ячейкой монтировался на оптический стол рентгеновского спектрометра, который оснащен системой активной виброизоляции. Для предотвращения образования газовых пузырьков на межфазной границе образец подвергался «отжигу»: сперва температура жидкостей в ячейке доводилась примерно до 330 К, далее образец приводился в равновесие при заданной температуре не менее 12 часов.

В качестве масляной фазы использовался либо очищенный путем многократной фильтрации в хроматографической колонке предельный углеводород н-гексан C_6H_{14} (Aldrich-Sigma, температура кипения $T_b \approx 342$ К и плотность при $T = 298$ К составляет примерно 0.65 г/см³), либо раствор $C_{12}OH$ в очищенном углеводороде с концентрацией $c \approx 45$ моль/кг [7]. Приобретенный у Aldrich-Sigma предельный одноатомный спирт 1-додеканол ($C_{12}H_{26}O$, чистота $> 99\%$) использовался в эксперименте без дополнительной очистки. Полная длина молекул L_{trans} 1-додеканола определяется длиной углеродной цепи (из расчета примерно 1.27 Å на C–C), размерами метильной $-CH_3$ (примерно 1.5 Å) и гидроксильной $-CH_2OH$ (около 2.4 Å) [8]. Таким образом, $L_{trans} \approx 18$ Å.

В качестве нижней фазы использовалась либо сверхчистая деионизированная вода (Barnstead, NanoPureUV, pH = 7, удельное электрическое сопротивление составляет около 18.2 МОм·см), либо раствор NaCl в ней с концентрацией около 5 моль/л. Температурная зависимость для межфазного натяжения в случае пленки 1-додеканола на границе н-гексан–вода при выбранном значении c опубликована ранее в [3]: по ней установлено значение температуры термотропного перехода в пленке при $T_c \approx 310$ К.

Вставка на рис. 2 иллюстрирует кинематику упругого поверхностного рентгеновского рассеяния на межфазной границе. Ось z ориентирована вдоль нормали к поверхности в направлении, противоположном силе гравитации. В эксперименте в плоскости yz угол скольжения $\alpha \ll 1$, угол рассеяния $\beta \ll 1$, а угол в азимутальной плоскости xy между направлением падающего луча и направлением рассеяния $\phi \approx 0$. В этой системе координат компоненты вектора рассеяния $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{in} - \mathbf{k}_{sc}$ (где $\mathbf{k}_{in}$, $\mathbf{k}_{sc}$ — волновые вектор падающего и рассеянного лучей в направлении точечного детектора) имеют следующий вид: $q_x \approx k_0 \phi$ и $q_y \approx k_0(\alpha^2 - \beta^2)/2$ — в плоскости границы xy ($k_0 = 2\pi/\lambda$), а вдоль нормали $q_z \approx k_0(\alpha + \beta)$.

Информация о нормальной к поверхности и латеральной структуре межфазных границ н-гексан–вода получена по данным измерений коэффициента отражения R как функции q_z при $\alpha = \beta$ и интенсивности диффузного рассеяния I как функции угла β при фиксированном $\alpha = \alpha'$ с использованием монохроматического луча фотонов синхротронного излучения с длиной волны $\lambda = 0.825 \pm 0.002$ Å и интенсивностью порядка 10^{10} ф/с на станции X19C синхротрона NSLS [9]. Ранее с помощью этих мето-

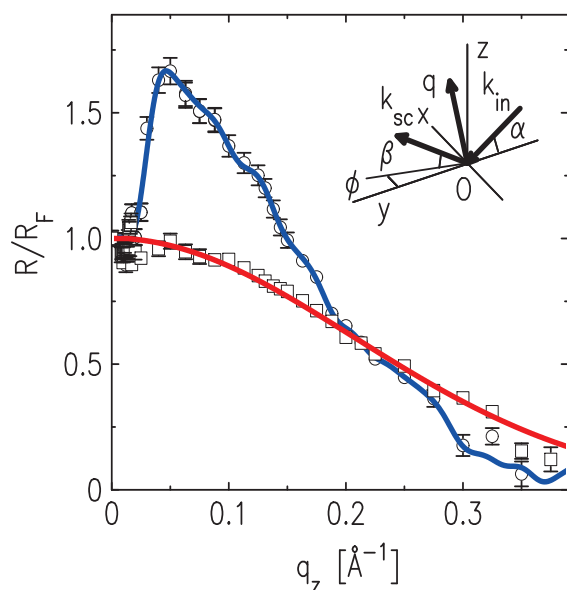


Рис. 2. Зависимость коэффициента отражения, нормированного на функцию Френеля, от чистой границы н-гексан–вода (квадраты, $T \approx 297$ К) и адсорбционной пленки $C_{12}OH$ (кружки, $T \approx 293$ К). Концентрация н-алканол в н-гексане 45 ммоль/кг. Вставка: кинематика рассеяния на плоской межфазной границе

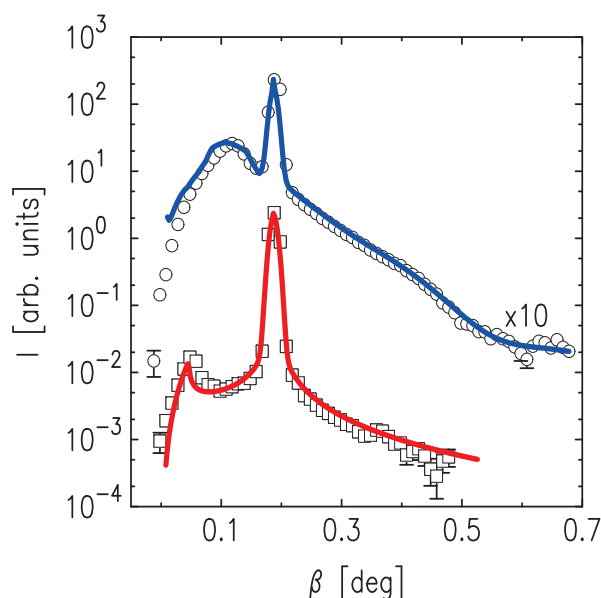


Рис. 3. Зависимость интенсивности рассеяния $I(\beta)$ при угле скольжения $\alpha' \approx 0.19^\circ$ от чистой границы н-гексан–вода (квадраты, $T \approx 297$ К) и при наличии адсорбционной пленки $C_{12}OH$ (кружки, $T \approx 293$ К). Линия синего цвета — расчет по результатам модельно-независимой реконструкции профиля электронной концентрации, красная линия — расчет для капиллярно-волновой структуры

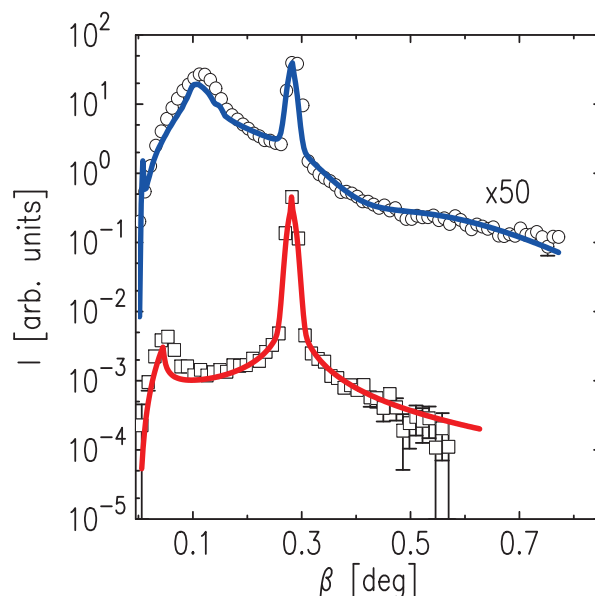


Рис. 4. Зависимость интенсивности рассеяния $I(\beta)$ при угле скольжения $\alpha' \approx 0.29^\circ$ от чистой границы н-гексан–вода (квадраты, $T \approx 297$ К) и при наличии адсорбционной пленки $C_{12}OH$ (кружки, $T \approx 293$ К). Линия синего цвета — расчет по результатам модельно-независимой реконструкции профиля электронной концентрации, красная линия — расчет для капиллярно-волновой структуры

дик были изучены, например, структуры полимерных покрытий плоской поверхности монокристаллического кремния [10], органоглиняных слоев на поверхности воды [11] и фосфолипидных мультислоев на поверхности кремнеземного гидрозоля [12], а также зависимость структуры адсорбционных пленок октадеканамида на границе толуол–вода от уровня pH водной субфазы [13].

На рис. 2 показаны зависимости $R(q_z)$, нормированные на функцию Френеля

$$R_F(q_z) = \frac{(q_z - [q_z^2 - q_c^2]^{1/2})^2}{(q_z + [q_z^2 - q_c^2]^{1/2})^2},$$

для чистой границы н-гексан–вода (квадраты, $T \approx 297$ К) и границы с адсорбционной пленкой $C_{12}OH$ (кружки, $T \approx 293$ К). При $q_z < q_c \approx 2k_0\alpha_c$ падающий луч испытывает полное внешнее отражение $R \approx 1$. Значение угла полного внешнего отражения $\alpha_c = \lambda\sqrt{r_e\Delta\rho/\pi}$ (где $r_e = 2.814 \cdot 10^{-5}$ Å — классический радиус электрона) для границ н-гексан–вода определяется разницей $\Delta\rho = \rho_w - \rho_h$ в объемных электронных концентрациях в углеводородном растворителе $\rho_h \approx 0.23$ е[−]/Å³ и водной субфазе. Для чистой воды $\rho_w \approx 0.333$ е[−]/Å³, а для раствора соли около 0.38 е[−]/Å³. Таким образом, для границы н-гексан–чистая вода с пленкой

$C_{12}OH$ $\alpha_c \approx 7.9 \cdot 10^{-4}$ рад ($q_c \approx 0.012 \text{ \AA}^{-1}$), а для интерфейса н-гексан–раствор NaCl $\alpha_c \approx 10^{-3}$ рад ($q_c \approx 0.015 \text{ \AA}^{-1}$).

Отметим, что в структурном факторе границы н-гексан–вода $R(q_z)/R_F(q_z)$ с адсорбционной пленкой $C_{12}OH$ наблюдается пик при $q'_z \approx 0.05 \text{ \AA}^{-1}$, который соответствует приповерхностной структуре толщиной не менее $2\pi/q'_z \approx 100 \text{ \AA}$. В случае чистой границы н-гексан–раствор NaCl структурный фактор не имеет явных особенностей.

При измерении R и I при малых углах скольжения α накладываются ограничения, связанные с вертикальным размером и расходимостью пучка синхротронного излучения [14]. Уменьшение естественной расходимости пучка примерно с 10^{-4} рад до величины порядка 10^{-5} рад достигалось с помощью двух входных щелей с зазором в диапазоне около 10 мкм на расстоянии приблизительно 600 мм, что позволяет гарантировано облучать в эксперименте только плоский участок межфазной границы, оценочная ширина которого вдоль направления распространения луча составляет около 20 мм. Вертикальное угловое разрешение детектора при измерениях $R(q_z)$ составляет $\Delta\beta \approx 10^{-3}$ рад (щель с вертикальным зазором 0.8 мм на расстоянии приблизительно 680 мм от центра образца). При измерении интенсивности рассеяния $I(\beta)$ вертикальный размер падающего луча у поверхности образца равен примерно 0.05 мм, а угловое разрешение точечного детектора в плоскости падения $\Delta\beta \approx 3 \cdot 10^{-4}$ рад. Во всех экспериментах угловое разрешение в горизонтальной плоскости $\Delta\phi \approx 10^{-2}$ рад. При этих геометрических размерах падающего луча (более 5 мкм в вертикальной плоскости и около 2 мм в горизонтальной) усреднение значений $R(q_z)$ и $I(\beta)$ в эксперименте происходит по области засветки $S \leq 0.3 \text{ см}^2$.

На рис. 3 и 4 представлены зависимости интенсивности поверхностного рассеяния

$$I(\beta) = \frac{I_{sc}(\beta) - I_b(\beta)}{I_0}$$

при $\alpha' \approx 3.3 \cdot 10^{-3}$ рад (примерно 0.19°) и примерно $5 \cdot 10^{-3}$ рад (примерно 0.29°) соответственно от чистой границы н-гексан–вода (квадраты, $T \approx 297 \text{ K}$) и при наличии адсорбционной пленки $C_{12}OH$ (кружки, $T \approx 293 \text{ K}$): I_{sc} — число фотонов зеркально отраженных, диффузно рассеянных поверхностью в области засветки в центре межфазной границы образца и объемом масляной фазы в направлении β . Для независимого определения вклада фотонов, рассеянных в объеме н-гексана $I_b(\beta)$ по пути к границе, экспериментальная ячейка с образцом опу-

калась вдоль оси z примерно на 0.2 мм так, чтобы луч проходил заведомо чуть выше поверхности раздела фаз. При этом величина регистрируемого фона возрастает примерно до $2I_b$, так как длина пути рентгеновского луча в углеводородном растворителе возрастает примерно во столько же раз ($I_b(\beta) \sim 5 \cdot 10^{-4} I_s(\alpha')$). Наконец, I_0 — величина, пропорциональная интенсивности падающего луча, которая контролировалась в эксперименте непосредственно перед вхождением луча в ячейку с помощью второго детектора. На кривых рассеяния самый интенсивный пик соответствует зеркальному отражению $\beta = \alpha'$, а пик в диффузном фоне для чистой границы при $\beta \rightarrow 0$ соответствует углу полного внешнего отражения $\alpha_c \approx 10^{-3}$ рад (примерно 0.05°) [15].

3. ТЕОРИЯ

Отражение $R(q_z)$ и рассеяние $I(\beta)$ от межфазной границы описываются в рамках формализма борновского приближения искаженных волн [16]:

$$\frac{R(q_z)}{R_F(q_z)} = |\Phi(q_z)|^2 \quad (1)$$

и

$$I(q) \propto |\psi(\alpha)\psi(\beta)|^2 |\Phi(q)|^2 \bar{C}(\nu), \quad (2)$$

где $\psi(\theta)$ — амплитуда поля волны с поляризацией излучения в плоскости межфазной границы, Φ — структурный фактор межфазной границы (фурье-образ производной распределения электронной концентрации ρ вдоль оси z , усредненной по площади засветки S):

$$\Phi(q) = \frac{1}{\Delta\rho} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \frac{d\rho(z)}{dz} \right\rangle e^{iqz} dz, \quad (3)$$

а $\bar{C}$ — одномерная функция спектрального распределения корреляций шероховатости рельефа $\zeta(x, y)$ в плоскости границы раздела xOy [17]:

$$\bar{C}(\nu) = \int_S \langle \zeta(0)\zeta(u) \rangle e^{2i\pi u\nu} du, \quad (4)$$

где $\nu = |q_{xy}|/2\pi$ — модуль проекции волнового вектора на плоскость интерфейса (пространственная частота), а u — модуль вектора расстояния от точки O в плоскости интерфейса.

В свою очередь, профиль электронной концентрации для адсорбционной пленки на межфазной

границе (схема на рис. 1) может быть задан параметрической n -слойной моделью на основе функции ошибок $\text{erf}(x)$:

$$\langle \rho(z) \rangle = \sum_{j=1}^n \frac{1}{2} (\rho_j - \rho_{j-1}) \text{erf} \left(\frac{z - z_j}{\sigma \sqrt{2}} \right), \quad (5)$$

с модельным параметром σ , задающим ширину границы раздела между соседними слоями.

Для жидких поверхностей спектр шероховатости $\bar{C}_{cap}$ и межслойная ширина σ традиционно интерпретируются в стандартной теории капиллярных волн [18]:

$$\bar{C}_{cap}(\nu) = \frac{k_B T}{4\pi^2 \gamma(T)} \cdot \frac{1}{\nu^2 + \sqrt{(\rho_V g)/\gamma(T)}}, \quad (6)$$

где ρ_V — объемная плотность фазы, γ — поверхностное натяжение, k_B — постоянная Больцмана. Соответственно, эффективная высота капиллярной шероховатости (капиллярная ширина)

$$\sigma_{cap}^2 = 2\pi \int_{1/L}^{1/\lambda} \bar{C}_{cap}(\nu) d\nu, \quad (7)$$

где L — характерный линейный размер поверхности. В эксперименте рассеяния в жесткой области спектра

$$\sigma_{cap}^2 = \frac{k_B T}{2\pi \gamma(T)} \ln \left(\frac{Q_{max}}{Q_{min}} \right), \quad (8)$$

т.е. наблюдаемая ширина задается коротковолновым пределом в спектре капиллярных волн $Q_{max} = 2\pi/a$ ($a \approx 10 \text{ \AA}$ — по порядку величины межмолекулярное расстояние) и угловым разрешением детектора $Q_{min} = q_z^{max} \Delta\beta/2$ ($q_z^{max} \approx 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ — максимальное значение q_z в эксперименте) [19, 20].

Предполагая, что при наличии адсорбционной пленки (см. рис. 1) шероховатости гиббсовского монослоя и мицеллярного слоя полностью некоррелированы, интенсивность рассеяния можно представить как сумму компонент:

$$I(q) = I_{cap}(q) + \eta I_{mic}(q), \quad (9)$$

где некапиллярное рассеяние на мицеллах $I_{mic}(q)$ описывается аналогично выражению (2), а η — коэффициент объемного заполнения слоя мицеллами. В случае мицелл сферической формы и радиуса r , распределенных в мицеллярном слое толщиной D , структурный фактор слоя можно представить как произведение формфактора единичной

мицеллы [21] на фурье-образ распределения мицелл по глубине:

$$\Phi(q, r) = \frac{\sin(qr) - qr \cos(qr)}{(qr)^3} \int \frac{\rho(z)}{\rho_h} e^{iqz} dz. \quad (10)$$

В свою очередь, для статистической характеристики некапиллярной компоненты шероховатости была использована K -корреляционная модель [22]

$$\bar{C}_{KC}(\nu) = \frac{A}{[1 + B^2 \nu^2]^{(h+1)/2}}, \quad (11)$$

где A — нормировочный фактор в низкочастотном пределе спектра, определяющий эффективное значение σ ; B — критический корреляционный радиус и h — фрактальный параметр.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термодинамику гиббсовской адсорбционной пленки на межфазной границе жидкость–жидкость описывают параметры p — давление, T — температура и c — концентрация спирта в объеме углеводородного растворителя [23–25]. В случае термотропного перехода ($p = 1 \text{ атм}$ и $c = \text{const}$) в адсорбционной пленке 1-алканолов на границе предельный углеводород–вода на температурной зависимости межфазного натяжения $\gamma(T)$ при T_c наблюдается особенность (излом), которую можно связать с изменением энтальпии

$$\Delta H = -T_c \Delta(\partial\gamma/\partial T)_{p,c}.$$

Согласно экспериментальным наблюдениям в слоях фторированных 1-алканолов наблюдаются термотропные фазовые превращения жидкость–пар [26, 27], а в пленках фтор-алканолов происходит переход твердое тело–газ [28]. Аналогичные явления обнаружены также и в адсорбционной пленке, состоящей из смеси алканолов и фтор-алканолов [29].

Величина ΔH практически не зависит от объемной концентрации c . Например, в работе [30] это продемонстрировано для лиотропного перехода на границе n -гексан–вода в пленке 1-эйкозанола ($C_{20}\text{OH}$). На рис. 5 проиллюстрирована зависимость ΔH от отношения m числа атомов углерода в алканоле (метки у точек) к числу атомов углерода в молекуле растворителя: точки и кружки — данные для границы n -гексан–вода, квадраты — для интерфейса n -гексадекан–вода. Достаточно неожиданным является то, что у пленок фторированных 1-алканолов

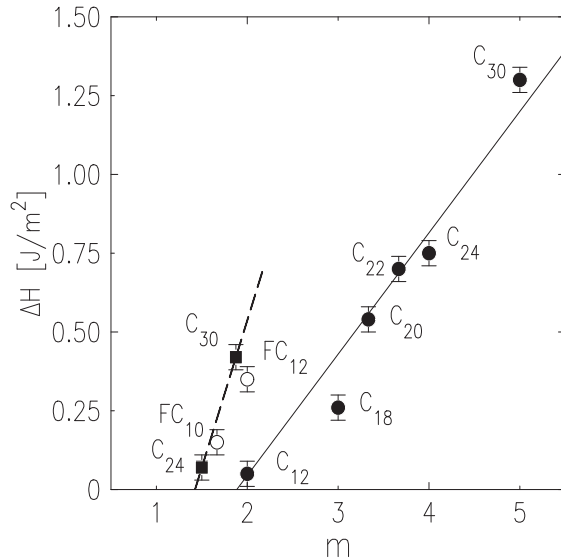


Рис. 5. Изменение энтальпии ΔH при фазовом переходе на межфазной границе предельный углеводород–вода в адсорбционной пленке длинцепочечного спирта как функция отношения числа атомов углерода в алканоле (метки у точек) к числу атомов углерода в молекуле растворителя m . Точки и кружки — данные для границы н-гексан–вода, квадраты — н-гексадекан–вода. Линии проведены для лучшей наглядности представления результатов

FC₁₀ОН и FC₁₂ОН, которые возгоняются при нагревании на границе н-гексан–вода, значения ΔH очень близки к изменению энтальпии нормальных спиртов C₂₄ОН и C₃₀ОН на границе н-гексадекан–вода соответственно. В работе [3] имеется более детальное обсуждение рис. 5.

Отметим, что изменение состояния поверхности при T_c может быть как резким, так и затянутым по температуре переходом с образованием на границе пространственно-неоднородных структур [31]. Например, у пленки фторированного спирта FC₁₀ОН $\Delta H \approx 0.15$ Дж/м² наблюдаемая ширина перехода $\Delta T_c > 10$ К [32], в то время как для пленки C₂₂ОН с относительно большим $\Delta H \approx 0.7$ Дж/м² диапазон $\Delta T_c < 0.01$ К [27]. Процесс дробления и перемешивания низкотемпературной и высокотемпературной фаз, которые имеют разную поляризацию поверхности, вызван дальнедействующим характером падения величины электрического поля E от линейной границы между доменами поверхностных фаз ($E \propto 1/l$, где l — расстояние) и значительно понижает поверхностную энергию [33]. Однако близкодействующие взаимодействия ван-дер-ваальсовой природы, определяющие энергию линейного натяжения доменной границы, ограничивают рост длины одно-

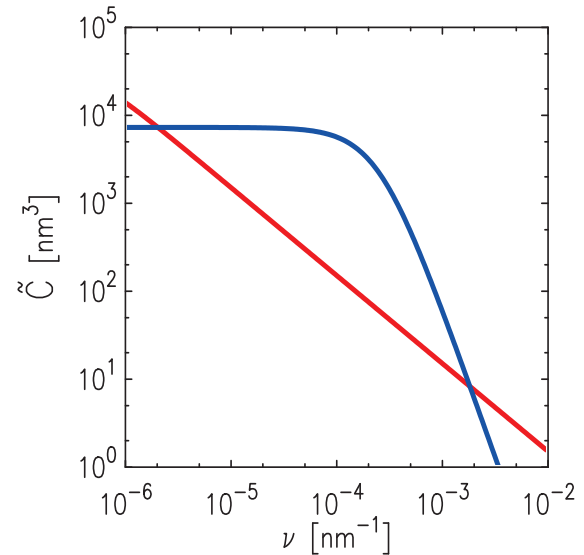


Рис. 6. Компоненты спектров корреляционной функции шероховатости $\tilde{C}(\nu)$ для капиллярно-волновой структуры на межфазной границе (красная линия) и для мицеллярного слоя (синяя линия)

мерных границ. Формально это накладывает запрет на переход первого рода в электрическом двойном слое на интерфейсе жидкость–жидкость [34], вместо которого может реализоваться бесконечная цепочка фазовых переходов (критический кроссовер) [35,36].

Ввиду малости различия в поверхностной энергии низкотемпературной и высокотемпературной фаз пленки C₁₂ОН ($\Delta H \approx 0.05$ Дж/м²) следует ожидать существование достаточно широкой области температур ΔT_c , в которой возникает пространственно-неоднородная структура в адсорбционной пленке. Возможно, по этой причине в высокотемпературной фазе пленки C₁₂ОН не реализуется газовая фаза в чистом виде вплоть до температуры кипения н-гексана при $T \approx 342$ К, а наблюдается монослойная структура с плотностью упаковки углеводородных хвостов $\rho_{C12} \approx 0.7\rho_w$ [4] заметно ниже электронной концентрации в высокомолекулярной алкановой жидкости, $0.8\rho_w$ – $0.9\rho_w$, которая соответствует однородному неупорядоченному монослою [8,27].

В случае чистой межфазной границы н-гексан–раствор NaCl расчетные кривые (красные линии на рис. 2, 3 и 4) как для коэффициента отражения [16]

$$\frac{R(q_z)}{R_F(q_z)} = e^{-q_z q_z^t \sigma_{cap}^2}, \quad (12)$$

где

$$q_z^t \approx k_0 \left(\sqrt{\alpha^2 - \alpha_c^2} + \sqrt{\beta^2 - \alpha_c^2} \right),$$

так и кривой рассеяния $I_{cap}(\beta)$ демонстрируют хорошее согласие между капиллярно-волновой моделью с одним подгоночным параметром σ_{cap} и экспериментом. Соответствующий модельный спектр $\bar{C}_{cap}$ при $\sigma_{cap} \approx 4 \text{ \AA}$ показан красной линией на рис. 6. Значение подгоночного параметра примерно совпадает с величиной капиллярной ширины $(3.5 \pm 0.2) \text{ \AA}$, установленной по данным рефлектометрии границы н-гексан–вода [28]. Отметим, что σ_{cap} более чем в два раза меньше ширины переходного слоя (около $10 \text{ \AA}$) на поверхности концентрированного водного раствора хлоридов металлов, о котором сообщалось в работе [37].

В случае адсорбционной пленки 1-додеканола в экспериментальных кривых диффузного рассеяния, помимо капиллярной компоненты, имеется доминирующее рассеяние от мицеллярного слоя. Расчетные кривые $I(\beta)$ от адсорбционной пленки показаны синими линиями на рис. 3 и 4; модельный спектр некапиллярной компоненты $\bar{C}_{KC}(\nu)$ представлен синей линией на рис. 6. Синяя линия на рис. 2 соответствует структурному фактору пленки, установленному в ходе безмодельной реконструкции. Оценочный коэффициент заполнения мицеллярного слоя составил $\eta = 0.11$, $B = 4.1 \text{ мкм}$, $h = 3.6$ при радиусе мицеллы $r \sim 18 \text{ \AA}$ (что согласуется с оценкой интегральной плотности мицеллярного слоя по уточненным данным в [4]). Отметим, для частично заполненного слоя ($\eta < 1$) критический радиус B соответствует характерному линейному размеру рассеивающих кластеров мицелл в плоскости границы раздела; однако отсутствие дифракционных пиков на кривых рассеяния в области $\beta > \alpha'$ свидетельствует об их неупорядоченном распределении в слое. При этом в области шероховатости, соответствующей экспериментальному интервалу углов рассеяния ($\nu = 10^{-6} \dots 10^{-3} \text{ нм}^{-1}$), преобладает вклад некапиллярной компоненты, в то время как в области высоких частот ($\nu > 10^{-3} \text{ нм}^{-1}$, $\beta > 0.7^\circ$) рассеяние определяется капиллярными волнами непосредственно на интерфейсе. Оценка величины шероховатости для мицеллярного слоя в соответствии с (7) дает $\sigma \approx 19 \text{ \AA}$ (параметр $A \approx 7.3 \cdot 10^3 \text{ нм}^3$). Более точное определение структуры мицеллярного слоя требует измерения двумерных карт диффузного рассеяния.

Итак, наблюдаемая интенсивность рассеяния $I(\beta)$ в случае чистой межфазной границы описывается незеркальным рассеянием на структуре с капиллярно-волновым спектром шероховатости. При наличии адсорбционной пленки наблюдаемая интенсивность рассеяния, согласно проведенному

анализу, обусловлена вкладом скользящего малоуглового рассеяния на приповерхностном мицеллярном слое. О наличии такого слоя в структуре интерфейса ранее сообщалось по результатам безмодельной реконструкции профиля электронной концентрации по данным рефлектометрии межфазной границы [4]. Расчетный спектр шероховатости мицеллярного слоя также указывает на пространственную неоднородность распределения мицелл (кластеризацию) в плоскости интерфейса. Таким образом, в присутствии адсорбционной пленки и мицелл 1-додеканола спектр корреляционной функции высот на межфазной границе имеет фундаментально не капиллярно-волновую природу.

Финансирование. Работа проведена в рамках выполнения Государственных заданий ИФП РАН и НИЦ «Курчатовский институт». Теоретическая часть работы (разд. 3 и 4) выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-12-00200).

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Lin, J. L. Ferpo, P. Mansaura, and J. F. Baret, J. Chem. Phys. **71**, 2202 (1979).
2. Y. Hayami, A. Uemura, M. Ikeda, M. Aratono, and K. Motomura, J. Colloid Interface Sci. **172**, 142 (1995).
3. A. M. Tikhonov and M. L. Schlossman, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 375101 (2007).
4. A. M. Tikhonov and Yu. O. Volkov, Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед, в печати (2024).
5. I. V. Kozhevnikov, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **498**, 482 (2003).
6. А. М. Тихонов, В. Е. Асадчиков, Ю. О. Волков, А. Д. Нуждин, Б. С. Рошин, ПТЭ No. 1, 146 (2021).
7. A. Goebel and K. Lunkenheimer, Langmuir **13**, 369 (1997).
8. D. M. Small, *The Physical Chemistry of Lipids*, Plenum Press, New York (1986).
9. M. L. Schlossman, D. Synal, Y. Guan, M. Meron, G. Shea-McCarthy, Z. Huang, A. Acero, S. M. Williams, S. A. Rice, and P. J. Viccaro, Rev. Sci. Instrum. **68**, 4372 (1997).
10. L. Hanley, Y. Choi, E. R. Fuoco, F. A. Akin, M. B. J. Wijesundara, M. Li, A. M. Tikhonov, and

- M. L. Schlossman, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **203**, 116 (2003).
11. J. Koo, S. Park, S. Satija, A. M. Tikhonov, J. C. Sokolov, M. H. Rafailovich, and T. Koga, J. Colloid and Interface Science **318**, 103 (2008).
 12. А. М. Тихонов, Письма в ЖЭТФ **92**, 394 (2010).
 13. А. М. Тихонов, Ю. О. Волков, ЖЭТФ **156**, 440 (2019).
 14. А. М. Тихонов, Письма в ЖЭТФ **105**, 737 (2017).
 15. Y. Yoneda, Phys. Rev. **131**, 2010 (1963).
 16. S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, and H. B. Stanley, Phys. Rev. B **38**, 2297 (1988).
 17. D. J. Whitehouse, *Surfaces and their Measurements*, Hermes Penton, London (2002).
 18. F. P. Buff, R. A. Lovett, and F. H. Stillinger, Phys. Rev. Lett. **15**, 621 (1965).
 19. A. Braslau, M. Deutsch, P. S. Pershan, A. H. Weiss, and J. Als-Nielsen, J. Bohr, Phys. Rev. Lett. **54**, 114 (1985).
 20. D. K. Schwartz, M. L. Schlossman, E. H. Kawamoto, G. J. Kellogg, P. S. Pershan, and B. M. Ocko, Phys. Rev. A **41**, 5687 (1990).
 21. J. S. Pedersen, Adv. Colloid and Interface Sci. **70**, 171 (1997).
 22. E. L. Church and P. Z. Takasz, Proc. SPIE **1530**, 71 (1991).
 23. J. W. Gibbs, *Collected Works*, Vol. 1, Dover, New York (1961), p. 219.
 24. J. J. Jasper and B. L. Houseman, J. Phys. Chem. **67**, 1548 (1963).
 25. K. Motomura, J. Colloid Interface Sci. **64**, 348 (1978).
 26. N. Matubayasi, K. Motomura, M. Aratono, and R. Matuura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **51**, 2800 (1978).
 27. A. M. Tikhonov, S. V. Pingali, and M. L. Schlossman, J. Chem. Phys. **120**, 11822 (2004).
 28. M. L. Schlossman, M. Li, D. M. Mitrinovic, and A. M. Tikhonov, High Performance Polymers **12**, 551 (2000).
 29. P. S. Venkatesh, T. Takiue, G. Guangming, A. M. Tikhonov, N. Ikeda, M. Aratono, and M. L. Schlossman, J. Dispersion Science and Technology **27**, 715 (2006).
 30. T. Takiue, T. Matsuo, N. Ikeda, K. Motomura, and M. Aratono, J. Phys. Chem. B **102**, 4906 (1998).
 31. S. Uredat and G. Findenegg, Langmuir **15**, 1108 (1999).
 32. A. M. Tikhonov, M. Li, and M. L. Schlossman, J. Phys. Chem. B **105**, 8065 (2001).
 33. В. И. Марченко, Письма в ЖЭТФ **33**, 381 (1981).
 34. В. И. Марченко, ЖЭТФ **81**, 1142 (1981).
 35. В. И. Марченко, ЖЭТФ **90**, 2241 (1986).
 36. А. М. Тихонов, ЖЭТФ **137**, 1209 (2010).
 37. E. Sloutskin, J. Baumert, B. M. Ocko, I. Kuzmenko, A. Checco, L. Tamam, E. Ofer, T. Gog, and M. Deutsch, J. Chem. Phys. **126**, 054704 (2007).

ОСОБЕННОСТИ ИЗЛУЧЕНИЯ СМЕСИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЗОВ

Д. А. Жилиев*, Б. М. Смирнов**

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

Поступила в редакцию 28 ноября 2023 г.,
после переработки 28 ноября 2023 г.
Принята к публикации 18 декабря 2023 г.

Рассмотрен характер теплового излучения из слоя плотного газа, находящегося в локальном термодинамическом равновесии с излучением. Спектр излучения слоя газа, содержащего смесь молекулярных газов и микрочастиц, состоит из большого числа (сотен и тысяч) пиков, которые поднимаются над пьедесталом, отвечающим излучению микрочастиц. Исследуется изменение парциальных потоков излучения при изменении концентрации одной из активных компонент. Большое значение для проводимого анализа и расчетов имеет информация по излучательным параметрам молекул, которая содержится в банке данных HITRAN. Показано, что модель однородной атмосферы с усреднением по спектру для одной или всех компонент ненадежна при анализе изменения потока излучения в результате изменения концентрации одной из излучающих компонент. Эта модель удобна только для оценки интегральных параметров излучения газа. Модель плотного облака использует предположение, что излучение в разные стороны слоя определяются разными пространственными областями, не влияющими друг на друга, а также предполагает резкую границу для излучения дисперсной фазы. Эта модель работает тем лучше, чем больше оптическая толщина слоя относительно молекулярных компонент. Точность и возможности модели плотного облака демонстрируются расчетами потоков излучения, создаваемых стандартной атмосферой в области полос поглощения молекул углекислого газа. Показана принципиальная разница между изменением потока излучения из оптически плотного слоя газа с меняющейся температурой при изменении концентрации активной компоненты для однокомпонентной и многокомпонентной систем. В однокомпонентном газе изменение парциального потока излучения в результате изменения концентрации излучающей компоненты пропорционально градиенту температуры, тогда как в многокомпонентном газе изменение парциального потока излучения данной компоненты почти компенсируется обратным изменением за счет поглощения другими компонентами. Показана ошибка в пять раз в климатических моделях для изменения глобальной температуры в результате изменения концентрации атмосферного углекислого газа, поскольку в этих моделях пренебрегается поглощением излучения дополнительного углекислого газа молекулами воды и облаками. В дополнение к этому, представленные алгоритмы могут стать основой для создания усилителей излучения в области лазерных переходов для углекислого газа с длинами волн вблизи 9.5 и 10.6 мкм. Эти усилители подходят для мониторинга очагов горения на поверхности Земли со спутников, а также двигателей и энергетических установок, использующих сжигание горючих веществ. Чувствительность этих лазерных усилителей на порядки величины превышает чувствительность современных тепловизоров, а указанные для усиления спектральные линии лазерных переходов попадают в окно прозрачности атмосферы.

DOI: 10.31857/S0044451024040047

1. ВВЕДЕНИЕ

Излучение плотного газа, находящегося над горячей поверхностью, проявляется в разных реальных ситуациях, где это излучение определяет энергетический баланс поверхности и находящегося над ней газа. Наиболее важным примером такого типа является излучение атмосферы Земли, которое известно как парниковый эффект атмосферы. Роль

* E-mail: zhiliay@gmail.com

** E-mail: bmsmirnov@gmail.com

парникового эффекта Земли нетрудно определить, исходя из энергетического баланса Земли. Действительно, средний поток солнечного излучения, проникающего в атмосферу, составляет 340 Вт/м^2 , и примерно половина этого потока поглощается поверхностью Земли. Если считать, что поверхность Земли излучает как абсолютно черное тело и атмосфера отсутствует, то температура ее поверхности согласно закону Стефана–Больцмана равна 234 К . В реальности глобальная температура, т. е. средняя температура поверхности Земли, составляет 288 К [1].

Подобным образом излучение других планет является другим примером излучения плотного газа, когда поддерживается локальное термодинамическое равновесие между полем излучением и газом, составляющим атмосферу планеты. К этому кругу задач следует отнести также пожар на больших площадях, в частности, горение лесов. В этих случаях над горячей поверхностью образуется неоднородный по температуре воздух, содержащий продукты горения. Излучение этого воздуха, поглощаемое горячей поверхностью, определяет температуру поверхности, что, в свою очередь, влияет на скорость горения.

В рассмотренных случаях излучение газового слоя, в состав которого входят молекулярные газы, относится к инфракрасному спектру и соответственно создается молекулами газа. Поэтому спектр излучения газового слоя определяется колебательно-вращательными и вращательными излучательными переходами между состояниями молекул и состоит из большого числа пиков, т. е. спектральных линий, уширенных в результате взаимодействия излучающих молекул с молекулами воздуха. Отметим принципиальную роль банка данных HITRAN в анализе рассматриваемых проблем, поскольку этот банк предоставляет обширную информацию по параметрам излучательных переходов в молекулах [2–4]. В частности, в компьютерную программу, используемую для проведенного далее анализа, включены параметры порядка десяти тысяч излучательных переходов в молекулах, взятых из банка данных HITRAN.

Характер излучения газового слоя определяет способ его анализа, использующий метод «линия за линией» [5, 6], согласно которому анализ проводится для каждой частоты отдельно. Тем не менее сама задача эмиссии плоского слоя газа является громоздкой [7–10], поскольку включает спектр излучения газа, а также пространственные распределения температуры и плотности излучающих компонент.

Для упрощения используются определенные модели, позволяющие сделать рассматриваемую проблему прозрачной.

В данной статье мы основываемся на двух моделях, сравнение и объединение которых позволяет понять их точность при описании излучения атмосферы. В первой из них, модели однородной атмосферы [11], проводится усреднение по спектру излучающих компонент слоя или некоторых из них. Другая модель, модель плотного облака, относится к реальной атмосфере [12]. В ней предполагается, что на некотором расстоянии от границы слоя сосредоточены плотные облака, ограничивающие область эмиссии молекулярных компонент. Сравнение результатов этих моделей позволяет оценить точность, с которой можно вычислить как потоки излучения, создаваемого разными парниковыми компонентами, так и изменение потока излучения при изменении концентрации одной из парниковых компонент.

Для демонстрации конкретных выводов будем ориентироваться на воздух стандартной атмосферы как излучающий газ, который является многокомпонентной системой и включает в себя три основных парниковых компоненты — молекулы воды и углекислого газа, а также облака, состоящие из микрокапель или микрочастиц воды. В силу пиковой структуры спектра излучения используются численные компьютерные методы для расчета потоков излучения из слоя воздуха. В основу расчетов заложены плотности молекулярных компонент и их пространственные распределения в соответствии с моделью стандартной атмосферы [1], а граница облаков следует из данных, определяющих энергетический баланс Земли [12].

Далее, для конкретных расчетов излучения атмосферы мы используем компьютерную программу [13], разработанную одним из авторов (Д.А.Ж.). Она использует параметры около 15 000 излучательных переходов в атмосферных молекулах, взятых из банка данных HITRAN. В нее закладывается определенное пространственное распределение плотности парниковых компонент, а также пространственное распределение температуры. Наряду с основными парниковыми компонентами (молекулы воды и углекислого газа, а также облака) в ней учитывается участие следовых компонент N_2O , CH_4 , O_3 в формировании излучения слоя. Эта компьютерная программа была отработана на модели стандартной атмосферы [1], которая далее будет также использована.

2. МОДЕЛЬ ПЛОТНОГО ОБЛАКА ДЛЯ ИЗЛУЧЕНИЯ СЛОЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ГАЗА

Анализ эмиссии атмосферы показывает, что определение потока излучения из слоя оптически активного молекулярного газа является громоздкой задачей, поскольку требуется начальная информация как о спектральных характеристиках излучающего газа, так и о пространственном распределении излучающих компонент. Модель «линия за линией» [5, 6], в рамках которой все излучательные параметры относятся к определенной частоте фотонов ω , учитывает спектр излучения слоя газа, который объединяется с определенным пространственным распределением излучающих компонент.

В силу сложности данной проблемы, анализ которой требует использования ряда параметров, будем ориентироваться на атмосферу Земли как на один из объектов, относящихся к этой проблеме. Атмосфера Земли содержит три основные парниковые компоненты, т. е. компоненты, определяющие эмиссию атмосферу. Этими компонентами являются молекулы воды, молекулы углекислого газа и микрокапли воды, которые составляют облака. Указанные парниковые компоненты ответственны за излучение атмосферы в инфракрасной области спектра и обеспечивают примерно 99% потока теплового излучения атмосферы. При этом пространственное распределение молекул углекислого газа совпадает с распределением молекул азота и кислорода в силу химической пассивности этих молекул. Находящиеся в атмосферном воздухе молекулы воды участвуют в процессах конденсации и испарения, и поэтому их пространственное распределение в атмосфере отличается от пространственного распределения молекул азота и кислорода. В среднем оно может быть установлено из анализа циркуляции воды при прохождении через атмосферу.

Наиболее трудной задачей является определение пространственного распределения облаков, состоящих в основном из микрокапель воды. Проблема состоит в том, что средняя влажность атмосферы меньше 100% и убывает с увеличением высоты. Поэтому в среднем конденсация атмосферной воды отсутствует, а реально она происходит в силу флуктуаций температуры атмосферного воздуха в областях с пониженной температурой. Реально конденсация атмосферной воды происходит в результате перемешивания струи теплого приземного воздуха, проникающего в холодные слои атмосферы [14]. Однако

попадая в теплую область атмосферы, конденсированная вода в струях движущегося воздуха испаряется. Это создает трудности в определении количества конденсированной воды и ее распределения в атмосфере. Проблема конденсированной воды в атмосфере усложняется также в силу конвекционного движения воздуха [15].

Тем не менее имеется возможность определить один параметр, относящийся к облакам и характеризующий излучение облаков в среднем. Действительно, с одной стороны, на основе пространственного распределения молекул воды и углекислого газа, а также распределения температуры можно определить поток излучения на поверхность Земли, создаваемый этими молекулами. С другой стороны, потоки излучения атмосферы, представленные в таблице, основаны на измерениях и включают участие облаков в формировании излучения атмосферы. Сравнивая эти потоки, можно восстановить вклад облаков в создание теплового излучения и определить параметр облаков, связанный с этим вкладом.

В таблице приведены статистически усредненные значения потоков инфракрасного излучения, взятые из пяти источников [16]. Указанные потоки излучения являются отношением полной мощности излучательного процесса для данного канала к площади поверхности Земли. Приведенные погрешности следуют из статистического усреднения потоков, полученных из разных источников.

Далее мы используем модель излучения атмосферы с одним параметром облаков [12]. Именно, будем считать, что облака находятся на высотах, начиная с некоторой высоты h_{cl} , причем далее с ростом высоты резко увеличивается оптическая плотность облаков. В этом случае облака излучают в сторону поверхности Земли как абсолютно черное тело с температурой $T(h_{cl})$, равной температуре воздуха на граничной высоте. Кроме того, облако отделяет нижнюю часть атмосферы, так что процессы в атмосфере выше облаков не влияют на параметры излучения атмосферы в сторону Земли.

Таким образом, в рамках рассматриваемой модели имеем излучающий слой атмосферы между поверхностью Земли и нижним краем облака. Этот слой содержит излучаемые молекулы, которые создают часть потока излучения атмосферы, направленную на поверхность Земли. Учитывая, что температура атмосферы в излучающем слое слабо меняется с высотой, характеризуем это излучение эффективной температурой T_ω для каждой частоты излучения. Излучение для слабонеоднородного излучающего плоского слоя газа, когда температура

Таблица. Средние потоки инфракрасного излучения в энергетическом балансе Земли [16]

Канал излучения	Поток энергии, Вт/м ²
Эмиссия атмосферы на поверхность Земли	335 ± 7
Эмиссия атмосферы в окружающее пространство	217 ± 8
Поглощение атмосферой Земли	372 ± 6
Эмиссия поверхности Земли	393 ± 8
Прохождение через атмосферу с поверхности Земли	21 ± 1

воздуха мало изменяется в области пространства, сводится к излучению слоя газа с постоянной температурой.

Тогда поток излучения J_ω для заданной частоты фотонов в рамках представленной модели определяется соотношением

$$J_\omega = I_\omega(T_\omega)g(u_\omega) + I_\omega(T_{cl})[1 - g(u_\omega)], \tag{1}$$

где u_ω — оптическая толщина слоя атмосферы, находящегося между поверхностью Земли и облаками, T_{cl} — температура воздуха на нижнем крае облака, $g(u_\omega)$ — фактор непрозрачности слоя, $I_\omega(T_\omega)$ — равновесный поток излучения, который определяется формулой Планка [17, 18]

$$I_\omega(T) = \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^2c^2 [\exp(\hbar\omega/T) - 1]}. \tag{2}$$

Входящий в формулу (1) фактор непрозрачности слоя $g(u_\omega)$ в случае изотропной эмиссии фотонов, как это имеет место в газе, определяется выражением [19]

$$g(u_\omega) = 2 \int_0^1 \cos \theta \left[1 - \exp \left(-\frac{u_\omega}{\cos \theta} \right) \right] d \cos \theta \tag{3}$$

и представляет собой вероятность того, что фотон данной частоты ω , возникающий на одной из границ слоя, движется под углом θ к поверхности и не достигает другой границы слоя. В случае оптически толстого слоя для данной частоты $g(u_\omega) = 1$. На основе этих выражений для потока излучения из атмосферы на поверхность Земли имеем

$$J_\downarrow = \int_0^\infty J_\omega d\omega. \tag{4}$$

Значение этой величины, полученное на основе измерений, приведено в таблице .

Как видно, наряду со спектральными параметрами излучающих компонент слабонеоднородного

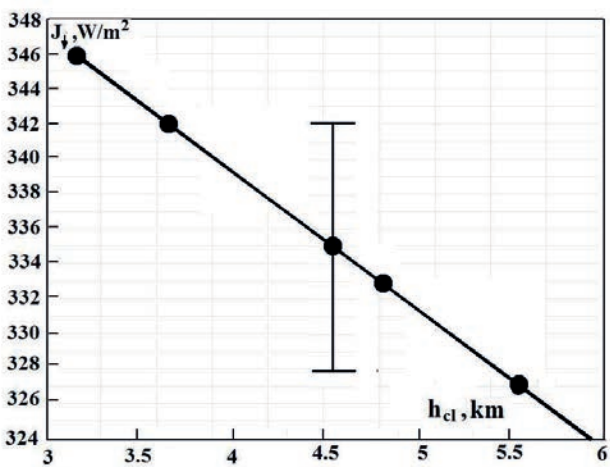


Рис. 1. Зависимость потока излучения из атмосферы на поверхность Земли $J_\downarrow$ от высоты границы облаков h_{cl} . Кружки соответствуют пяти источникам энергетического баланса Земли и ее атмосферы

плоского слоя для рассматриваемых расчетов потоков излучения слоя газа, содержащего смесь оптически активных молекул разного сорта и микрочастиц, требуется информация об их пространственном распределении. От точности этой информации зависит точность и надежность конечного результата. В частности, на рис. 1 представлена связь между потоком излучения из атмосферы на поверхность Земли $J_\downarrow$, являющимся параметром энергетического баланса Земли и атмосферы, и границей облака h_{cl} в области значений потоков излучения от разных источников, используемых в таблице . На основе этого может быть определена точность парциальных параметров излучения атмосферы.

Отметим, что для расчета потоков излучения слабонеоднородного по температуре слоя газа, содержащего несколько излучающих компонент, необходима информация относительно спектра излучающих молекул и частиц, а также относительно их пространственного распределения. Рассматриваемые модели позволяют оценить чувствительность

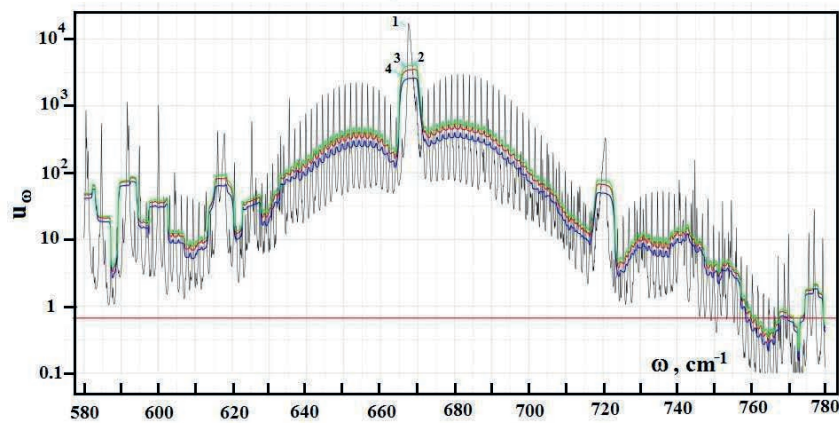


Рис. 2. Оптическая толщина u_ω атмосферы между поверхностью Земли и границей облака в рамках модели плотного облака в области нижней полосы поглощения молекул углекислого газа, $h_{cl} = 3.2$ км (1); кривые 2, 3, 4 соответствуют усреднению по интервалу частот на 5 см^{-1} выше и ниже указанной для высоты границы облаков 3.2, 4.6, 5.6 км соответственно

результата к характеру этих распределений.

Указанная выше компьютерная программа [13] позволяет определить разные параметры излучения атмосферы при заданных параметрах и распределений плотности излучающих компонент атмосферы по высоте. Погрешность этих параметров определяется диапазоном значений, в котором находится граница облаков. На рис. 2 представлена зависимость от частоты ω оптической толщины u_ω атмосферного воздуха для параметров стандартной атмосферы при предельных значениях границы облака h_{cl} для модели плотного облака.

В дополнение к этому на рис. 3 приводится спектральная зависимость потока излучения J_ω стандартной атмосферы в области частот, отвечающих нижней полосе поглощения молекул углекислого газа с использованием модели плотного облака. Как видно, зависимость от положения границы облака проявляется только на границе полосы с малой оптической толщиной атмосферы как слоя излучающего газа.

Предположение, используемое в модели плотного облака, связано с пренебрежением связью между областями слоя газа, отвечающими за излучение, уходящее в разных направлениях. Это предположение выполняется для областей с большой оптической толщиной слоя газа. В случае атмосферы параметры излучения слабо зависят от положения границы облаков. В то же время модель плотного облака использует реальный спектр излучения газа. Поэтому модель плотного облака обеспечивает

тем более высокую точность описания излучательных параметров газового слоя, чем больше ее оптическая толщина.

3. МОДЕЛЬ ОДНОРОДНОЙ АТМОСФЕРЫ

Модель однородной атмосферы для теплового излучения плоского слоя многокомпонентного газа [11] использует усредненный по спектру излучающих компонент коэффициент поглощения газа и экспоненциальную зависимость от расстояния до нижней границы излучающего слоя h , так что коэффициент поглощения газа представляется в виде

$$k_\omega(h) = k_0 \exp\left(-\frac{h}{\lambda}\right), \quad (5)$$

где k_0 , λ — параметры, описывающие излучение рассматриваемой системы. Эти параметры определяются внешними условиями, связанными с распределением плотностей излучающих компонент по высоте, и потоками излучения за пределы излучающего слоя газа. В случае атмосферы Земли для этого используются параметры стандартной атмосферы [1] или локальной атмосферы. Потоки излучения атмосферы в сторону Земли и в окружающее пространство берутся из энергетического баланса Земли и ее атмосферы, частично представленного в таблице.

Для определения параметров формулы (5) используются только два потока из таблицы, имен-

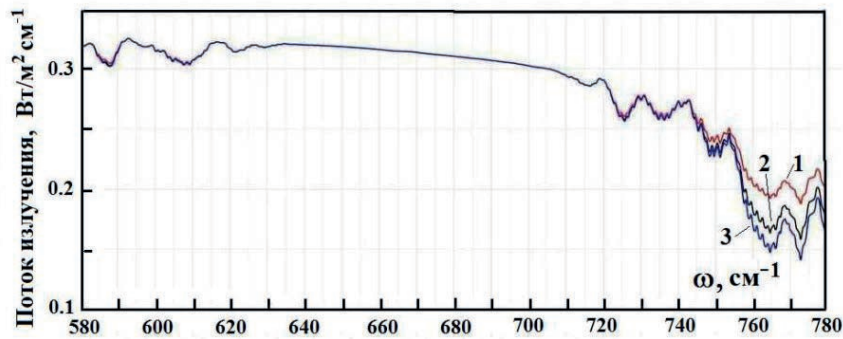


Рис. 3. Парциальный поток эмиссии стандартной атмосферы на поверхность Земли, рассчитанный в рамках модели плотного облака и усредненный по ближайшим спектральным линиям. Усреднение происходит в интервале, включающем частоты на 5 см^{-1} больше и меньше рассматриваемой частоты. Граница облаков $h_{cl} = 3.2$ (1), 4.5 (2), 5.6 (3) км

но, средние потоки излучения атмосферы на поверхность Земли ($J_{\downarrow} = 335 \pm 7 \text{ Вт/м}^2$) и в окружающее пространство ($J_{\uparrow} = 217 \pm 8 \text{ Вт/м}^2$). Представим алгоритм определения параметров формулы (5) в рамках модели однородной атмосферы. Мы рассматриваем излучающий плоский слой газа как слабонеоднородный, т.е. температура слабо изменяется в области пространства, где формируется излучение. Тем самым излучение слабонеоднородного слоя сводится к излучению слоя газа с постоянной температурой. В случае модели стандартной атмосферы температура излучения одинакова для всех частот излучения, так что в данном случае удобно ввести температуры излучения в направлении Земли ($T_{\downarrow}$) и в окружающее пространство ($T_{\uparrow}$). Эти параметры связаны с потоками излучения соотношениями

$$J_{\downarrow} = \sigma T_{\downarrow}^4, \quad J_{\uparrow} = \sigma T_{\uparrow}^4, \quad (6)$$

где $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт/м}^2$ — постоянная Стефана — Больцмана.

Переходя к параметрам стандартной атмосферы [1], для температуры слоев атмосферы, которые ответственны за излучение в сторону Земли и в окружающее пространство, имеем

$$T_{\downarrow} = T_E - \frac{dT}{dh} h_{\downarrow}, \quad T_{\uparrow} = T_E - \frac{dT}{dh} h_{\uparrow}, \quad (7)$$

где $T_E = 288 \text{ К}$ — температура поверхности Земли, а $dT/dh = 6.5 \text{ К/км}$ — градиент температуры для стандартной атмосферы [1].

Введем эффективные высоты для излучения слоя в сторону Земли ($h_{\downarrow}$) и в окружающее пространство ($h_{\uparrow}$) так, чтобы поток излучения абсолютно черного тела с температурой на данной высоте совпадал с соответствующим потоком излучения.

В случае стандартной атмосферы Земли это дает для эффективных высот, определяющих излучение атмосферы в сторону Земли и в окружающее пространство,

$$h_{\downarrow} = 1.6 \pm 0.2 \text{ км}, \quad h_{\uparrow} = 6.1 \pm 0.3 \text{ км}. \quad (8)$$

В рамках данной модели имеется предельная величина для оптической толщины слоя. При этом значения расстояний от границы слабонеоднородного слоя, ответственных за излучение в сторону Земли и в окружающее пространство, следуют из соотношения [20], так что оптическая толщина до соответствующей границы равняется $2/3$. Отсюда получим

$$k_0 \lambda [1 - \exp(-h_{\downarrow}/\lambda)] = 2/3, \quad k_0 \lambda \exp(-h_{\uparrow}/\lambda) = 2/3.$$

Отсюда следует уравнение для параметра λ :

$$\exp(-h_{\downarrow}/\lambda) + \exp(-h_{\uparrow}/\lambda) = 1. \quad (9)$$

В результате решения уравнения (9) получим численные значения параметров формулы (5) для стандартной атмосферы:

$$\begin{aligned} k_0 &= 0.50 \pm 0.05 \text{ км}^{-1}, \\ \lambda &= 4.8 \pm 0.4 \text{ км}, \\ u &= k_0 \lambda = 2.4 \pm 0.3. \end{aligned} \quad (10)$$

Отметим, что величина $k_0 \lambda$ является оптической толщиной всей атмосферы.

Из формулы (10) следует, что стандартную атмосферу можно условно считать оптически толстым слоем газа при эмиссии теплового излучения в инфракрасной области спектра. Это позволяет использовать формулы (10) для оптической толщины слоя,

ответственного за излучение. В частности, отсюда следует, что сквозь атмосферу проходит примерно $2 \pm 1\%$ потока излучения, если оно испускается изотропно, или $9 \pm 2\%$ потока излучения, если фиксируется только часть излучения, которое распространяется перпендикулярно к поверхности. Согласно данным таблицы, сквозь атмосферу проходит $5.3 \pm 0.3\%$ потока излучения, создаваемого поверхностью Земли. Поскольку основной вклад в проходящий через атмосферу поток излучения соответствует частотам с меньшей оптической толщиной слоя, это свидетельствует о неприменимости модели однородной атмосферы для некоторых проблем эмиссии излучения.

Это расхождение для прозрачности атмосферы, измеренной для реальной атмосферы и рассчитанной на основе модели однородной атмосферы, свидетельствует о грубости рассмотренной модели. Тем не менее модель однородной атмосферы является простой моделью для эмиссии слоя газа, которая позволяет разделить оптические свойства газового слоя и пространственное распределение излучающих компонент на основе измеренных параметров слоя.

Однако модель однородной атмосферы по своей природе не допускает изменения концентрации ее оптически активных компонент. Действительно, суммарный поток излучения атмосферы, полученный на основе измерений, может быть получен только для текущего состава атмосферы, но не для измененной атмосферы. Для того чтобы преодолеть эту трудность, далее модифицируем модель однородной атмосферы. В этом случае из газового слоя удаляется одна из парниковых компонент. Этот остов анализируется в рамках модели однородной атмосферы, и далее к нему добавляется удаленная компонента с ее реальным спектром. Параметры однородной атмосферы подбираются таким образом, чтобы суммарные по спектру потоки излучения в обе стороны от газового слоя совпадали с их реальными значениями.

Далее мы используем модифицированную модель однородной атмосферы для стандартной атмосферы, из которой удален углекислый газ. В рамках рассматриваемой модели коэффициент поглощения k_ω атмосферного воздуха дается выражением

$$k_\omega = k_0 \exp\left(-\frac{h}{\lambda}\right) + \kappa_\omega(h). \quad (11)$$

В случае атмосферы параметры k_0 , λ учитывают поглощение молекул воды и облаков, а κ_ω является

коэффициентом поглощения за счет молекул углекислого газа.

Проанализируем стандартную атмосферу [1] с точки зрения модифицированной модели однородной атмосферы. На основе данных таблицы поток излучения на поверхность Земли равен $J_\downarrow = 335 \text{ Вт/м}^2$, а в окружающее пространство составляет $J_\downarrow = 217 \text{ Вт/м}^2$. Используя спектральные данные для атмосферных молекул согласно данным банка HITRAN и модель плотного облака, для средних суммарных по частотам потоков излучения для атмосферы без углекислого газа имеем $J'_\downarrow = 324 \text{ Вт/м}^2$ на поверхность Земли и $J'_\uparrow = 221 \text{ Вт/м}^2$ в окружающее пространство.

Выполняя операции для модели однородной атмосферы на основе значений для потоков излучения, получим соответственно для эффективных температур излучения в сторону поверхности Земли и в окружающее пространство $T'_\downarrow = 275 \text{ К}$ и $T'_\uparrow = 250 \text{ К}$, а для высот атмосферного слоя, ответственного за излучение в указанные направления, $h'_\downarrow = 2.0 \text{ км}$ и $h'_\uparrow = 5.9 \text{ км}$. Решая уравнение с этими параметрами, получим следующее значение параметра формулы (11):

$$\lambda = 5.2 \text{ км}. \quad (12)$$

Далее, требуя, чтобы суммарные потоки излучения атмосферы совпадали с измеренными значениями, для второго параметра формулы (11) получим

$$k_0 = 0.60 \text{ км}^{-1}. \quad (13)$$

На рис. 4 представлена зависимость от частоты для потока излучения стандартной атмосферы, направленного на поверхность Земли. Сравнение результатов разных моделей показывает, что поток излучения зависит от спектра излучения для рассматриваемой модели. Очевидно, парциальный поток излучения атмосферы на поверхность Земли тем больше, чем больше оптическая толщина атмосферы для данной частоты. В частности, в области окна прозрачности атмосферы, соответствующей области частот $800\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$, модели плотного облака соответствуют меньшие потоки излучения, чем следующие из модели однородного облака. Обратная ситуация имеет место при частотах ниже 600 см^{-1} .

4. ИЗМЕНЕНИЯ В ЭМИССИИ ПЛОСКОГО СЛОЯ ГАЗА

Представленные выше модели ставят своей целью упростить реальную ситуацию, и наша цель —

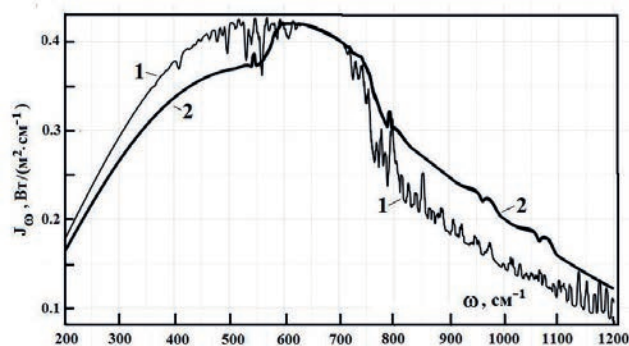


Рис. 4. Парциальный поток J_ω , излучаемый стандартной атмосферой в области нижней полосы поглощения молекул углекислого газа и падающий на поверхность Земли. Этот поток излучения рассчитан в рамках модели плотного облака со средней высотой границы облаков $h_{cl} = 4.6$ км (1), а также модифицированной модели однородной атмосферы (2)

понять, насколько точно результаты, полученные в рамках этих моделей, соответствуют реальным результатам. Наиболее интересным является изменение излучательных параметров слоя газа при изменении состава газа, т. е. как излучательные параметры слоя газа зависят от концентрации парниковых компонент. При этом наиболее распространенной задачей такого типа является расчет измененных параметров стандартной атмосферы, в частности, изменение температуры поверхности Земли, при изменении концентрации атмосферного углекислого газа.

Такая проблема была сформулирована Аррениусом в конце 19 века и отражена в названии его работы [21] «Влияет ли каким-либо образом на температуру Земли присутствие в атмосфере теплопоглощающих газов?», хотя работа была посвящена анализу экспериментов по рассеянию солнечного излучения Луной. В процессе движения Луны меняется угол, под которым отраженное солнечное излучение падает в атмосферу Земли, что позволяет определить оптическую толщину атмосферы для поглощения в спектре, связанном с молекулами CO_2 и H_2O . Однако спектральная область, ответственная за это рассеяние, отвечает другой полосе поглощения рассматриваемых молекул.

Последующее изучение роли углекислого газа в излучении атмосферы было инициировано новой информацией по спектральным параметрам молекул углекислого газа [22–24]. Однако в этих случаях из-за ограниченной информации по излучательным параметрам молекул воды и роли конденсиро-

ванной воды в эмиссии атмосферы предполагалось, что излучение атмосферы в инфракрасной области спектра определяется только молекулами CO_2 . Это предположение использовано в климатических моделях [25], что ведет к большой ошибке в суммарном потоке излучения слоя атмосферного слоя [26].

В настоящее время мы располагаем достаточной доступной информацией по излучательным параметрам парниковых компонент, собранных в банке данных HITRAN [2–4]. Основываясь на современном состоянии физики атмосферы, можно заключить, что предположение об однокомпонентной излучающей атмосфере нарушает закон Кирхгофа [27] для реальной атмосферы. Действительно, согласно закону Кирхгофа изменение концентрации одной из компонент слоя излучающего газа и увеличение потока излучения за счет этой компоненты частично компенсируются поглощением других парниковых компонент.

По сути дела ошибка в климатических моделях связана с заменой изменения суммарного потока излучения ΔJ за счет изменения концентрации молекул CO_2 дополнительным потоком излучения $\Delta J(\text{CO}_2)$, создаваемом молекулами CO_2 . Разница примерно в пять раз [13, 28] между этими потоками излучения определяется перекрытием спектров парниковых компонент и следует из численных расчетов. Ниже на простом наглядном примере покажем, что причина такой большой ошибки связана с разной природой изменений потоков ΔJ и $\Delta J(\text{CO}_2)$.

Этот эффект определяется наложением спектров поглощения молекул CO_2 на спектры молекул атмосферной воды и микрокапель воды. Такая информация содержится в базе данных HITRAN [2–4]. Она позволяет надежно определить изменение потока излучения атмосферы в результате введения в атмосферу дополнительных молекул углекислого газа и уменьшения потока излучения в результате поглощения потока излучения за счет молекул воды и облаков введенными в атмосферу молекулами CO_2 . Второй эффект игнорируется в климатических моделях [25], что приводит к завышению изменения суммарного потока излучения в пять раз.

Хотя причина ошибки климатических моделей следует из численных расчетов [26], в данной работе будет представлена еще одна прозрачная демонстрация этой причины. Рассмотрим случай оптически толстого слоя и вычислим отношение рассматриваемых потоков излучения, обозначив суммарный коэффициент поглощения атмосферного слоя как K_ω , коэффициент поглощения, создаваемый молекулами углекислого газа, как k_ω , а коэффициент погло-

щения, создаваемый введенным в атмосферу дополнительным углекислым газом, как Δk_ω . Для оптически толстого слоя газа используем соотношение [20], согласно которому эффективная температура излучения на данной частоте, T_ω , является температурой на высоте h_ω , для которой оптическая толщина равна $2/3$, т. е.

$$\int_0^{h_\omega} K_\omega d\omega = 2/3. \quad (14)$$

В этом случае коэффициенты поглощения для отношения потоков берутся на высоте h_ω , и изменение потока излучения $\Delta J_\omega(\text{CO}_2)$, создаваемого добавленными молекулами углекислого газа, равно

$$\Delta J_\omega(\text{CO}_2) = \frac{\Delta k_\omega k_\omega}{K_\omega^2} J_\omega(\text{CO}_2), \quad (15)$$

где $J_\omega(\text{CO}_2)$ — поток излучения, создаваемый молекулами CO_2 . Отметим, что для реальной атмосферы в рассматриваемом предельном случае оптически толстого слоя атмосферы облака не дают вклада в изменение суммарного потока излучения в рамках модели плотного облака, а коэффициенты поглощения в формуле (15) берутся на высоте h_ω .

С другой стороны, изменение суммарного потока излучения ΔJ_ω из атмосферы на заданной частоте ω определяется изменением температуры излучения ΔT_ω , которая связана с изменением высоты Δh_ω , ответственной за излучение на заданной частоте в соответствии с уравнением (14). Имеем

$$\Delta T_\omega = -\frac{\partial T}{\partial h} \Delta h_\omega = \frac{\partial T}{\partial h} \frac{\Delta k_\omega}{k_\omega K_\omega}, \quad (16)$$

где мы считали, что величина Δk_ω не зависит от высоты. В частности, для стандартной атмосферы имеем

$$\partial T / \partial h = 6.5 \text{ K/км.}$$

Основываясь на формулах (1) и (16), для изменения суммарного потока излучения ΔJ_ω получаем

$$\begin{aligned} \Delta J_\omega &= \frac{\partial J_\omega}{\partial T_\omega} \Delta T_\omega = \\ &= J_\omega \frac{\hbar \omega}{T_\omega^2 [1 - \exp(-\hbar \omega / T_\omega)]} \left| \frac{\partial T}{\partial h} \right| \frac{\Delta k_\omega}{k_\omega K_\omega}. \end{aligned} \quad (17)$$

Отсюда находим отношение добавки к потоку излучения $\Delta J_\omega(\text{CO}_2)$, создаваемого молекулами углекислого газа, к изменению суммарного потока излучения ΔJ_ω на заданной частоте ω :

$$\eta_\omega = \frac{\Delta J_\omega(\text{CO}_2)}{\Delta J_\omega} = \frac{k_\omega^2}{K_\omega} \frac{T_\omega^2 [1 - \exp(-\hbar \omega / T_\omega)]}{\hbar \omega |\partial T / \partial h|}. \quad (18)$$

Выполним оценку на основе формулы (18), ориентируясь на частоту центра перехода между основным и нижним колебательными состояниями молекулы CO_2 , для которого $\hbar \omega = 667 \text{ см}^{-1}$. Для определенности примем $k_\omega = K_\omega / 2$. Взяв в качестве параметра этой формулы $K_\omega = 1 \text{ км}^{-1}$, что согласно уравнению (14) соответствует эффективной высоте излучения $h_\omega = 2/3 \text{ км}$ и эффективной температуре излучения $T_\omega \approx 284 \text{ К}$, а оптическая толщина атмосферы между поверхностью Земли и облаками равна $u_\omega \approx 4$. Тогда на основе формулы (18) получаем $\eta_\omega = 3.3$. Если, сохраняя значения других параметров, выбрать $K_\omega = 2 \text{ км}^{-1}$, повторяя выполненные операции, получим $\eta_\omega = 6.8$. Эти значения по порядку величины совпадают со средним значением этого параметра $\eta_\omega = 5.2$ [13, 28]. Отметим, что оба примера отвечают большой оптической толщине слоя.

Как видно, изменение потока излучения $\Delta J_\omega(\text{CO}_2)$, создаваемого молекулами углекислого газа, и изменение суммарного потока излучения ΔJ_ω определяются разными причинами. Отношение потоков (18) велико при слабой зависимости температуры атмосферы от высоты. Отношение η_ω превращается в бесконечность, если температура атмосферного воздуха не меняется с высотой. Кроме того, наибольшая разница между рассчитанными изменениями потоков излучения в результате изменения концентрации парниковых компонент в атмосфере имеет место в оптически плотных областях спектра, где увеличение концентрации данной компоненты вызывает частичное поглощение потока излучения, создаваемого другими компонентами.

На рис. 5 представлено парциальное отношение потоков η_ω в области спектра поглощения молекул углекислого газа. Данные рис. 5 подтверждают приведенный выше вывод, что рассматриваемое отношение тем больше, чем выше оптическая толщина атмосферы. Действительно, введем среднее значение отношения η_ω для заданного интервала частот в соответствии с формулой

$$\overline{\eta_\omega} = \frac{1}{\omega_2 - \omega_1} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \eta_\omega d\omega, \quad (19)$$

где ω_1, ω_2 — граничные частоты для рассматриваемого интервала частот. Возвращаясь к рис. 5, имеем для среднего отношения $\overline{\eta_\omega} = 5.6$ на основе данных рис. 5 (верхняя панель), значение $\overline{\eta_\omega} = 3.3$ в соответствии с данными рис. 5 (средняя панель), а также $\overline{\eta_\omega} = 3.2$ при использовании данных рис. 5 (нижняя панель). Среднее значение рассматриваемого пара-

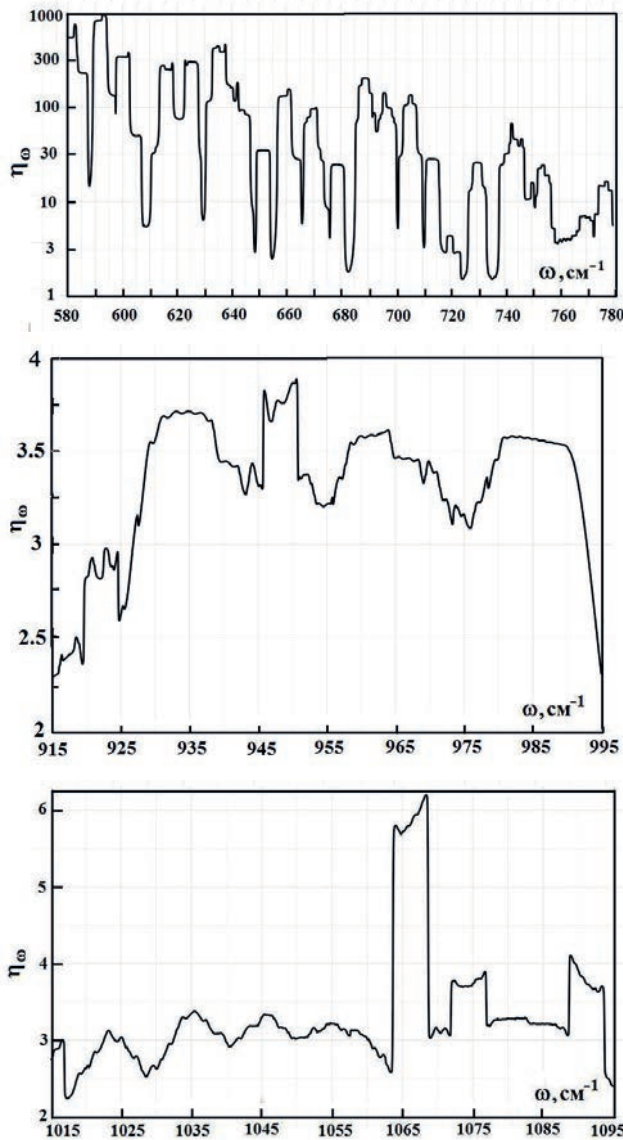


Рис. 5. Отношение парциальных потоков излучения $\eta_\omega = \Delta J_\omega(\text{CO}_2)/\Delta J_\omega$, создаваемых молекулами углекислого газа, и суммарного потока излучения, который рассчитан в рамках модели плотного облака с границей облаков $h_{cl} = 4.6$ км: верхняя панель — область нижней полосы поглощения молекул углекислого газа; средняя и нижняя панели — полосы частот поглощения, используемые в лазерах на углекислом газе

метра по всей области поглощения молекул углекислого газа составляет

$$\overline{\eta_\omega} = 5.0. \quad (20)$$

Эти значения совпадают со средним значением этого параметра, который определяется как [13, 28]

$$\overline{\eta_\omega}' = \frac{\overline{\Delta J_\omega}}{\Delta J_\omega(\text{CO}_2)} = 5.2 \pm 0.2.$$

Здесь изменение суммарного потока излучения усредняется по частотам.

Таким образом, имеем две модели для анализа параметров излучения слоя активного газа, включающего смесь молекулярных газов, именно, которые тестируются на стандартной атмосфере Земли. К ним относятся модель плотного облака и модифицированная модель однородной атмосферы. На рис. 6 приводится изменение парциального потока излучения ΔJ_ω при удвоении концентрации углекислого газа в атмосфере, рассчитанное на основе указанных моделей. Как видно, при некоторых частотах рассматриваемые параметры атмосферы существенно расходятся, т. е. парциальные излучательные параметры атмосферы зависят от спектра излучения.

Отсюда следует, что модель плотного облака является предпочтительной при анализе излучения смеси молекулярных газов, включающих микрочастицы, поскольку эта модель учитывает реальный спектр молекулярных газов. При этом в первую очередь речь идет о слое, характеризующемся высокой оптической плотностью. Чтобы понять зависимость параметров излучения от используемых параметров моделей, на рис. 7 представлено изменение эффективной температуры стандартной атмосферы при удвоении концентрации молекул углекислого газа для разного положения границы облаков.

В дополнение к этому на рис. 8 приводятся парциальные изменения потока излучения стандартной атмосферы ΔJ_ω при удвоении концентрации молекул углекислого газа, а также при удалении углекислого газа из атмосферы для разного положения границы облаков в рамках модели плотного облака. Используемые значения границы облаков отвечают, в соответствии с данными рис. 1, значениям потоков излучения из атмосферы на поверхность Земли, которые использованы при построении энергетического баланса Земли, представленного в таблице. Как следует из данных этого рисунка, зависимость результата от положения границы облаков тем слабее, чем выше оптическая толщина атмосферного слоя между поверхностью Земли и облаками.

На рис. 9 приведена зависимость изменения полного потока излучения стандартной атмосферы от положения границы облаков для модели плотного облака при удвоении концентрации углекислого газа, а также при удалении углекислого газа из атмосферы. Для высот границы облаков, полученных для разных вариантов энергетического баланса Земли и ее атмосферы, удвоение концентрации углекис-

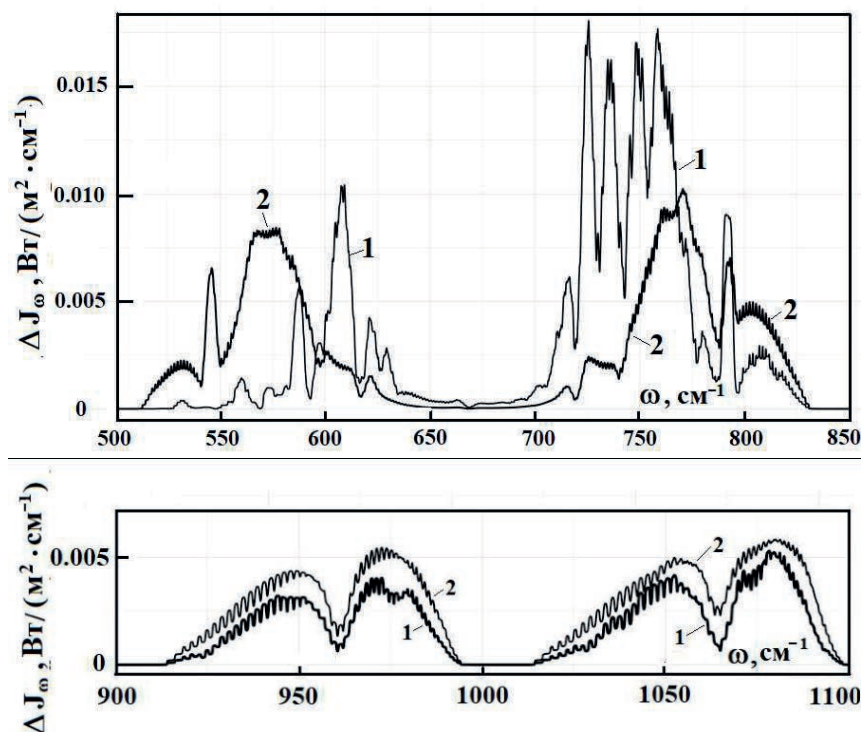


Рис. 6. Изменение парциальных потоков излучения ΔJ_ω при удвоении концентрации молекул углекислого газа в стандартной атмосфере в областях поглощения молекул углекислого газа: 1 — модель плотного облака; 2 — модифицированная модель однородной атмосферы

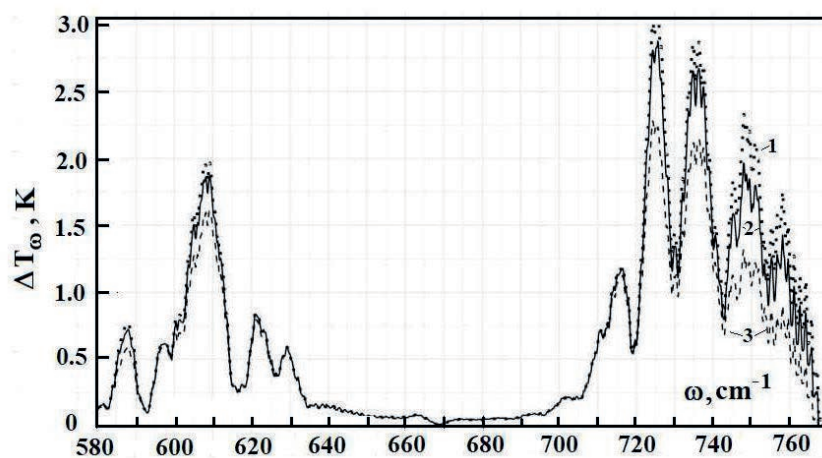


Рис. 7. Изменение эффективной температуры излучения ΔT_ω при удвоении концентрации молекул углекислого газа в стандартной атмосфере в нижней полосе поглощения молекул углекислого газа. Использована модель плотного облака с границей облаков $h_{cl} = 3.2$ (1), 4.6 (2), 5.6 (3) км

лого газа ведет к увеличению потока эмиссии из атмосферы, которое находится в интервале между 1.2 и 1.7 Вт/м². Изъятие углекислого газа из атмосферы приводит к уменьшению потока эмиссии атмо-

сферы в диапазоне между 8 и 13 Вт/м².

Изменение потока излучения атмосферы на поверхность Земли $\Delta J_\downarrow$ в результате изменения концентрации атмосферного газа может быть переведе-

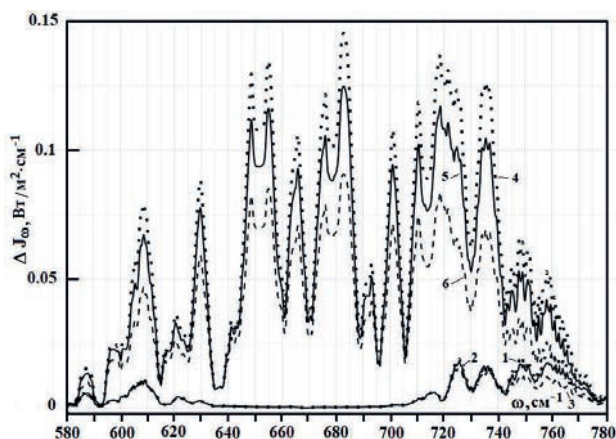


Рис. 8. Изменение парциальных потоков излучения ΔJ_ω при удвоении концентрации молекул углекислого газа (1, 2, 3) в стандартной атмосфере в области нижней полосы поглощения молекул углекислого газа, а также при изъятии углекислого газа из атмосферы. Использована модель плотного облака для границы облаков $h_{cl} = 3.2$ (1), 4.6 (2), 5.6 (3) км, а также в случае изъятия углекислого газа из атмосферы при высоте облаков $h_{cl} = 3.2$ (4), 4.6 (5), 5.6 (6) км

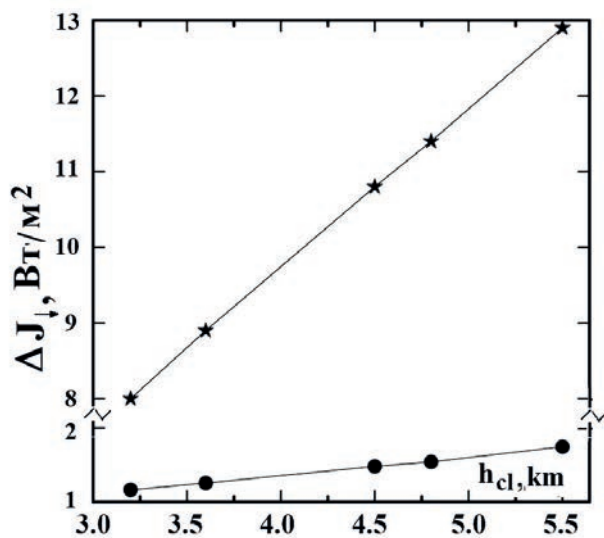


Рис. 9. Изменение суммарного по частотам увеличения потока излучения из стандартной атмосферы на поверхность Земли $\Delta J_\downarrow$ при удвоении концентрации атмосферного углекислого газа (нижняя кривая), а также его уменьшение при полном изъятии углекислого газа из атмосферы (верхняя кривая) в зависимости от положения границы облаков

но в изменение температуры поверхности Земли ΔT посредством параметра чувствительности климата S [29, 30]. Этот коэффициент пропорциональности между изменением глобальной температуры и изменением потока излучения на поверхность Земли на основе проведенных исследований примем равным $S = 0.5 \text{ м}^2 \cdot \text{К/Вт}$ [29–32], хотя это значение характеризуется большой погрешностью. В результате для изменения глобальной температуры, которая следует из удвоения концентрации углекислого газа в атмосфере, получим

$$\Delta T = 0.6 \pm 0.1 \text{ К}, \quad (21)$$

причем указанная погрешность учитывает только различие между параметрами энергетического баланса, которые следуют из разных источников. Погрешность, связанная с переводом изменения потока излучения на поверхность Земли в изменение глобальной температуры, выше и, согласно [12], составляет 0.3 К. При этом климатические модели ведут к следующему значению для данной величины:

$$\Delta T = 3.0 \pm 1.5 \text{ К}. \quad (22)$$

Отметим, что реальное изменение глобальной температуры за последние полтора десятилетия следует из усреднения локальных температур, полученных на основе измерений примерно 6000 метеостанций, а также спутников в последние десятилетия [33]. Рост глобальной температуры наблюдается, начиная с восьмидесятых годов. Если сравнить скорость изменения глобальной температуры со скоростью роста концентрации углекислого газа, то, согласно измерениям, для изменения глобальной температуры при удвоении концентрации атмосферного углекислого газа [33–37] получим

$$\Delta T = 2.1 \pm 0.4 \text{ К}. \quad (23)$$

Как следует из сравнения формул (21) и (23), рост концентрации углекислого газа в атмосфере является вторичным фактором в росте глобальной температуры, а результат климатических моделей в несколько раз превышает наблюдаемое значение этой величины.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сложность анализа теплового излучения слоя молекулярного газа с дисперсной фазой при давлениях порядка атмосферного связана со сложным спектром эмиссии газа. При температурах порядка

комнатной спектр излучения этой системы включает сотни и тысячи уширенных спектральных линий молекул в виде пиков, которые находятся над непрерывным пьедесталом, создаваемым дисперсной фазой, т. е. находящимися в газе частицами или каплями. Проведенный анализ показал, что модель с усреднением по спектру не подходит при рассмотрении задач, результаты которых зависят от спектральных параметров газа. В частности, модель однородной атмосферы с усреднением по спектрам молекул подходит только для оценки интегральных излучательных параметров смеси газов.

Рассмотрим физические объекты, для которых представленный выше анализ может быть полезен. В первую очередь, это атмосфера Земли, используемая выше для демонстрации и анализа отдельных аспектов проблемы, а также атмосферы других планет. Существенно, что в этом случае имеется надежная информация о разных параметрах излучения молекул в буферном газе при давлении порядка атмосферного, которая собрана в банке данных HITRAN [2–4] и доступна. Тогда в рамках метода «линия за линией» [5, 6] может быть установлена связь между спектральными параметрами излучения локальной атмосферы и эффективной температурой области пространства, определяющей эмиссию на данной частоте, и плотностью излучающих молекул или частиц в данной области.

Другой тип физических объектов, где необходим рассматриваемый спектральный анализ, относится к протяженным пожарам леса и складов, когда толщина слоя нагретого газа значительно меньше протяженности области воздуха, нагретого пожаром. В этом случае характер переноса излучения, испускаемого нагретой областью, определяет вертикальные размеры этой области, от чего, в свою очередь, зависит скорость горения.

Развитие этих методов позволяет проводить более тонкие измерения, основанные на спектроскопии излучаемого молекулярного газа. Еще полвека назад инфракрасная диагностика позволяла решать специальные задачи военного характера [38], в частности, при мониторинге океана со спутников выделять на поверхности океана струи повышенной температуры, образованные в результате движения подводных лодок, и обнаруживать атмосферные загрязнители. Эта диагностика использовалась также в сенсорных системах для разведки и наблюдения. Современные тепловизоры с высоким разрешением в инфракрасной области спектра позволяют определять со спутников координаты отдельных двигателей и других очагов выделения углекислого газа.

При этом отметим, что углекислый газ является удобным объектом для исследования. Молекулы углекислого газа характеризуются высокой стабильностью и обычно образуют газ, поскольку фазовые переходы в другие агрегатные состояния происходят при более низких температурах. Ширина спектральной линии, отвечающая определенному колебательно-вращательному переходу, при атмосферном давлении составляет примерно 0.1 см^{-1} , тогда как расстояние между соседними линиями равно примерно 1.5 см^{-1} . Кроме того, отношение интенсивностей излучения в центре спектральной линии и посередине между соседними линиями составляет 40. Это указывает на возможность разделить соседние линии и идентифицировать их.

Далее, наиболее удобной областью спектра поглощения молекул углекислого газа для мониторинга со спутников являются полосы с центрами, соответствующими лазерным переходам с длиной волны 9.5 и 10.6 мкм. Эти линии попадают в окно прозрачности атмосферы в диапазоне длин волн 8–12 мкм. Согласно закону Вина эти переходы происходят наиболее интенсивно при температурах 400–500 К. Особая роль углекислого газа в мониторинге энергетических процессов на поверхности Земли и выше явилась причиной того, что спектральная область поглощения молекул углекислого газа использовалась для демонстрации полученных результатов.

Рассмотрим одно из приложений, связанное с рассматриваемыми проблемами. Большой бедой нашего времени стало горение лесов в сухую погоду, особенно в таких труднодоступных местах, как Сибирь и Дальний Восток. Если оставить в стороне поджоги, очаги возгорания формируются в течение долгого времени под землей на глубине несколько метров, где находятся органические остатки и теплоотвод ограничен. Подземное горение лимитируется проникновением кислорода в зону горения, и поэтому формирование очага горения составляет несколько суток. Далее горение выходит наружу и с высокой скоростью распространяется по поверхности Земли.

Мониторинг очагов подземного горения может быть осуществлен со спутников или дронов в безоблачную погоду, когда они в основном формируются, на основе тепловизоров. Однако спектральные приборы, работающие как усилители излучения в области лазерных переходов для углекислого газа с длиной волны 9.5 и 10.6 мкм, имеют на порядки величины более высокую чувствительность, тем более, что эти линии попадают в окно прозрачности атмосферы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *U.S. Standard Atmosphere*, Washington, U.S. Government Printing Office (1976).
2. <https://www.cfa.harvard.edu/>
3. <http://www.hitran.iao.ru/home>
4. <http://www.hitran.org/links/docs/definitions-and-units>
5. R. M. Goody, *Atmospheric Radiation : Theoretical Basis*, Oxford Univ. Press, London (1964).
6. R. M. Goody and Y. L. Yung, *Principles of Atmospheric Physics and Chemistry*, Oxford Univ. Press (1995).
7. K. N. Liou, *An Introduction to Atmospheric Radiation*, Acad. Press, Amsterdam (2002).
8. G. W. Petry, *A First Course in Atmospheric Radiation*, Sunlog Publ., Madison (2006).
9. W. Zdunkowski, T. Trautmann, and A. Bott, *Radiation in the Atmosphere*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (2007).
10. M. L. Salby, *Physics of the Atmosphere and Climate*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (2012).
11. B. M. Smirnov, *Microphysics of Atmospheric Phenomena*, Springer Atmospheric Series, Switzerland (2017).
12. B. M. Smirnov, *Transport of Infrared Atmospheric Radiation*, de Gruyter, Berlin (2020).
13. B. M. Smirnov and D. A. Zhilyaev, *Foundation* **1**, 184 (2021).
14. B. M. Smirnov, *Global Atmospheric Phenomena Involving Water*, Springer Atmospheric Series, Switzerland (2020).
15. V. P. Krainov, *Qualitative Methods in Physical Kinetics and Hydrodynamics*, American Inst. of Phys., New York (1992).
16. B. M. Smirnov, *Global Energetics of the Atmosphere*, Springer Atmospheric Series, Switzerland (2021).
17. F. Reif, *Statistical and Thermal Physics*, McGraw Hill, Boston (1965).
18. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, т. 1, Наука, Москва (1976) [Oxford, Pergamon Press (1980)].
19. Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер, *Физика ударных волн и высокотемпературные гидродинамические явления*, Наука, Москва (1966).
20. B. M. Smirnov, *Physics of Ionized Gases*, Wiley, New York (2001).
21. S. Arrhenius, *Phil. Mag.* **41**, 237 (1896).
22. G. S. Calendar, *Weather* **4**, 310 (1949).
23. G. N. Plass, *Tellus* **VIII**, 141 (1956).
24. G. N. Plass and D. I. Fivel, *Quant. J. Roy. Met. Soc.* **81**, 48 (1956).
25. *Intergovernmental Panel on Climate Change*, *Nature* **501**, 297 (2013); <http://www.ipcc.ch/pdf/assessment?report/ar5/wg1/WGIAR5-SPM-brochure-en.pdf>
26. B. M. Smirnov, *J. Atmos. Sci. Res.* **2**, 21 (2019).
27. G. Kirchhoff and R. Bunsen, *Ann. der Physik und Chem.* **109**, 275 (1860).
28. Д. А. Жилияев, Б. М. Смирнов, *ЖЭТФ* **160**, 807 (2021).
29. *Palaeosens Project Members*, *Nature* **491**, 683 (2012).
30. L. B. Stap, P. Köhler, and G. Lohmann, *Earth Syst. Dynam.* **10**, 333 (2019).
31. J. Feichter, E. Roeckner, U. Lohmann, and B. Liepert, *J. Clim.* **17**, 2384 (2004).
32. J. Hansen, M. Sato, R. Ruedy et al., *J. Geophys. Res.* **110**, D18104 (2005).
33. J. Hansen, M. Sato, R. Ruedy et al., <http://www.columbia.edu/~jeh1/ mailing/2016/20160120-Temperature2015>
34. <http://berkeleyearth.org/global-temperature-report-for-2021>
35. <https://en.wikipedia.org/wiki/HadCRUT>
36. <https://datahub.io/core/global-temp>
37. <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-global-temperature>
38. R. D. Hudson and J. W. Hudson, *Proc. IEEE* **63**, 104 (1975).

НЕЛОКАЛЬНЫЕ ГРАВИТАЦИОННЫЕ ТЕОРИИ И ИЗОБРАЖЕНИЯ ТЕНЕЙ ЧЕРНЫХ ДЫР

С.О. Алексеев^{a,b}, А.А. Байдерин^b, А.В. Немтинова^c, О.И. Зенин^b*

^a Государственный астрономический институт им. П. К. Штернберга,
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119234, Москва, Россия

^b Кафедра квантовой теории и физики высоких энергий, физический факультет,
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119234, Москва, Россия

^c Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина
620002, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 28 ноября 2023 г.,
после переработки 4 декабря 2023 г.
Принята к публикации 4 декабря 2023 г.

С помощью метода Ньюмена–Яниса получено новое вращающееся решение «черная дыра» (ЧД) в гравитации с нелокальными поправками. Предложен способ учета поправок от квантовой гравитации при моделировании теней ЧД с использованием вращающихся метрик ЧД. Метод применим и для других нелокальных моделей с аналогичной структурой ЧД-решений. Показано, что в будущем при увеличении точности наблюдений и, следовательно, необходимости более точного их теоретического моделирования в некоторых случаях удобнее учитывать полевые и/или нелокальные поправки вместо введения новых полей.

DOI: 10.31857/S0044451024040059

$$L = R + c_1 R^2 + c_2 R_{\mu\nu} R^{\mu\nu} + c_3 R_{\mu\nu\alpha\beta} R^{\mu\nu\alpha\beta} + \\ + \alpha R \log \frac{\square}{\mu^2} R + \beta R_{\mu\nu} \log \frac{\square}{\mu^2} R^{\mu\nu} + \\ + \gamma R_{\mu\nu\alpha\beta} \log \frac{\square}{\mu^2} R^{\mu\nu\alpha\beta}, \quad (1)$$

1. ВВЕДЕНИЕ

Идея использования нелокальных членов в действии расширенных моделей гравитации обсуждается довольно продолжительное время [1]. Использование такого подхода дает еще одну возможность построить модель темной энергии. Нелокальные конструкции использовались, например, в моделях Рэндалл–Сандрума [2]. Отметим, что рассмотрение нелокальных членов позволило установить новые ограничения на гравитационные модели, используя данные физики высоких энергий [3]. Таким образом, нелокальные операторы появляются в эффективном действии квантовой гравитации:

где R — скаляр Риччи, $R_{\mu\nu}$ и $R_{\mu\nu\alpha\beta}$ — тензоры Риччи и Римана соответственно, c_i , α , β и γ — числовые коэффициенты, определенные в [4]. Решения вида «черная дыра» для действия (1) получено и имеет вид (в сигнатуре $(-, +, +, +)$)

$$ds^2 = -f_t dt^2 + f_r dr^2 + r^2 d\Omega^2, \quad (2)$$

где f_t, f_r — метрические функции,

$$f_t \simeq \left(1 - \frac{2G_n M}{r}\right) - \frac{\hat{\alpha} \hbar G_n^2 M}{r^3} + O(G_n^3), \\ f_r \simeq \left(1 - \frac{2G_n M}{r}\right)^{-1} - \frac{\hat{\beta} \hbar G_n^2 M}{r^3} + O(G_n^3).$$

Величины $\hat{\alpha}$ и $\hat{\beta}$ — это линейные комбинации калибровочных коэффициентов из табл. 1 в работе [4], M — масса черной дыры (ЧД), G_n — эффективная гравитационная постоянная.

* E-mail: alexeyev@physics.msu.ru

Подчеркнем несколько важных моментов. Структура нелокальных действий в разных теориях может иметь похожий вид, поэтому и их ЧД-решения будут аналогичны. Наиболее перспективным и хорошо разработанным решением подобного типа является уравнение (2). Особенность его в наличии комбинаций вида $G_n M$, т.е. масса ЧД M умножается на квантовый коэффициент G_n . С учетом реальной массы Sgr A* разница между этими двумя величинами составит по порядку величины 10^{44} , поэтому влияние нелокальной части будет исчезающе малым. Однако продолжение моделирования теней черных дыр важно для того, чтобы а) разработать модельно-независимый подход к учету эффектов квантовой гравитации; б) найти способ учета нелокальных членов для действий аналогичной структуры, но с коэффициентами другого порядка, чтобы применять предложенную схему для теоретического моделирования теней ЧД с дополнительными степенями свободы без добавления новых полей. Аналогично простая оценка применимости метрики (2) со значениями из [4] для описания ускоренного расширения Вселенной (для расчета радиуса разворота [5]) дает отрицательный результат по той же причине, о которой говорилось выше: малости вклада поправок.

Далее, как легко видеть из уравнения (2), ЧД сферически-симметрична, содержит следующие степени разложения. Поскольку изображения теней ЧД при увеличении точности способны дать дополнительную информацию и о структуре теории гравитации (например, о «приливном заряде» [6–11]), представляется интересным использовать последние результаты проекта Event Horizon Telescope (ЕНТ) [12]. Важно, что оба объекта, полученные на ЕНТ, представляют собой вращающиеся ЧД. Между тем обсуждаемая нами метрика из [4] представляет собой невращающуюся ЧД. Таким образом, чтобы повысить точность теоретических предсказаний, необходимо получить решение керровского типа на основе существующего, а после использовать для моделирования полученную метрику керровского типа.

Для выполнения заявленной программы статья построена следующим образом. Раздел 2 посвящен получению вращающейся метрики, в разд. 3 мы обсуждаем особенности теней для вращающихся метрик, в разд. 4 изложены результаты нашего моделирования теней черных дыр в рамках метрики (2) с вращением, в разд. 5 проведено сравнение наших результатов для Sgr A* с полученными от Event

Horizon Telescope, а разд. 6 содержит обсуждение полученных результатов и выводы.

2. ПОЛУЧЕНИЕ ВРАЩАЮЩЕГОСЯ РЕШЕНИЯ

2.1. Использование метода Ньюмена – Яниса

Для получения вращающейся версии метрики черной дыры часто используют алгоритм [11, 13], рассматривающий вращающийся случай как обобщение невращающегося и названный алгоритмом Ньюмена – Яниса [14]. Следуя алгоритму, в качестве первого шага метрику необходимо представить в координатах Эддингтона – Финкельштейна (u, r, θ, ϕ) , используя преобразование

$$dt = \sqrt{\frac{f_r}{f_t}} du + dr. \quad (3)$$

Тогда метрику (2) можно переписать как

$$ds^2 = -f_t du^2 - 2\sqrt{f_r f_t} du dr + r^2 d\Omega^2. \quad (4)$$

Далее, вводим комплексную тетраду

$$e^a = (l^\mu, n^\mu, m^\mu, m^{*\mu}).$$

Условия для тетрады задаем в виде

$$\eta^{ab} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (5)$$

и далее

$$\begin{aligned} l^\mu &= \delta_r^\mu, \\ n^\mu &= \sqrt{\frac{1}{f_r f_t}} \delta_u^\mu - \frac{1}{2f_r} \delta_r^\mu, \\ m^\mu &= \sqrt{\frac{1}{2r^2}} \left(\delta_\theta^\mu + \frac{i}{\sin \theta} \delta_\phi^\mu \right), \\ m^{*\mu} &= \sqrt{\frac{1}{2r^2}} \left(\delta_\theta^\mu - \frac{i}{\sin \theta} \delta_\phi^\mu \right). \end{aligned}$$

Для включения в рассмотрение вращения вводим комплексное преобразование в виде

$$\begin{aligned} r &\rightarrow r' = r - ia \cos \theta, \\ u &\rightarrow u' = u + ia \cos \theta, \end{aligned}$$

где a — угловой момент. После применения преобразования функции $\tilde{f}_t$, $\tilde{f}_r$ и квадрат радиальной координаты r^2 примут вид

$$f_r \rightarrow \tilde{F}_r(r, \theta, a), \quad (6)$$

$$\lim_{a \rightarrow 0} \tilde{F}_r(r, \theta, a) = f_r, \quad (7)$$

$$f_t \rightarrow \tilde{F}_t(r, \theta, a), \quad (8)$$

$$\lim_{a \rightarrow 0} \tilde{F}_t(r, \theta, a) = f_t, \quad (9)$$

$$r^2 \rightarrow \rho^2 = r^2 + a^2 \cos^2 \theta. \quad (10)$$

Следуя рассуждениям [15], необходимо заметить, что преобразования (6)–(9) не являются полностью однозначными, необходимы дополнительные условия. Обычно полагают, что $g_{rt} = g_{r\phi} = 0$. Тогда преобразованная тетрада примет вид

$$l^{\mu'} = \delta_{r'}^{\mu}, \quad (11)$$

$$n^{\mu'} = \sqrt{\frac{1}{\tilde{F}_r \tilde{F}_t}} \delta_{u'}^{\mu} - \frac{1}{2f_r} \delta_{r'}^{\mu}, \quad (12)$$

$$m^{\mu'} = \sqrt{\frac{1}{2\rho^2}} \left(\delta_{\theta}^{\mu} + ia \sin \theta (\delta_{u'}^{\mu} - \delta_{r'}^{\mu}) + \frac{i}{\sin \theta} \delta_{\phi}^{\mu} \right). \quad (13)$$

Используя уравнения (5) и (11)–(13), получим метрику с учетом вращения:

$$\begin{aligned} ds^2 = & -\tilde{F}_t du^2 - 2\sqrt{\tilde{F}_r \tilde{F}_t} dudr + \rho^2 d\theta^2 - \\ & - 2a \sin^2 \theta (\sqrt{\tilde{F}_r \tilde{F}_t} - \tilde{F}_t) dud\phi + \\ & + 2a \sin^2 \theta \sqrt{\tilde{F}_r \tilde{F}_t} dr d\phi + \\ & + \sin^2 \theta \left(\rho^2 + a^2 \sin^2 \theta (2\sqrt{\tilde{F}_r \tilde{F}_t} - \tilde{F}_t) \right) d\phi^2. \end{aligned} \quad (14)$$

На последнем шаге необходимо использовать преобразование координат

$$\begin{aligned} du &= dt + \chi_1(r) dr, \\ d\phi &= d\varphi + \chi_2(r) dr. \end{aligned} \quad (15)$$

Следуя [15], берем $\chi_1(r)$ и $\chi_2(r)$ в виде

$$\chi_1 = -\frac{f_r(\omega + a^2)}{r^2 + a^2 f_r}, \quad (16)$$

$$\chi_2 = -\frac{f_r a}{r^2 + a^2 f_r}, \quad (17)$$

$$\omega = r^2 \sqrt{\frac{1}{f_r f_t}}. \quad (18)$$

Таким образом, окончательный вид метрики керровского типа для обсуждаемой теории имеет вид

$$\begin{aligned} g^{tt} &= -\frac{1}{\rho^2} \left[\frac{(\omega + a^2)^2}{(f_r^{-1} r^2 + a^2)} - a^2 \sin^2 \theta \right], \\ g^{t\phi} &= -\frac{1}{\rho^2} \left[\frac{(\omega + a^2)a}{(f_r^{-1} r^2 + a^2)} - a \right], \\ g^{\phi\phi} &= -\frac{1}{\rho^2} \left[\frac{a^2}{(f_r^{-1} r^2 + a^2)} - \frac{1}{\sin^2 \theta} \right], \\ g^{\theta\theta} &= \frac{1}{\rho^2}, \quad g^{rr} = \frac{f_r^{-1} r^2 + a^2}{\rho^2}. \end{aligned} \quad (19)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \rho^2 &= r^2 + a^2 \cos^2 \theta, \\ f_s &= 1 - \frac{2MG_n}{r}, \\ f_{ex} &= \frac{\hbar G_n^2 M}{r^3}, \\ \omega &= r^2 \left(1 + \frac{(\hat{\alpha} + \hat{\beta}) f_{ex}}{2} \right). \end{aligned}$$

2.2. Уравнение Гамильтона – Якоби

Для уравнений траекторий фотонов в окрестности вращающейся черной дыры необходим вид функций $S_r(r)$ и $S_{\theta}(\theta)$ из уравнения Гамильтона – Якоби. В случае изотропных геодезических это уравнение примет вид

$$g^{\mu\nu} \frac{\partial S}{\partial x^{\mu}} \frac{\partial S}{\partial x^{\nu}} = 0. \quad (20)$$

Так как полученная метрика не имеет явной зависимости от координат t и ϕ , существуют две сохраняющиеся величины: $E = -p_t$ и $L_z = p_{\phi}$ (энергия и угловой момент фотона относительно оси симметрии). Поэтому для разделения переменных ищем решение в виде

$$S = -Et + L_z \phi + S_r(r) + S_{\theta}(\theta). \quad (21)$$

Из уравнения (20) легко видеть, что уравнения для p_r и p_{θ} разделяются:

$$\frac{\rho^4(\dot{r})^2}{E^2} = \mathcal{R}(r), \quad (22)$$

$$\frac{\rho^4(\dot{\theta})^2}{E^2} = \Theta(\theta), \quad (23)$$

где

$$\mathcal{R}(r) = (\omega + a^2 - a\lambda)^2 - (f_r^{-1} r^2 + a^2) \left[\eta + (a - \lambda)^2 \right],$$

$$\Theta(\theta) = \eta + \cos^2 \theta \left(a^2 - \frac{\lambda}{\sin^2 \theta} \right). \quad (24)$$

Здесь $\eta = Q/E^2$, $\lambda = L_z/E$, Q — картеровская постоянная разделения.

Для вычисления сферической орбиты фотона необходимо решить уравнения

$$\mathcal{R} = 0, \quad (25)$$

$$\frac{d\mathcal{R}}{dr} = 0. \quad (26)$$

Подставляя уравнение (24) в (25) и (26), находим решение для λ и η в виде

$$\lambda = \frac{\omega + a^2}{a} - \frac{2\omega' (f_r^{-1}r^2 + a^2)}{a (f_r^{-1}r^2)'}, \quad (27)$$

$$\eta = \frac{4(f_r^{-1}r^2 + a^2)}{(f_r^{-1}r^2)'^2} \omega'^2 - \frac{1}{a^2} \left[\omega - \frac{2(f_r^{-1}r^2 + a^2)}{(f_r^{-1}r^2)'} \omega' \right]^2,$$

где штрихами обозначены производные по r . Наконец, рассматривая плоскость, перпендикулярную направлению к удаленному наблюдателю, координаты тени можно записать как

$$x' = -\frac{\lambda}{\sin \theta_0}, \quad (28)$$

$$y' = \pm \sqrt{\eta + a^2 \cos^2 \theta_0 - \frac{\lambda^2}{\tan^2 \theta_0}}, \quad (29)$$

где θ_0 — телесный угол между плоскостью вращения черной дыры и лучом зрения наблюдателя.

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕНИ ВРАЩАЮЩЕЙСЯ ЧЕРНОЙ ДЫРЫ: ОСОБЕННОСТИ УЧЕТА ВРАЩЕНИЯ

С использованием языка Python проведено численное моделирование тени для метрики черной дыры (19). С помощью выражений (28) и (29) рассчитывались координаты X и Y на картинной плоскости. Метрика (19) использовалась с различными значениями как параметра вращения a , так и поправочных коэффициентов α и β .

Как показано ранее [16], тень вращающейся черной дыры обладает следующими признаками.

1. Горизонтальное смещение. Смещение тени вдоль положительной оси x может быть найдено с помощью выражения

$$D = \frac{x_{min} + x_{max}}{2}, \quad (30)$$

где x_{min} и x_{max} — минимальное и максимальное значения координаты x тени ЧД.

2. Асимметрия. При больших значениях параметра вращения a появляется асимметрия тени [11]:

горизонтальный диаметр становится меньше вертикального, который остается примерно постоянным. Таким образом, мерой асимметрии является горизонтальный диаметр тени:

$$\Delta x = x_{max} - x_{min}, \quad (31)$$

где x_{max} и x_{min} — минимальная и максимальная координаты x .

3. Диаметры. Обозначаем горизонтальный диаметр как

$$\Delta x = x_{max} - x_{min} = x_R - x_L, \quad (32)$$

где введены обозначения L и R для крайней левой и крайней правой точек края тени. Аналогично определяем вертикальный диаметр:

$$\Delta y = y_{max} - y_{min} = y_T - y_B = 2y_T, \quad (33)$$

где B и T — нижняя и верхняя точки края тени. Из-за симметрии тени $y_B = y_T$, и на рис. 1 *a* показана связь между Δy , Δx и точками R, L, T и B .

4. Круговая аппроксимация. Поскольку тень является почти круглой, в работе [17] предложено использовать точки T, R, B как точки, лежащие на окружности. Первой наблюдаемой величиной является радиус тени r_s . В качестве второй наблюдаемой величины вводим параметр искажения

$$\delta_{cs} = \Delta_{cs}/r_s, \quad (34)$$

где Δ_{cs} — расстояние от окружности до точки L на тени (показано на рис. 1 *b*).

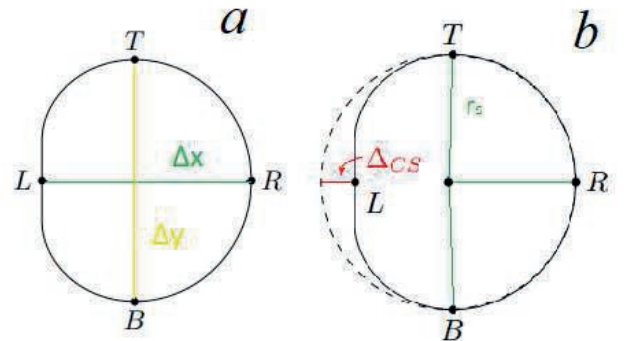


Рис. 1. Предельные значения тени R, L, T и B , а также диаметры тени Δx и Δy (*a*). Наблюдаемые r_s и Δ_{cs} , полученные из окружности, проведенной через точки T, R и B (*b*)

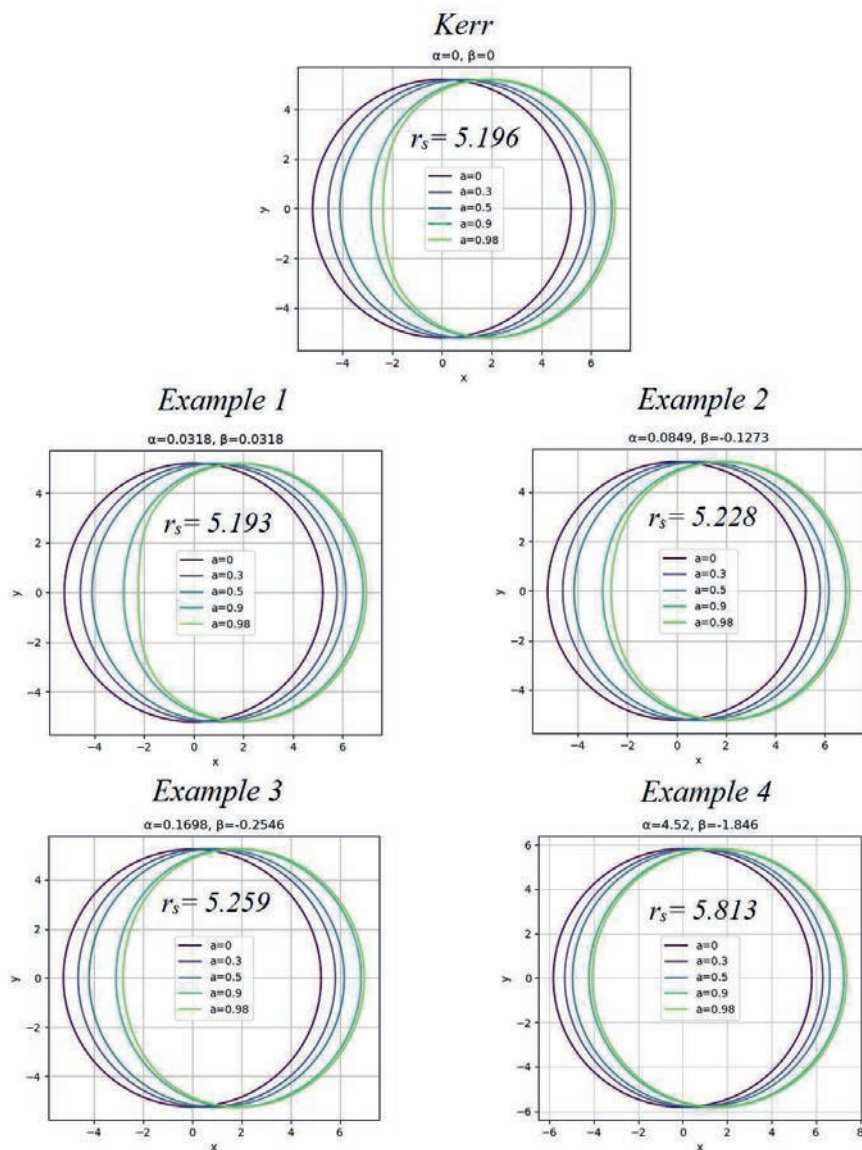


Рис. 2. Профили тени черной дыры при различных a для случая метрики Керра и различных фиксированных полей при угле наклона плоскости вращения $\theta_0 = \pi/2$

4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕНИ ЧЕРНОЙ ДЫРЫ ДЛЯ МЕТРИКИ (19)

После нескольких предварительных замечаний можно приступить к расчету зависимости размера тени от α и β . Применяя гравитационные поправки к метрике стабильной звезды, удовлетворяющей уравнению Толмена – Оппенгеймера – Волкова [18], мы вводим новые переменные $\alpha = \hat{\alpha}$ и $\beta = \hat{\beta}$, которые являются модельно-независимыми.

Необходимо отметить, что в качестве примеров мы используем значения коэффициентов из [4]. Таким образом, получены изображения теней ЧД для

$M = 1^1$) и различных значений a для метрики Керра и ее расширения, определенные в [18] (в скалярном поле $\xi = 1/3$), см. рис. 2. Угол плоскости вращения равен $\theta_0 = \pi/2$. Заметим две основные особенности: во-первых, тень смещается от оси симметрии с увеличением a и, во-вторых, тень становится асимметричной вдоль направления x для больших значений a . Обе особенности исчезают при $a \rightarrow 0$, когда круглая тень для метрики Шварцшильда восстанавливается. Также заметим, что при угле $\theta_0 = \pi/2$ размер

¹⁾ Поскольку в реальном случае $M = 10^{44}$, эффект исчезает, как было указано во Введении.

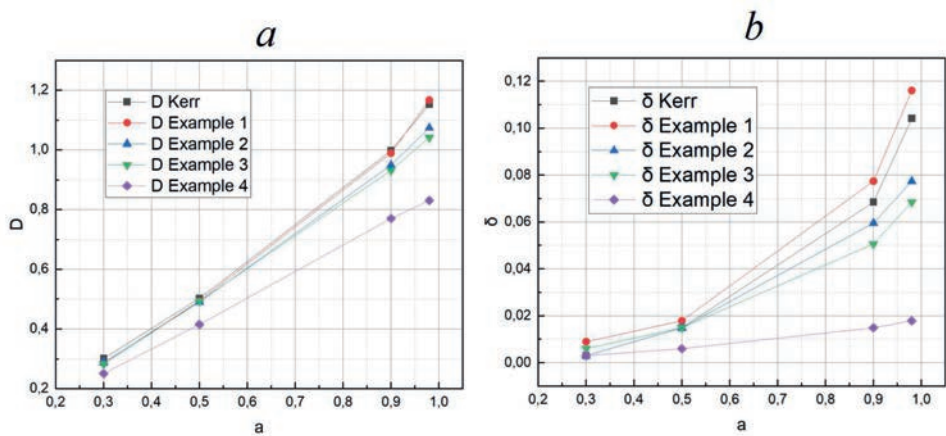


Рис. 3. Зависимости смещения D (a) и параметра искажения δ (b) от параметра вращения a для случая метрики Керра и различных фиксированных полей при угле наклона плоскости вращения $\theta_0 = \pi/2$

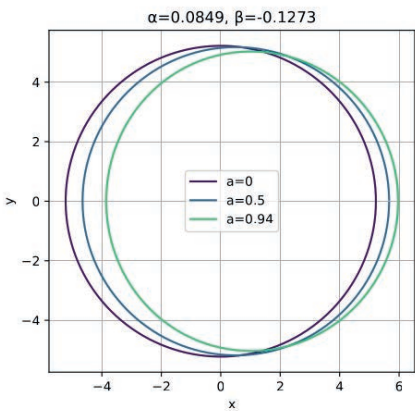


Рис. 4. Профили тени черной дыры при различных a для случая поля примера 2 при угле наклона плоскости вращения $\theta_0 = \pi/6$ (Sgr A*)

тени не меняется из-за вращения (поскольку вертикальный диаметр остается неизменным).

По результатам моделирования теней черных дыр были получены значения эффективных радиусов теней r_s (см. таблицу).

Таблица. Значения параметров α и β , а также эффективных радиусов теней r_s

Тип решения	α	β	r_s
Керр	0	0	5.196
Пример 1	0.0318	0.0318	5.193
Пример 2	0.0849	-0.1273	5.228
Пример 3	0.1698	-0.2546	5.259
Пример 4	4.52	-1.846	5.813

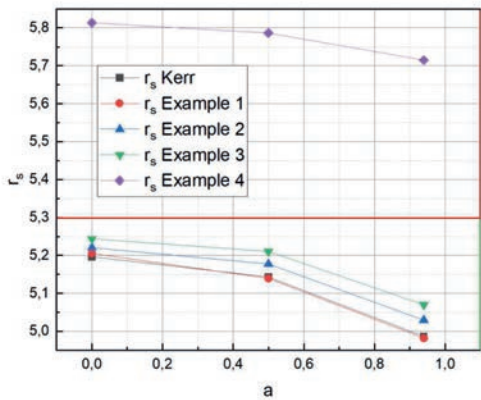


Рис. 5. Зависимости размера тени r_s от параметра вращения a для случая метрики Керра и различных фиксированных полей при угле наклона плоскости вращения $\theta_0 = \pi/6$ (Sgr A*). Красной линией выделена область, которая противоречит результатам наблюдения Sgr A*, зеленой — разрешенная

Поскольку ЕНТ были получены ограничения на размер тени черной дыры ($4.3M < r_s < 5.3M$) [19], можно отбросить последний вариант в таблице (пример 4).

Перейдем к детальному анализу изображений теней вращающихся черных дыр, а именно смещения D и параметра искажения δ . На рис. 3 a показаны зависимости смещения D от параметра вращения a во всех обсуждаемых ранее случаях: с увеличением модуля значений параметров α и β смещение становится меньше (единственное исключение — это сильное вращение $a = 0.98$ и значение для случая примера 1, что, скорее всего, связано с тем, что коэффициент β в данном случае положителен, а в остальных случаях отрицателен). Также в случае больших зна-

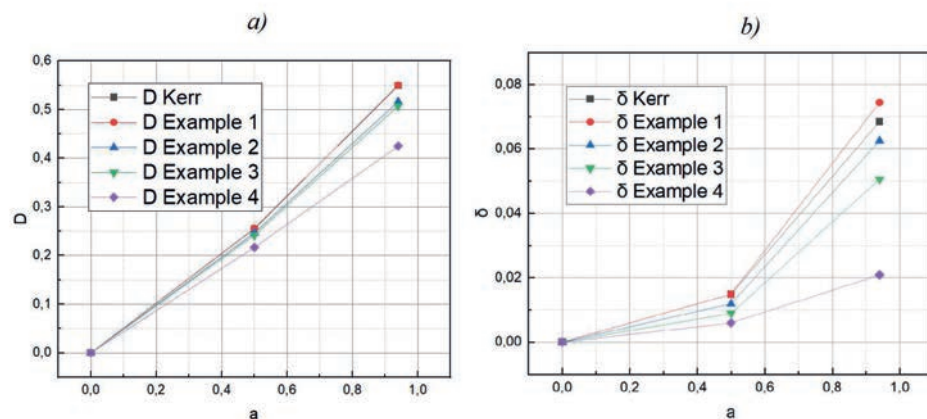


Рис. 6. Зависимости смещения D (a) и параметра искажения δ (b) от параметра вращения a для случая метрики Керра и различных фиксированных полей при угле наклона плоскости вращения $\theta_0 = \pi/6$ (Sgr A*)

чений модуля коэффициентов α и β смещение линейно зависит от параметра вращения a . Однако на практике данный параметр невозможно определить корректно, поскольку нет информации о точном начале координат для данной метрики. Теперь перейдем к параметру искажения δ (рис. 3 b). Больше всего тень отличается от сферической формы в случае примера 1. При этом в случае примера 4 при больших модулях α и β тень даже при больших значениях параметра вращения a остается практически сферически-симметричной.

5. ОГРАНИЧЕНИЯ ОТ РЕЗУЛЬТАТОВ НАБЛЮДЕНИЙ SGR A*

Теперь перейдем непосредственно к сравнению с результатами фотографирования черной дыры Sgr A*. В [19] показано, что наиболее вероятные значения параметра вращения a — это 0.5 и 0.94. Эти предположения оказались возможны, поскольку Sgr A* находится в нашей галактике и удалось получить данные по орбитам звезд вокруг этой ЧД. На рис. 4 показаны профили теней черной дыры Sgr A* из данных ЕНТ (наклон плоскости вращения $\theta_0 = \pi/6$, значения параметра вращения a равны 0.5 и 0.94). Также, для сравнения, показан случай с $a = 0$. Как можно заключить из профилей теней, в случае данного угла наклона форма тени искажается незначительно, но при этом радиус тени меняется. Начнем с анализа размера тени ЧД (рис. 5). В отличие от случая $\theta_0 = \pi/2$, при $\theta_0 = \pi/6$ размер тени зависит от параметра вращения a . Как следует из графика, ограничения ЕНТ проходят все поля (зеленая область), кроме поля из примера 4 (уже в красной области). Теперь перейдем к смещению D (рис. 6 a).

Закключаем, что смещение значительно меньше, чем в рассмотренном в разд. 4 случае. Что касается параметра искажения δ (рис. 6 b), максимальное искажение получится при $a = 0.94$ и равно около 5–8% (кроме случая примера 4). При этом при параметре вращения $a = 0.5$ искажение составит около 1.5%.

6. ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В данной работе с помощью алгоритма Ньюмена–Яниса было получено вращающееся решение для модели квантовой гравитации с действием (1). Проведено моделирование тени ЧД для вращающейся метрики для чисто квазикерровского случая и с учетом дополнительных полей в пределе $M = 1$. Для более наглядного представления результатов выбран угол $\theta_0 = 90^\circ$, поскольку в этом случае тень больше деформируется при сильном вращении. Из ограничений на размер тени [12] отброшен случай примера 4 ($r_s = 5.813$ при максимально разрешенном 5.3). Также показано, что при больших значениях a при всех возможных полях, кроме примера 4 (который уже отброшен), тень черной дыры сильно деформируется. Для метрики типа Керра и примера 1 деформация составляет около 10–11%, а для примера 2 и примера 3 — 5–8%. Для фиксации этой деформации требуется гораздо меньшее разрешение, чем для фиксации изменения размера тени из-за поправок второго и третьего порядков, как было показано ранее [6–10]. В обсуждаемом приближении $M = 1$ поправки и вращение вносят противоположные друг другу вклады и, следовательно, могут компенсировать друг друга. Таким образом, в будущем при повышении точности наблюдений и, следовательно, теоретического

воспроизведения новых результатов можно было бы учитывать нелокальные члены (если они имеют порядок, приближающийся к массе ЧД) вместо введения новых полей.

С помощью результатов ЕНТ [19] показано, что наиболее вероятный угол наклона для Sgr A* составляет $\theta_0 = 30^\circ$, а наиболее вероятные значения a — это 0.5 и 0.94. Нами показано, что в упомянутом случае (в гипотетическом случае $M = 1$) тень деформируется несущественно. При $a = 0.94$ деформация составит около 5–8% (кроме примера 4), а при $a = 0.5$ — около 1.5%. Поэтому при дальнейшем улучшении разрешающей способности можно будет точно определить параметры вращения Sgr A*. Также при данном наклоне плоскости вращения размер тени зависит от параметра вращения a , что также поможет определить его значение при лучшей точности наблюдений.

В итоге нами предложен алгоритм учета нелокальных гравитационных эффектов при моделировании теней ЧД. Алгоритм не зависит от ультрафиолетового предела теории квантовой гравитации и может быть легко масштабирован на другие нелокальные теории.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №23-22-00073).

ЛИТЕРАТУРА

1. А. О. Барвинский, УФН **175**, 569 (2005).
2. Е. Е. Боос, В. Е. Буничев, И. П. Волобуев, М. Н. Смоляков, ЭЧАЯ **43**, 1 (2012).
3. S. Alexeyev, X. Calmet, and B. Latosh, Phys. Lett. B **776**, 111 (2018).
4. X. Calmet, R. Casadio, and F. Kuipers, Phys. Rev. D **100**, 086010 (2019).
5. С. О. Алексеев, Б. Н. Латош, В. А. Ечеистов, ЖЭТФ **152**, 1271 (2017).
6. A. Zakharov, Phys. Rev. D **90**, 062007 (2014).
7. С. О. Алексеев, Д. А. Стародубцева, ЖЭТФ **138**, 652 (2010).
8. В. А. Прокопов, С. О. Алексеев, О. И. Зенин, ЖЭТФ **162**, 108 (2022).
9. В. А. Прокопов, С. О. Алексеев, О. И. Зенин, ЖЭТФ **162**, 878 (2022).
10. S. Alexeyev and V. Prokopov, Universe **8**, 283 (2022).
11. С. О. Алексеев, В. А. Прокопов, ЖЭТФ **157**, 796 (2020).
12. The Event Horizon Telescope Collaboration, Astrophys. J. Lett. **930**, L13 (2022).
13. H. Erbin, Universe **3**, 19 (2017).
14. E. T. Newman and A. I. Janis, J. Math. Phys. **6**, 915 (1965).
15. H. C. D. Lima Jun., L. C. B. Crispino, P. V. P. Cunha, and C. A. R. Herdeiro, Eur. Phys. J. C **80**, 1036 (2020).
16. H. Kenta and K. Maeda, Phys. Rev. D **80**, 024042 (2009).
17. K. Hioki and Kei-ichi Maeda, Phys. Rev. D **80**, 024042 (2009).
18. X. Calmet and B. K. El-Menoufi, Eur. Phys. J. C **77**, 243 (2017).
19. The Event Horizon Telescope Collaboration, Astrophys. J. Lett. **930**, L17 (2022).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКЛАСТЕРОВ Ag–Au

С. Л. Гафнер*, Ю. Я. Гафнер, Л. В. Редель, Ж. В. Головенько

Хакасский государственный университет им. Н. Ф. Катанова
655017, Абакан, Россия

Поступила в редакцию 28 июля 2023 г.,
после переработки 14 ноября 2023 г.
Принята к публикации 15 ноября 2023 г.

При производстве SERS-подложек используют два основных подхода к формированию массива плазмонных наночастиц: фотолитографию и химические методы, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. Возможен еще способ термического испарения в вакууме, который и был выбран для анализа методом компьютерного моделирования. Для этого применялась молекулярно-динамическая имитация процессов кристаллизации массива бинарных наночастиц Ag–Au, позволяющих плавно регулировать длину волны плазмонного резонанса. Было создано три массива наночастиц Ag–Au диаметром 2.0, 4.0 и 6.0 нм различного целевого состава от $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$ до $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$, которые подвергались процедуре охлаждения из расплава с различным темпом отвода термической энергии. В ходе моделирования формирования внутреннего строения наночастиц Ag–Au были сделаны выводы о зависимости данных процессов от целевого состава, размера и уровня термического воздействия. На основе полученных закономерностей были предложены корректировки технологического процесса создания SERS-подложек с использованием бинарных наночастиц Ag–Au.

DOI: 10.31857/S0044451024040060

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящий момент металлические наноматериалы различного вида уже широко используются в многочисленных областях науки и техники из-за наличия особенных, по отношению к соответствующим объемным телам, каталитических, магнитных, оптических и механических свойств. Рассмотрим только одну из возможных сфер их приложения, а именно применение в нанооптике. Здесь наночастицы ряда металлов из-за явления локализованного поверхностного плазмонного резонанса (LSPR) могут служить в качестве своеобразных антенн для передачи энергии электромагнитных волн [1, 2], что представляет самый широкий простор их техническому применению [3]. Другим хорошо известным способом использования плазмонных наноструктур считается поверхностное комбинационное рассеяние света (SERS) [1]. При этом увеличение чувстви-

тельности SERS-структуры может быть достигнуто за счет роста энергии падающей электромагнитной волны благодаря усилению поля вблизи поверхностей наночастиц также из-за локализованного плазмонного резонанса. Однако эти особенности поведения металлических наночастиц сильно зависят от способа синтеза наноматериалов, поскольку именно он определяет их окончательную форму, размер, внутреннее строение, состав и химическую стабильность.

Сконцентрируемся далее на вопросе строения получаемых в ходе различного вида синтеза наночастиц. Предполагается, что монометаллические наночастицы имеют три основные структурные формы: декаэдрическую (Dh), кубооктаэдрическую (ОЦК, ГЦК или ГПУ) и икосаэдрическую (Ih). В икосаэдре основной упор делается на формировании плоскостей (111), что приводит к самой низкой поверхностной энергии, но подразумевает большую внутреннюю деформацию ядра наночастицы. В случае кубооктаэдрона такой деформации ядра нет, а значительная большая поверхностная энергия частицы наблюдается в основном из-за образования плоскостей (111) и (100). Декаэдр имеет умерен-

* E-mail: sgafner@rambler.ru

ную внутреннюю деформацию и меньшие по размеру фасеты также из плоскостей (111) и (100), являясь фактически промежуточной формой между икосаэдром и структурой, характерной для объемной фазы. Таким образом, в случае монометаллических наночастиц наблюдается следующее явное соотношение между поверхностными энергиями γ : $\gamma(111) < \gamma(100) < \gamma(110)$.

Добавление в наночастицу второго металла приводит к существенному изменению ее физико-химических свойств, что выражается и в изменении ее морфологии. Экспериментальные и теоретические данные демонстрируют значительные флуктуации в термодинамике и процессах структурообразования малых нанокластеров даже в случае добавления в них только одного примесного атома. При этом наносплавы могут представлять более разнообразный спектр внутреннего строения, включая и неправильную морфологию (треугольные, шестиугольные, квазиудлиненные пластины и т. д.) [4, 5]. Также оно может быть смешанного или разделенного по химической фазе типа [6], например, представлять собой структуру ядро-оболочечного вида, в которой ядро одного атомного сорта покрыто оболочкой второго химического элемента [7, 8]. Могут быть сформированы и янус-подобные частицы, где разные металлы сплава разделены в двух половинках единой наночастицы. Кроме того, наночастицы, синтезированные физическими методиками, в основном при вариации конденсации из газовой фазы, часто представляют собой множество некристаллических структур. В целом можно сказать, что с точки зрения строения и формы о биметаллических наночастицах все же известно сравнительно мало.

Нанокристаллы благородных металлов (Au, Ag) привлекли большое научное внимание в нанооптике из-за уникальных характеристик локализованного поверхностного плазмонного резонанса, демонстрируя LSPR-полосу в видимой области спектра. При этом их коэффициент экстинкции оказался как минимум на три-четыре порядка выше, чем у любой органической молекулы. Следовательно, данные наноматериалы представляют собой привлекательные преобразователи, например, для разработки колориметрических биосенсоров [9].

Сейчас именно наночастицы золота (Au НЧ) получили наибольшее распространение благодаря их хорошо освоенному синтезу, высокой химической стабильности и биосовместимости. Однако, по сравнению с Au НЧ, наночастицы серебра (Ag НЧ) того же размера имеют гораздо более высокий коэф-

фициент экстинкции и их использование, таким образом, может значительно улучшить чувствительность наночастиц. До сих пор огромный потенциал наночастиц серебра использовался недостаточно, в основном из-за легкого химического разложения в результате окисления и плохой коллоидной стабильности в отсутствие органического покрытия [10]. Однако эти покрытия не подходят для сенсорных приложений, поскольку они изолируют металлическое ядро от окружающей среды, что предотвращает сдвиг полосы LSPR, который обычно используется для обнаружения присутствия аналита. Поэтому одним из путей решения данной проблемы может стать формирование бинарных наночастиц Ag–Au, которые ожидаемо должны обладать большей химической стабильностью за счет присутствия атомов золота на поверхности.

Отметим, что на величину локализованного поверхностного плазмонного резонанса влияет множество факторов. В первую очередь это, конечно, размер. Так, при увеличении средней величины частиц в массиве максимальное положение LSPR-пика смещается в сторону длинных волн [11]. Но материал наночастиц воздействует на положение LSPR-максимума даже в большей степени. Изменение среднего диаметра частиц от $D = 7$ нм до $D = 60$ нм позволяет варьировать положение LSPR-максимума в диапазоне порядка 50 нм. Однако при плавном изменении состава наночастиц сплава Ag–Au от Ag к Au его можно варьировать уже в пределах порядка 120 нм [1]. Теоретическое моделирование [12] показывает, что λ_{max} в спектрах поглощения сферических наночастиц Ag–Au практически линейно зависит от их состава, т. е. от молярного соотношения металлов в частице.

Таким образом, бинарные наночастицы сплава золота и серебра представляют большой практический интерес в связи с возможностью настройки спектрального положения и амплитуды LSPR путем изменения состава, размера, формы, структуры и диэлектрического окружения наночастиц. Корректировка целевого химического состава наносплава открывает дополнительный путь для управления оптоэлектронными свойствами, а также может улучшить практически важные характеристики наночастиц. Поскольку система Ag–Au представляет собой ряд непрерывных твердых растворов, появляется возможность плавного изменения положения LSPR-максимума в диапазоне длин волн, соответствующих чистому Ag и чистому Au, путем выбора процентного соотношения компонентов [2].

Помимо этого, при плазмонных эффектах огромную роль играет качество и вид строения наночастицы. Достижение конкретной морфологии частиц зависит исключительно от правильного сочетания прекурсоров, а также подходящего подбора температуры [13]. Таким образом, целью данной работы было исследование методами компьютерного моделирования процессов формирования внутреннего строения наночастиц бинарного сплава Ag–Au в зависимости от их целевого состава, размера и уровня термического воздействия в ходе имитации некоторых методик физического синтеза.

2. КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ

Для физически корректного решения поставленной задачи необходимо, прежде всего, определить методику исследования. Несомненно, результаты реальных экспериментов являются именно тем фактором, который позволяет проверить наши предположения и гипотезы. Но в случае анализа термической эволюции малых наночастиц (нанокластеров) не все так однозначно. В конечном итоге экспериментально было зафиксировано, что внутреннее упорядочение наночастиц даже при комнатной температуре является очень сложным процессом, зависящим от размера частиц и свойств окружающей среды.

На наш взгляд, наиболее подходящим способом получения интересующей нас информации может стать компьютерное моделирование. Данная методика позволяет варьировать в самых широких пределах целый ряд как внутренних, так и внешних параметров нанокластеров (размер, форму, начальное строение, температуру, темп подвода/отвода термической энергии и т.д.), что дает нам широкий простор для возможных модельных опытов, часто недоступный при проведении реальных экспериментов. В качестве основы моделирования был выбран метод молекулярной динамики (МД), который является достаточно адекватным с точки зрения определения структур металлических наночастиц с интересующим нас размером.

Другим важным моментом моделирования реальных систем является выбор правильной формы межатомного взаимодействия. Как показала практика, применение ЕАМ-потенциала (метод погруженного атома) при имитации малых металлических наночастиц не может считаться особо успешным в силу базовых особенностей построения такого рода взаимодействия. В случае достаточно боль-

ших частиц такой метод способен дать адекватные результаты, но при анализе изучаемых нами малых нанокластеров полученные на его основе данные перестают быть физически корректными.

Поэтому в представленной работе компьютерное моделирование наночастиц Ag–Au проводилось с использованием модифицированного потенциала сильной связи ТВ-SMA [14], хорошо зарекомендовавшего себя при исследовании внутреннего строения нанокластеров различных химических элементов. Метод основан на том, что большая группа свойств переходных металлов может быть полностью определена из плотности состояний внешних d -электронов. Второй момент плотности состояния есть μ_2 и экспериментально установлено, что энергия когезии металлов пропорциональна ширине плотности состояний, которая в приближении вторых моментов есть просто $\sqrt{\mu_2}$. Если принимаются во внимание только $dd\sigma$ -, $dd\pi$ - и $dd\delta$ -орбитали, то, согласно данной модели, зонная энергия атома i может быть записана как функция

$$E_B^i = - \left(\sum_j \xi_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta}-1)} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

которая зависит только от расстояния между атомами i и j , т.е. r_{ij} , и формально является тем же самым, что и функция погружения в методе погруженного атома. Кроме того, модель имеет слагаемое, отвечающее за отталкивающее взаимодействие, в виде суммы борн-майеровских парных ионных потенциалов:

$$E_R^i = \sum_j A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta}-1)}, \quad (2)$$

где α и β — различные типы атомов. Таким образом, полная энергия системы имеет вид

$$E_C = \sum_j (E_R^i + E_B^i). \quad (3)$$

Значения величин $\xi_{\alpha\beta}$, $p_{\alpha\beta}$, $A_{\alpha\beta}$, $q_{\alpha\beta}$ и $r_0^{\alpha\beta}$, а также радиус обрезания потенциала r_c , определяют параметры элементов системы и взяты непосредственно из работы [14]. Величины $\xi_{\alpha\beta}$, $p_{\alpha\beta}$, $A_{\alpha\beta}$ и $q_{\alpha\beta}$ находятся подгонкой к экспериментальным значениям энергии когезии, параметру решетки, объемному модулю B и упругим постоянным C_{44} и C' .

Потенциалы, разработанные в [14], очень хорошо зарекомендовали себя при моделировании систем в кристаллическом состоянии и прошли по-

дробную успешную проверку по многим показателям. В частности, было проведено сравнение с экспериментальными данными ряда параметров точечных дефектов (вакансий, междоузлий и их малых комплексов), ряда термодинамических свойств металлов (температуры плавления, теплоты перехода, теплоемкости, коэффициента теплового расширения, константы Грюнайзена и т. д.), а также фоновых спектров. Отметим, что рассчитанные в [14] характеристики в сравнении с экспериментальными результатами имеют расхождение не более 3–5%.

Температура системы определялась посредством средней кинетической энергии атомов, рассчитанной при помощи скоростного алгоритма Верле [15] с шагом по времени 1.0 фс. В качестве начальных объектов были использованы сферические кластеры, получаемые при вырезании из идеальной кристаллической решетки Ag, в которых часть атомов серебра была случайным образом заменена атомами золота в интересующем нас целевом процентном соотношении.

Также важным аспектом моделирования является взаимодействие системы с тепловым резервуаром. Для метода молекулярной динамики естественным является микроканонический (NVE) ансамбль, для которого постоянной величиной является энергия. Для подобных целей был предложен и развит целый ряд специальных методик, и в частности термостат Андерсена, который использовался нами при вычислениях.

Данный термостат применяется для моделирования процесса плавного изменения температуры с заданной скоростью. Для решения такой задачи атомы НЧ Ag–Au испытывают случайные столкновения с некими виртуальными объектами, имитирующими атомы холодного инертного газа. Эффект столкновений проявляется в том, что скорость НЧ Ag–Au понижается случайным образом по сравнению с распределением Максвелла–Больцмана при предыдущей температуре. В нашем случае скорость охлаждения атомов рассматриваемого металла контролируется частотой их столкновений с атомами теплового резервуара. Далее на основе термостата Андерсена была проведена процедура плавного охлаждения НЧ Ag–Au к комнатной температуре с тремя различными темпами отвода термической энергии. Диапазон имитируемых скоростей термического воздействия составлял от $0.25 \cdot 10^{12}$ К/с до $1.25 \cdot 10^{12}$ К/с, что соответствовало времени моделирования 2.5 нс и 0.5 нс соответственно. Данный диапазон скоростей является типичным для рассматриваемых в работе задач, что подтверждается, к при-

меру, исследованием [16].

Моделирование проводилось с использованием компьютерной программы MDNTP, разработанной Dr. Ralf Meyer, University Duisburg Germany. Далее при помощи визуализаторов OVITO и xmakemol определялись реальный внешний вид и структура изучаемых наночастиц.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В последние несколько десятилетий большое количество исследований было посвящено контролируемому синтезу наночастиц благородных металлов с однородной морфологией и размером. Так, были существенно развиты следующие методы производства: сольвотермический [17–19], электрохимический [20, 21] и фотохимический [22], позволяющие получать металлические НЧ с различным правильным внутренним строением. Например, Миркин и др. провели трансформацию нанокристаллов серебра из сферических в икосаэдрические [23]. Ян и др. успешно получили разветвленные нанокристаллы золота с настраиваемыми характеристиками локального поверхностного плазмонного резонанса (LSPR) и использовали полученные Au НЧ в качестве субстрата для количественного определения концентрации гема в цитозоле эритроцитов человека [24]. При этом структура синтезированных наночастиц исследовалась методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновской абсорбционной спектроскопии тонкой структуры (EXAFS) и рентгеновской дифракции.

Если же рассматривать подготовку SERS-подложек, то здесь существует два основных подхода. Первый является наиболее точным и предполагает использование методов фотолитографии. Он позволяет формировать высокоупорядоченные нанобъекты, расположенные на поверхности с заданными одинаковыми размерами НЧ и определенными расстояниями между ними. Естественно, такие структуры имеют высокий SERS-эффект и наилучшую воспроизводимость результатов измерений. Единственным недостатком таких SERS-подложек является большая трудоемкость изготовления и неизбежно высокая стоимость. Второй подход заключается в формировании наночастиц из растворов химическими методами, что является самым простым и дешевым способом. Данный метод позволяет достаточно хорошо контролировать размер частиц, однако перенос этих частиц на поверхность твердого тела с образовани-

ем упорядоченного массива плохо воспроизводим. Часто наночастицы бесконтрольно хаотично накапливаются в агломераты, что делает невозможным воспроизведение результатов измерений на таких поверхностях [1].

Однако упорядоченные массивы НЧ на SERS-подложках можно формировать и физическим методом термического испарения в вакууме. Частицы в таких массивах имеют разный диаметр, но их распределение является гауссовым, при этом средний размер частиц хорошо контролируется и воспроизводится [1, 2], так же как и расстояние между ними. Этот способ занимает промежуточное положение по сравнению с двумя указанными выше методиками. Он значительно дешевле и менее трудоемок по сравнению с литографическим методом, более точен и воспроизводим, чем химический.

Так как для моделирования процессов формирования строения бинарных наночастиц Ag–Au был выбран именно данный вариант подготовки SERS-подложки [1, 2], то рассмотрим его более подробно. Исходный конденсат из атомов Ag и Au получался в результате испарения серебряной и золотой навесок и далее сформированные из газовой фазы частицы осаждались на инертную поверхность. Испаренные в вакуум из точечного источника атомы сохраняли высокую температуру, поскольку траектории их движения являются расходящимися, а концентрация атомов в вакууме мала. Все это делает обмен энергией между ними маловероятным [2]. Объединение атомов в димеры также приводит к резкому росту кинетической энергии в системе, что дает аналогичный резкий рост температуры. То есть когда два отдельных атома сталкиваются с образованием устойчивой связи между ними, часть энергии связи трансформируется в кинетические степени свободы, что и вызывает рост температуры [25, 26]. По этой причине при конденсации методом [1, 2] мы фактически имеем дело с воздействием горячего потока из наночастиц на поверхность осаждения. Данный момент синтеза представляется нам достаточно важным, так как на подложку наносятся бинарные наночастицы Ag–Au именно в разупорядоченном, аморфном состоянии.

Как было показано в [2], начальный конденсат в этом случае представлял собой массив небольших отдельно расположенных частиц довольно сложной формы, не являющейся сферической. Далее полученные образцы были подвергнуты отжигу в вакууме при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-5}$ Торр в течение 60 мин, что привело к трансформации массива частиц произвольного внешнего вида в массив НЧ с

формой, близкой к сферической [2], который затем и охлаждался к комнатной температуре. Подобный результат фиксировался и в других опытах [27, 28].

Для компьютерной имитации указанных выше процессов нами были созданы три первичных массива НЧ Ag–Au с идеальным ГЦК-строением диаметром 2.0, 4.0 и 6.0 нм различного целевого состава от Ag₉₀Au₁₀ до Ag₅₀Au₅₀. Затем наночастицы бинарного соединения Ag–Au были нагреты с целью полного разрушения дальнего порядка в них до температур $T = 1500$ К, что исключало наличие остаточных зародышей кристаллической фазы в НЧ. После процесса формирования массива НЧ Ag–Au с первичным аморфным строением он подвергался процедуре плавного охлаждения с регулируемым темпом отвода тепловой энергии до температуры 300 К.

Проведенное моделирование показало, что даже при незначительном добавлении в Ag-кластер примеси золота, результат может достаточно сильно отличаться от случая химически чистого металла. Приведем вначале наши данные для Ag НЧ, подвергнутых точно такой же компьютерной имитации [29]. Здесь была исследована зависимость процентного соотношения появления аморфных и кристаллических структур от размера кластера и скорости вывода тепла из модельной системы. Анализ результатов, полученных при охлаждении нанокластеров серебра различного диаметра из расплавленного состояния, показал, что существует явная зависимость процесса формирования кристаллической или аморфной структуры от скорости отвода термической энергии. Ограничимся здесь рассмотрением только двух предельных имитировавшихся скоростей охлаждения. При низком темпе отвода тепловой энергии, соответствующем времени охлаждения $\tau = 2.0\text{--}2.5$ нс, все Ag НЧ ($D = 2.0\text{--}10.0$ нм) обладали явно выраженной кристаллической структурой (Ih, Dh, ГЦК/ГПУ). При уменьшении времени охлаждения до 0.5 нс наблюдалось существенное снижение процента возникновения кристаллических модификаций. Так, при диаметре Ag НЧ $D = 2.0$ нм аморфным строением обладало примерно 30% наночастиц, при $D = 4.0$ нм — уже порядка 40%, а НЧ с $D = 6.0$ нм давали всплеск вероятности появления аморфных структур в 80–90%. Однако даже при такой высокой скорости отвода тепловой энергии лишь при диаметре кластера $D = 10.0$ нм все исследуемые кластеры стабильно обладали разупорядоченным строением.

В табл. 1–3 представлены результаты проведенного моделирования уже для бинарных частиц Ag–Au диаметрами 2.0, 4.0 и 6.0 нм соответственно.

Таблица 1. Результаты моделирования процесса кристаллизации нанокластеров Ag–Au различного целевого состава диаметром 2.0 нм в зависимости от времени охлаждения. Проценты фиксации структур даны с округлением

Целевой состав	Ag ₅₀ Au ₅₀			Ag ₆₀ Au ₄₀			Ag ₇₀ Au ₃₀			Ag ₈₀ Au ₂₀			Ag ₉₀ Au ₁₀		
Время охлаждения, нс	0.5	1.5	2.5	0.5	1.5	2.5	0.5	1.5	2.5	0.5	1.5	2.5	0.5	1.5	2.5
Доля аморфных кластеров, %	90	70	70	100	70	60	100	90	70	70	90	40	50	50	10
Доля кристаллических кластеров, %															
Ih	10	–	10	–	10	30	–	–	20	10	10	50	40	30	80
Dh	–	20	20	–	–	10	–	10	–	20	–	–	10	10	–
ГЦК/ГПУ	–	10	–	–	20	–	–	–	10	–	–	10	–	10	10

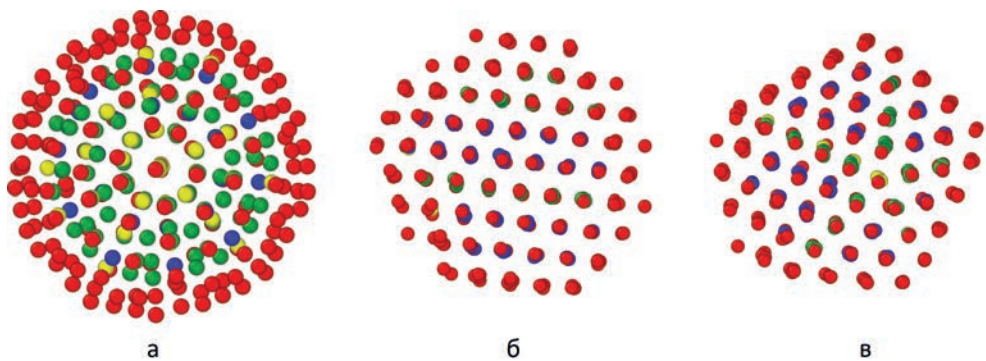


Рис. 1. (В цвете онлайн) Примеры кристаллических структур нанокластеров Ag₉₀Au₁₀ диаметром 2.0 нм, полученные в ходе охлаждения из расплава: Ih (а), ГЦК/ГПУ (б), Dh (в). Разный цвет атомов серебра определяется стандартной CNA-методикой (common neighbors analyze), анализирующей число связей каждого атома в первой, второй и третьей координационных сферах. Так, атом красного цвета обозначает, что его координационное число в первой сфере меньше 12, атом желтого цвета — что его координационное число в первой сфере равно 12, но во второй меньше значения, характерного для плотноупакованных структур (ГЦК, ГПУ). Атомы синего цвета показывают, что их координационные числа в первой, второй и третьей координационных сферах соответствуют ГЦК-структуре, а зеленого — ГПУ

Видно, что добавление атомов золота в Ag НЧ при времени охлаждения из расплава $\tau = 2.5$ нс повлияло только на самые малые НЧ Ag–Au диаметром $D = 2.0$ нм, где с ростом процентного содержания атомов золота наблюдался аналогичный рост вероятности появления аморфной фазы, доходящий до своего максимального значения в 60–70%. При $D = 4.0$ и 6.0 нм аналогично Ag НЧ аморфная фаза при этой скорости отвода тепловой энергии не фиксировалась, несмотря на то, что целевой состав менялся до своего максимального значения Ag₅₀Au₅₀.

При времени охлаждения $\tau = 0.5$ нс влияние добавки второго химического элемента оказалось уже более существенным. Так, в случае Ag НЧ с $D = 2.0$ нм аморфная фаза наблюдалась в 30%, а для бинарной наночастицы Ag–Au в 50–100% модельных опы-

тов, плавно увеличивая вероятность своего появления с возрастанием процентного содержания атомов золота. С ростом размера НЧ Ag–Au тенденция сохранялась, но уже с ростом минимального процента фиксации аморфной фазы. То есть при такой высокой скорости отвода тепловой энергии добавление в Ag НЧ атомов золота привело к практически линейному увеличению вероятности появления аморфного строения.

Попробуем объяснить полученный результат. Для этого проанализируем поведение Au НЧ при тех же условиях компьютерного эксперимента [30]. Как и ожидалось, процесс формирования структуры Au НЧ также сильно зависел от скорости охлаждения. Основной тенденцией было увеличение процента появления аморфных структур с ростом

Таблица 2. Результаты моделирования охлаждения нанокластеров Ag–Au из расплава различного целевого состава диаметром 4.0 нм в зависимости от времени охлаждения. Проценты фиксации структур даны с округлением

Целевой состав	Ag ₅₀ Au ₅₀			Ag ₆₀ Au ₄₀			Ag ₇₀ Au ₃₀			Ag ₈₀ Au ₂₀			Ag ₉₀ Au ₁₀		
Время охлаждения, нс	0.5	1.5	2.5	0.5	1.5	2.5	0.5	1.5	2.5	0.5	1.5	2.5	0.5	1.5	2.5
Доля аморфных кластеров, %	100	80	–	100	100	–	90	80	–	80	50	–	60	10	–
Доля кристаллических кластеров, %															
Ih	–	–	30	–	–	30	–	–	20	–	–	20	10	10	40
Dh	–	10	30	–	–	20	–	–	20	–	20	50	–	30	50
ГЦК/ГПУ	–	10	40	–	–	50	10	20	60	20	30	30	30	50	10

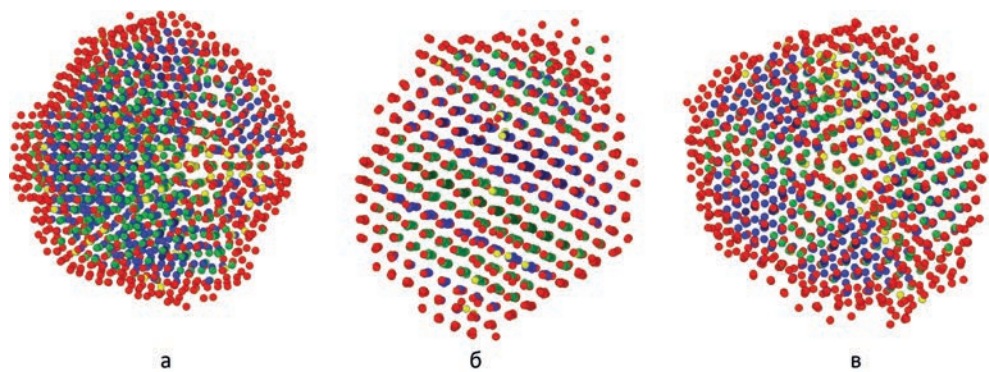


Рис. 2. (В цвете онлайн) Примеры кристаллических структур нанокластеров Ag₅₀Au₅₀ диаметром 4.0 нм, полученные в ходе охлаждения из расплава: Ih (а), ГЦК/ГПУ (б), Dh (в). Разный цвет атомов серебра определяется стандартной СНА-методикой, анализирующей число связей каждого атома в первой, второй и третьей координационных сферах. Так, атом красного цвета обозначает, что его координационное число в первой сфере меньше 12, атом желтого цвета — что его координационное число в первой сфере равно 12, но во второй меньше значения, характерного для плотноупакованных структур (ГЦК, ГПУ). Атомы синего цвета показывают, что их координационные числа в первой, второй и третьей координационных сферах соответствуют ГЦК-структуре, а зеленого — ГПУ

темпа охлаждения. Причем если для кластеров с диаметром до 2.4 нм этот процент был относительно не высок ($\approx 10\%$), то для частиц размером 2.5–3.4 нм он колебался уже в интервале от 40% до 60%, а у более крупных кластеров ($D = 4\text{--}5$ нм) увеличивался до $\approx 80\%$ ($\tau = 0.5$ нс). Данный результат объясняется, прежде всего, тем, что системам с большим числом атомов оказывается недостаточно времени для формирования определенной кристаллической структуры, из-за чего и наблюдается такой большой процент фиксации разупорядоченных частиц.

Таким образом, можно прийти к выводу, что внедрение атомов золота в Ag НЧ оказывает явное дестабилизирующее воздействие на создание упорядоченного внутреннего строения в бинарной нано-

частице Ag–Au [31, 32]. Но так как атомарная перестройка имеет здесь диффузионный характер, сильно зависящий от температуры, то в случае проведенного нами моделирования кристаллизации бинарных частиц Ag–Au из расплава времени охлаждения может не хватить для завершения данного процесса, из-за чего и наблюдается «заморозка» аморфной фазы. Также очевидно, что чем больше процент атомов золота, тем более вероятным будет именно разупорядоченное состояние, по крайней мере, при высоком темпе отвода термической энергии. Следовательно, для того чтобы НЧ Ag–Au на SERS-подложке были в упорядоченном кристаллографическом состоянии при любом целевом составе, необходимо использовать наночастицы диаметром $D > 2\text{--}3$ нм и добиваться медленного охлажде-

Таблица 3. Результаты моделирования охлаждения нанокластеров Ag–Au из расплава различного целевого состава диаметром 6.0 нм в зависимости от скорости охлаждения. Проценты фиксации структур даны с округлением

Целевой состав	Ag ₅₀ Au ₅₀			Ag ₆₀ Au ₄₀			Ag ₇₀ Au ₃₀			Ag ₈₀ Au ₂₀			Ag ₉₀ Au ₁₀		
Время охлаждения, нс	0.5	1.5	2.5	0.5	1.5	2.5	0.5	1.5	2.5	0.5	1.5	2.5	0.5	1.5	2.5
Доля аморфных кластеров, %	100	90	–	100	70	–	100	100	–	100	50	–	70	10	–
Доля кристаллических кластеров, %															
Ih	–	–	10	–	–	–	–	–	10	–	–	10	–	–	10
Dh	–	–	20	–	–	10	–	–	–	–	–	10	–	–	10
ГЦК/ГПУ	–	10	70	–	30	90	–	–	90	–	50	80	30	90	80

ния системы. Первое условие можно выполнить регулировкой самого процесса вакуумно-термического испарения прекурсоров, меняя расстояние от тигля до мишени и скорости испарения подвесок Ag и Au, а второе — использованием прогреваемой во время кристаллизации НЧ Ag–Au подложки.

Перейдем теперь к вопросу определения конкретного вида кристаллического строения бинарных НЧ Ag–Au, получаемых нами при МД-моделировании. Для пояснения важности такой информации приведем следующие рассуждения. Без образования сильного диполя рассеяние и поглощение света наночастицами будет незначительным. Для высокосимметричных фигур, таких как сферы, кубы и октаэдры, сильный диполь может быть легко сформирован. Разделение заряда на углах куба создаст диполь, потому что углы находятся на противоположных сторонах линии симметрии. По аналогии для сфер разделение заряда происходит в полностью изотропной среде [33]. Однако наноструктуры, не имеющие такой симметрии, например треугольные пластины, не могут образовать сильный диполь, что приводит к слабой абсорбции света. Поэтому именно внутреннее строение и форма НЧ, помимо их размера, может стать одним из определяющих факторов устойчивости и величины плазмонного эффекта. В качестве подтверждения этих слов приведем следующие экспериментальные данные для Ag НЧ [34], являющегося у нас базовым химическим элементом: основной пик резонанса у сферической НЧ фиксируется в диапазоне 320–450 нм, у кубической — 400–480 нм, у декаэдрона резонанс приходится на 350–450 нм, а у октаэдра — на 400–500 нм.

Анализ внутреннего строения нанокластеров Ag–Au показывает (табл. 1), что предпочтительной

кристаллической структурой для диаметра $D = 2.0$ нм является Ih-конфигурация, в некоторых случаях с ней конкурирует Dh-модификация, а ГЦК/ГПУ морфология (рис. 1) встречается заметно реже. Стабилизацию Ih-фазы можно объяснить соединением в сплав элементов с различным размером атомов (ионов), поскольку это несоответствие может компенсировать имеющуюся деформацию в икосаэдрических оболочках из-за возрастающей разницы между атомными расстояниями вдоль радиального и тангенциального направлений. Таким образом, с точки зрения теории идеальный Ih-кластер бинарного сплава Ag–Au должен обладать обогащенным Ag ядром и поверхностью с преимущественным размещением атомов золота. Это согласуется с тем фактом, что ядро икосаэдра испытывает сжатие, из-за чего более мелким атомам (ионам) Ag энергетически выгодней размещаться там, соответственно поверхность НЧ Ih испытывает растяжение, так что расположение там мелких атомов является нецелесообразным.

Однако все это является справедливым только для определенного размера бинарной наночастицы, примерно до диаметра $D = 2.0\text{--}3.0$ нм, даже для сплавов с большим различием по размеру атомов [35]. После этого размера вероятность появления икосаэдрической фазы начинает ощутимо уменьшаться. Причина состоит в общей энергетической нестабильности атомного построения, указанного выше. Так, даже в случае Au НЧ [30] анализ данных показал, что для кластеров, диаметр которых не превышает 3.0 нм, вероятность появления икосаэдрической фазы превалирует над остальными, составляя 50–60%, и практически не зависит от скорости охлаждения. При больших размерах кластеров вероятность появления икосаэдрической мор-

фологии в целом уменьшается, но весьма наглядно прослеживается следующая тенденция: с уменьшением скорости охлаждения доля кластеров с икосаэдрическим построением довольно равномерно увеличивается.

Более подробно рассматривая характер кристаллических структур, получаемых в ходе моделирования, можно увидеть подтверждение найденной нами ранее закономерности. Так, для нанокластеров Ag–Au диаметром $D = 4.0$ нм характерно наличие Ih-фазы именно при максимальном времени кристаллизации $\tau = 2.5$ нс или для частиц с малым содержанием золота (целевой состав $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$). При других условиях икосаэдрическое строение в ходе МД-экспериментов не фиксировалось (табл. 2). Таким образом, можно сделать вывод, что рассмотренный диаметр бинарного кластера Ag–Au, по всей видимости, лежит в той области размеров, в которой, при условии плавной кристаллизации с высокой скоростью, икосаэдрическая структура перестает быть наиболее стабильной и сменяется Dh- или ГЦК-строением. В работе [36] был проанализирован набор 923, 1415, 3871, 10179 атомных кластеров золота трех различных структур (икосаэдрической, дефектной икосаэдрической и аморфной), получаемых из расплава кристаллизацией с разными скоростями, и был сделан вывод, что с точки зрения энергетики наиболее стабильной является дефектная икосаэдрическая конфигурация, что можно видеть на рис. 2.

Что касается вероятности суммарного появления НЧ Ag–Au с пятичастичной симметрией (Ih + Dh), то она являлась максимальной при целевом составе $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$ ($\approx 90\%$), уменьшаясь в конечном итоге до 50–60% при составах с наибольшим содержанием атомов золота $\text{Ag}_{60}\text{Au}_{40}$ и $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$. Соответственно при увеличении содержания атомов Au у нас наблюдался постепенный рост ГЦК/ГПУ-фазы с 10% до 50–60%, который являлся лишь следствием сокращения вероятности встретить бинарную наночастицу НЧ Ag–Au именно с пятичастичным строением из-за роста возникающих при этом внутренних напряжений, причина которых была указана выше.

Если же рассматривать поведение наночастиц Ag–Au с увеличением скорости охлаждения, то здесь фиксировался существенный рост нахождения их в аморфном состоянии, так же как и у Au НЧ [30]. При $\tau = 0.5$ нс процент фиксации данной политипной модификации составлял 60–100%, увеличиваясь с ростом процентного содержания атомов золота, что еще раз доказывает дестабилизирующее его действие при формировании упорядоченного строения

бинарных наночастиц Ag–Au. Так, у чистого серебра при тех же условиях кристаллизации аморфная фаза фиксировалась в 40% опытов, при целевом составе $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$ — уже в 50%, при составе $\text{Ag}_{80}\text{Au}_{20}$ — в 70%, а при целевом составе $\text{Ag}_{70}\text{Au}_{30}$ и выше — практически в 90–100% опытов.

Перейдем далее к рассмотрению результатов МД-моделирования, полученных для ансамбля бинарных частиц Ag–Au диаметром $D = 6.0$ нм (табл. 3). Видно, что при таком размере аморфная фаза не фиксируется только при максимальном времени охлаждения $\tau = 2.5$ нс, при большем темпе отвода тепла ($\tau = 0.5$ и 1.5 нс) она наблюдается в 100% случаев, начиная с состава $\text{Ag}_{70}\text{Au}_{30}$. Для данного массива также с ростом процентного содержания атомов золота в НЧ Ag–Au имеется и аналогичный рост вероятности разупорядоченного строения. То есть хорошо заметна тенденция к тому, что увеличение среднего размера НЧ в массиве и/или увеличение процентного содержания атомов золота в бинарной наночастице Ag–Au приводит к увеличению вероятности формирования в НЧ аморфного строения, причем такой рост часто имеет практически линейный характер. Также определяющее влияние на процесс формирования внутреннего строения оказывает темп отвода тепловой энергии. Так, даже для таких относительно больших частиц ($D = 6.0$ нм) при времени охлаждения $\tau = 2.5$ нс аморфная фаза не фиксируется вообще, а при $\tau = 1.5$ нс она наблюдается уже почти в 100%.

Таким образом, по результатам проведенного моделирования можно сделать несколько основных выводов. Во-первых, внедрение атомов золота в нанокластер серебра оказывает дестабилизирующее воздействие на процессы внутреннего упорядочения структуры. Во-вторых, с ростом процентного содержания атомов золота в бинарной наночастице Ag–Au наблюдается увеличение вероятности формирования аморфного строения, причем такой рост часто имеет практически линейный характер. В-третьих, в малых нанокластерах Ag–Au диаметром менее $D < 2 - 3$ нм при любом целевом составе очень трудно добиться образования строго кристаллического строения. В-четвертых, средний размер массива наночастиц Ag–Au в 4.0 нм является наиболее подходящим для образования плотноупакованных структур при относительно небольшом темпе отвода термической энергии. В-пятых, с ростом среднего размера вероятность формирования пятичастичной симметрии в бинарных частицах Ag–Au ощутимо уменьшается.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хорошо известно, что золото и серебро взаимно растворяются друг в друге в любых пропорциях, формируя непрерывный ряд твердых растворов. При этом растворение примеси в металле (Au в Ag или Ag в Au) локально деформирует кристаллическую решетку и вызывает в ней нарушение периодичности, что в случае наноразмеров может приводить к самому различному виду внешней формы и внутреннего строения НЧ. Данные процессы могут приводить к сокращению длины свободного пробега электрона и, как следствие, к увеличению частоты его рассеяния, что влияет на интенсивность SERS-эффекта по сравнению с чистыми элементами. Но в то же время бинарные наночастицы Ag–Au дают и возможность настройки спектрального положения и амплитуды LSPR путем изменения целевого состава, размера, формы и структуры.

Так, спектры пропускания, полученные в работе [2], демонстрировали наличие SERS-пики для НЧ Ag приблизительно на длине волны 440 нм, для НЧ Au приблизительно на длине волны 580 нм, а для НЧ Ag–Au приблизительно на длине волны 550 нм. Трансформация массивов в результате отжига приводила к смещению длины SERS-волн всех трех образцов в коротковолновую область спектра и небольшому увеличению интегрального пропускания, а именно: длина SERS-волны для массива НЧ Ag (с преобладающим размером частиц примерно 8 нм) была приблизительно равна 420 нм, для НЧ Au (с преобладающим размером примерно 7 нм) — приблизительно равна 520 нм, а для массива частиц Ag–Au (с преобладающим размером примерно 10 нм) — приблизительно равна 490 нм. Такое смещение положений минимумов для отожженных образцов было связано с изменением формы наночастиц, в частности, с приобретением наночастицами сферической формы [2], а также уменьшением их геометрического поперечного сечения, что, в свою очередь, приводило к сужению резонансов.

То есть экспериментально хорошо подтверждается высокая чувствительность поверхностного плазмонного резонанса к форме наночастиц. В [37] было проведено исследование влияния Au-наностержней и Au-наносфер на SERS-эффект и оказалось, что плазмонное излучение наностержней и наносфер Au достаточно сильно различается, составляя 650 и 520 нм соответственно. Помимо рассмотренных в [37] наностержней и наносфер экспериментально были проанализированы другие плазмонные наноструктуры, такие как нанокубы и нанозвезды. Оказалось,

что благодаря своим острым граням и краям именно эти структуры имеют тенденцию к максимальному улучшению основных свойств плазмонного эффекта. В целом, структуры с острыми углами имеют пики, смещенные в красную область, по сравнению с округлыми структурами аналогичных размеров. Однако усечение углов влияет не только на частоту излучения, но и изменяет электрическое поле вблизи поверхности частицы, приводящее к концентрации света в наноразмерных объемах и резкому увеличению интенсивности свечения в этих областях.

Формирование икосаэдрического строения наночастиц в этом контексте имеет принципиальное значение. Понятно, что наибольшая минимизация объема определяется формированием икосаэдра (Ih) Макея, поверхность которого состоит из 20 равнобедренных треугольников. Икосаэдры Макея большего размера формируются добавлением дальнейших Ih-оболочек, что и приводит к минимизации площади поверхности кластера и, соответственно, выигрышу в поверхностной энергии. Таким образом, образуя правильную икосаэдрическую (декаэдрическую) структуру в наночастицах Ag–Au, мы решаем задачу формирования высокосимметричной фигуры, необходимой для увеличения светимости SERS-подложки.

Финансирование. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-12-20003, <https://rscf.ru/project/23-12-20003/>, при паритетной финансовой поддержке Правительства Республики Хакасия.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. G. Gromov, S. V. Dubkov, A. I. Savitskiy, Yu. P. Shaman, A. A. Polokhin, I. A. Belogorokhov, and A. Yu. Trifonov, *App. Surf. Sci.* **489**, 701 (2019).
2. Д. Г. Громов, И. В. Мельников, А. И. Савицкий, А. Ю. Трифонов, Е. Н. Редичев, В. А. Астапенко, *Письма в ЖТФ* **43**, 3 (2017).
3. Z. Ciplak, C. Gokalp, B. Getiren, A. Yildiz, and N. Yildiz, *Green Process Synth.* **7**, 433 (2018).
4. P. C. Lee and D. Meisel, *J. Phys. Chem.* **86**, 3391 (1982).
5. M. Khan, Kh. Al-hamoud, Z. Liaqat, M. R. Shaik, S. F. Adil, M. Kuniyil, H. Z. Alkathlan, A. Al-Warthan, M. Rafiq H. Siddiqui, M. Mondeshki, W. Tremel, M. Khan, and M. N. Tahir, *Nanomaterials* **10**, 1885 (2020).

6. Th. J. A. Slater, A. Macedo, S. L. M. Schroeder, M. G. Burke, P. O'Brien, P. H. C. Camargo, and S. J. Haigh, *Nano Lett.* **14**, 1921 (2014).
7. Y. Qin, B. Wang, Y. Wu, J. Wang, X. Zong, and W. Yao, *Crystals* **11**, 769 (2021).
8. J. Haug, M. Dubiel, H. Kruth, and H. Hofmeister, *J. Phys.: Conf. Ser.* **190**, 012124 (2009).
9. M. Retout, I. Jabin, and G. Bruylants, *ACS Omega* **6**, 19675 (2021).
10. В. И. Кукушкин, А. Б. Ваньков, И. В. Кукушкин, *Письма в ЖЭТФ* **98**, 72 (2013).
11. P. Zhang, Y. Li, D. Wang, and H. Xia, *Part. Part. Syst. Charact.* **33**, 924 (2016).
12. J. Zhu, *Phys. E: Low-Dimens. Syst. Nanostruct.* **27**, 296 (2005).
13. M. Ramos, D. A. Ferrer, R. R. Chianelli, V. Correa, J. Serrano-Matos, and S. Flores, *J. Nanomaterials* **2011**, 374096 (2011).
14. A. Rapallo, G. Rossi, R. Ferrando, A. Fortunelli, B. C. Curley, L. D. Lloyd, and R. L. Johnston, *J. Chem. Phys.* **122**, 194308 (2005).
15. L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
16. S. H. Lee, S. S. Han, J. K. Kang, J. H. Ryu, and H. M. Lee, *Surf. Sci.* **602**, 1433 (2008).
17. Y. Qin, W. F. Pan, D. D. Yu, Y. X. Lu, W. H. Wu, and J. G. Zhou, *Chem. Commun.* **54**, 3411 (2018).
18. Y. Z. Qin, Y. X. Lu, D. D. Yu, and J. G. Zhou, *Cryst. Eng. Comm.* **21**, 5602 (2019).
19. L. Litti, J. Reguera, and F. Abajo, *Nanoscale Horiz.* **5**, 102 (2020).
20. N. Tian, Z. Y. Zhou, N. F. Yu, L. Y. Wang, and S. G. Sun, *J. Amer. Chem. Soc.* **132**, 7580 (2010).
21. J. H. Du, T. Sheng, C. Xiao, N. Tian, J. Xiao, A. Xie, S. Liu, Z. Zhou, and S. G. Sun, *Chem. Commun.* **22**, 3236 (2017).
22. G. R. Guillerm, D. N. Pablo, R. Antonio, P. Alejandro, T. Gloria, G. Jesus, B. Luis, L. Pablo, G. M. Luis, A. P. Mauricio et al., *Science* **358**, 640 (2017).
23. M. R. Langille, J. Zhang, M. L. Personick, S. Li, and C. A. Mirkin, *Science* **337**, 954 (2012).
24. Z. Cai, Y. Hu, Y. Sun, Q. Gu, P. Wu, C. Cai, and Z. Yan, *Anal. Chem.* **93**, 1025 (2021).
25. С. Л. Гафнер, Ю. Я. Гафнер, *ЖЭТФ* **134**, 831 (2008).
26. Y. Ya. Gafner, S. L. Gafner, D. A. Ryzkova, and A. V. Nomojev, *Beilstein J. Nanotechnology* **12**, 72 (2021).
27. G. P. Shevchenko, V. A. Zhuravkov, and G. V. Shishko, *SN Appl. Sci.* **1**, 1192 (2019).
28. Y. Hu, A.-Q. Zhang, H.-J. Li, D.-J. Qian, and M. Chen, *Nanoscale Research Lett.* **11**, 209 (2016).
29. Д. А. Башкова, Ю. Я. Гафнер, С. Л. Гафнер, Л. В. Редель, *Фундаментальные проблемы современного материаловедения* **15**, 313 (2018).
30. Ю. Я. Гафнер, Ж. В. Головенько, С. Л. Гафнер, *ЖЭТФ* **143**, 288 (2013).
31. Y. Gafner, S. Gafner, L. Redel, and I. Zamulin, *J. Nanoparticle Research* **20**, 51 (2018).
32. Ю. Я. Гафнер, С. Л. Гафнер, Ж. В. Головенько, *Письма о материалах* **10**, 33 (2020).
33. F. J. Abajo, *Rev. Mod. Phys.* **79**, 1267 (2007).
34. M. Rycenga, C. M. Cobley, J. Zeng, W. Li, Ch. H. Moran, Q. Zhang, D. Qin, and Y. Xia, *Chem. Rev.* **111**, 3669 (2011).
35. L. R. Owen, H. Y. Playford, H. J. Stone, and M. G. Tucker, *Acta Materialia* **125**, 15 (2017).
36. Y. H. Chui, G. Grochola, I. K. Snook, and S. P. Russo, *Phys. Rev. B* **75**, 033404 (2007).
37. T. Tanaka, Y. Totoki, A. Fujiki, N. Zettsu, Y. Miyake, M. Akai-Kasaya, A. Saito, T. Ogawa, and Y. Kuwahara, *Appl. Phys. Express* **4**, 032105 (2011).

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИЕ ДЕФОРМАЦИИ В ФУЛЛЕРЕНОВОМ КОМПЛЕКСЕ $C_{60}^{\bullet-}$ –MDABCO⁺–TPC-I

А. В. Кузьмин^{a}, С. С. Хасанов^a, Д. В. Конарев^b*

^a *Институт физики твердого тела им. Ю. А. Осипьяна
Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

^b *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 20 октября 2023 г.,
после переработки 28 ноября 2023 г.
Принята к публикации 28 ноября 2023 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и квантово-химического моделирования рассмотрен кристалл слоистого органического проводника на основе анион-радикалов фуллерена, $C_{60}^{\bullet-}$ –MDABCO⁺–TPC-I. Изучена квазидвумерная электронная структура его проводящих фуллереновых слоев, типы деформации моноанионов $C_{60}^{\bullet-}$ и причины их возникновения с точки зрения ян-теллеровских взаимодействий. Показано, что кристаллографически неэквивалентные $C_{60}^{\bullet-}$ характеризуются разными искажениями каркасов, которые являются причиной существенных различий в электронных зонных диаграммах соответствующих фуллереновых слоев.

DOI: 10.31857/S0044451024040072

1. ВВЕДЕНИЕ

Полиароматические анионы с высокой симметрией могут быть основой для создания материалов с необычными физико-химическими свойствами [1]. Например, согласно теоретическим оценкам, основное состояние дианионов может быть триплетным, что перспективно для создания молекулярных магнетиков [2]. Одними из таких полиароматических анионов являются восстановленные формы фуллеренов C_{60}^{n-} . Получение ионных соединений фуллерена C_{60} в кристаллической форме позволило изучать структуру и свойства таких высокосимметричных молекул и комплексов на их основе экспериментально. Например, кристаллы соли M_3C_{60} (M — металл) с трианионами C_{60}^{3-} имеют кубическую симметрию и обладают металлической проводимостью. Более того, в этих соединениях наблюдается

переход в сверхпроводящее состояние при температурах 17–33 К [3]. Нейтральный C_{60} имеет высокую I_h симметрию и трехкратно вырожденную низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО). При образовании анионов C_{60}^{n-} в составе сложного ионного соединения НСМО орбиталь фуллерена заселяется дополнительными n электронами. Возможны случаи, когда аниону становится энергетически выгодно определенным образом деформироваться, понизив свою симметрию, и тем самым снять вырождение в своей электронной подсистеме. Такие взаимодействия называются ян-теллеровскими. Они часто наблюдаются в растворах с ионами высокосимметричных молекул, однако могут иметь место и в кристаллических формах ионных соединений, в том числе и в фуллереновых [4].

Представляют интерес слоистые анион-радикальные соли C_{60} с гексагональной или тригональной симметрией кристаллов. Кристаллы таких соединений проявляют металлические свойства в широком интервале температур и необычные магнитные состояния с сильной фрустрацией спинов из-за треугольного расположения

* E-mail: kuzminav@issp.ac.ru

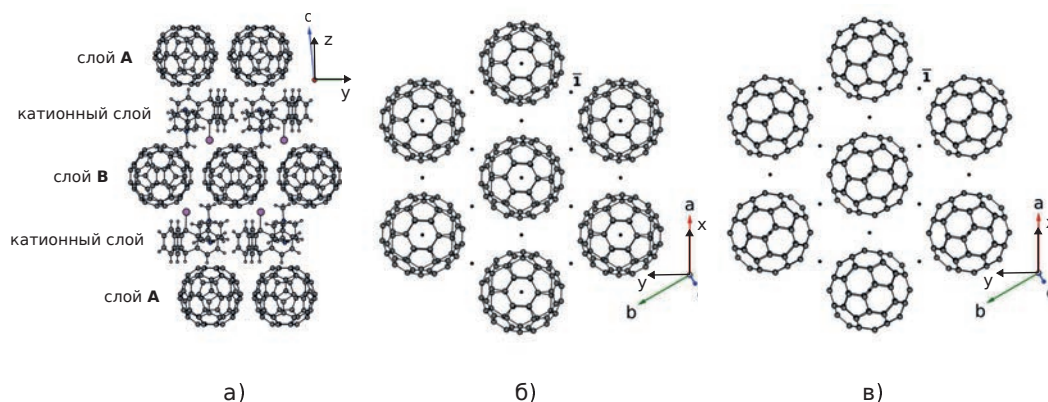


Рис. 1. *a* — Слоистая структура кристаллов $C_{60}^{\bullet-}$ -MDABCO⁺-TPC-I; *b* — вид слоя А вдоль направления c^* ; *c* — вид слоя В вдоль направления c^* ; *a*, *b*, *c* — направления кристаллографических осей координат, *x*, *y*, *z* — декартова система координат, соответствующая кристаллографической

$C_{60}^{\bullet-}$ [5–10]. В данной работе детально рассматривается молекулярная и электронная зонная структура фуллеренового анионного комплекса $C_{60}^{\bullet-}$ -MDABCO⁺-TPC-I с треугольной подрешеткой $C_{60}^{\bullet-}$. Уникальной особенностью комплекса является то, что в своем составе помимо фуллерена он имеет только C_3 -симметричные молекулы: катион MDABCO⁺ — N-метилдизабициклооктана и TPC-I — триптицен-йодида. Использование высокосимметричных противоионов и молекул-спейсеров позволило сохранить высокую симметрию фуллереновых слоев, тем самым открывая возможность формирования нетривиальных коллективных состояний электронов в них. Комплекс изоструктурен ранее изученному кристаллу $C_{60}^{\bullet-}$ -MDABCO⁺-TPC-H [10], за исключением замены одного апикального водорода в молекуле триптицена на атом йода. Было показано, что в случае $C_{60}^{\bullet-}$ -MDABCO⁺-TPC-H фуллереновые слои имеют металлическую проводимость при азотных температурах, диэлектризуются при гелиевых, а при высоких испытывают фазовый переход типа «порядок-беспорядок» с потерей проводимости в одном из слоев [10]. Одной из гипотетических причин особенностей низкотемпературного поведения комплекса могут быть нетривиальные ян-теллеровские взаимодействия, которые возникают в подрешетках анион-радикалов $C_{60}^{\bullet-}$. Однако на тот момент качество монокристалльных структурных данных по $C_{60}^{\bullet-}$ -MDABCO⁺-TPC-H не позволило надежно оценить параметры искажений каркасов $C_{60}^{\bullet-}$ в интересующих температурных диапазонах и учесть их вклад в электронную зонную структуру кристаллов. В новом же комплексе $C_{60}^{\bullet-}$ -MDABCO⁺-TPC-I

с модифицированным триптиценом удалось получить надежные структурные данные с факторами расходимости $R_1 < 5\%$. На их основе мы провели сравнительный анализ геометрических искажений каркасов $C_{60}^{\bullet-}$ и результатов квантово-химических расчетов электронного спектра функциональных фуллереновых слоев.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы $C_{60}^{\bullet-}$ -MDABCO⁺-TPC-I были приготовлены, следуя описанным ранее условиям синтеза [10]. Структурные данные были получены при температуре 120 К на $K\alpha$ -излучении Мо с использованием лабораторного CCD дифрактометра Rigaku-Oxford Diffraction GeminiR с четырехкружным k -гонометром в полной сфере ограничения по вектору рассеяния $q = 4\pi \sin \theta / \lambda = 8.377 \text{ \AA}^{-1}$, что позволило в дальнейшем анализировать структуру в низкосимметричном приближении. Электронная структура анионов $C_{60}^{\bullet-}$ рассчитывалась расширенным методом Хюккеля (PMX или ЕНТ — Extended Hückel Method) с использованием программного пакета YAeHMOP [11] в базе атомных *s*-, *p*-орбиталей слейтеровского типа, STO-SZ для атомов С, Н, N и STO-DZ для атомов йода I [12]. В качестве входных параметров использовались координаты атомов, полученные из рентгеноструктурного анализа без предварительной оптимизации геометрии. Параметры слейтеровских функций взяты оптимизированными как результат подгонки к расчетам в рамках теории функционала плотности по серии однотипных соединений [13]. Для расчетов зонной структуры, плотности состояний и поверх-

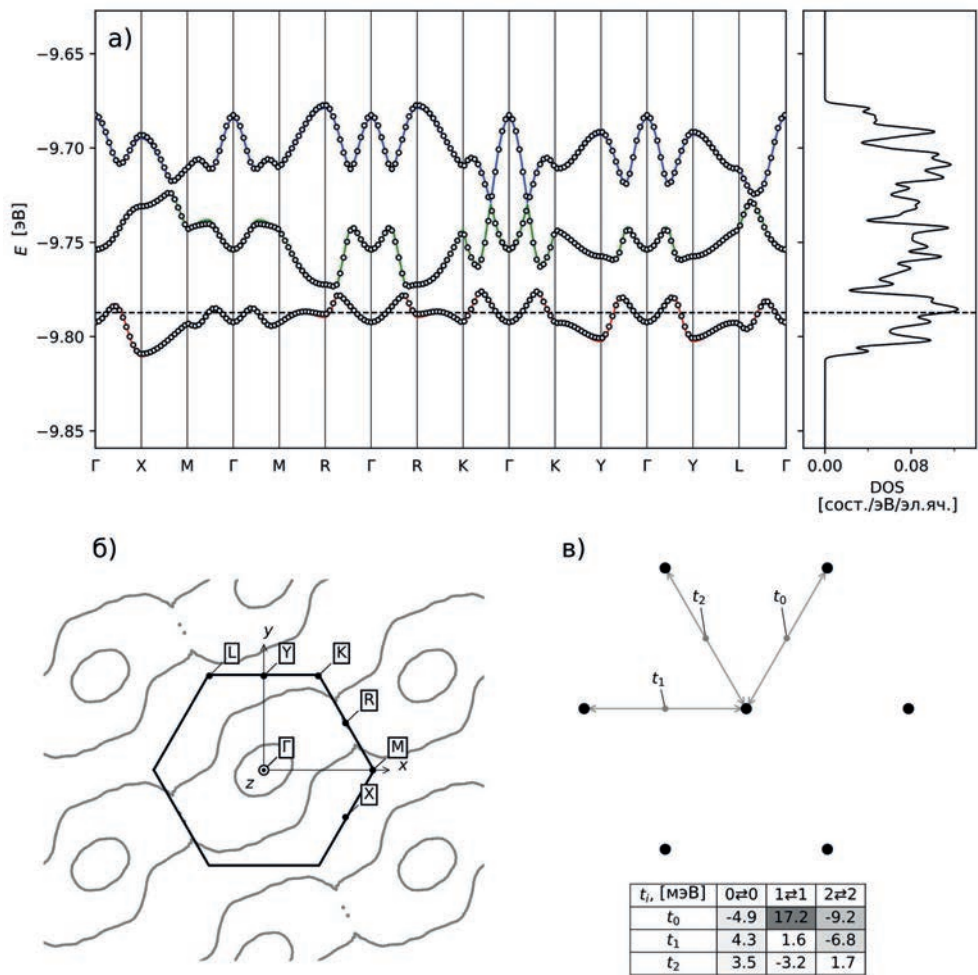


Рис. 2. Зонная структура, плотность состояний (а), поверхность Ферми (б) и интегралы переноса t_i (в) для слоя А кристалла $C_{60}^{\bullet-}$ -MDABCO $^{+}$ -TPC-I

ности потенциальной энергии применялся комбинированный метод — РМХ + метод сильной связи с несмещенной сеткой специальных k -точек плотностью $11 \times 11 \times 11$, построенной по схеме Монкхорста–Пака [14].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Кристаллическая структура $C_{60}^{\bullet-}$ -MDABCO $^{+}$ -TPC-I

При комнатной температуре комплекс $C_{60}^{\bullet-}$ -MDABCO $^{+}$ -TPC-I кристаллизуется в тригональной группе симметрии $R\bar{3}$ (симметрия позиции фуллерена в кристалле — C_{3v}) [10]. В первом приближении указанная тригональная симметрия сохраняется и при низких температурах. Для исключения влияния общей высокой симметрии

при анализе молекулярной структуры фуллерена и искажений его каркаса уточнение структуры кристалла в целом проводилось в тригоничной установке в приближении симметрии $P\bar{1}$. При понижении температуры ниже 200 К наблюдаются слабые искажения решетки, приводящие к понижению симметрии позиции фуллерена до C_i . При температуре $T = 120$ К параметры решетки равны $a = 9.956(1) \text{ \AA}$, $b = 9.961(1) \text{ \AA}$, $c = 28.437(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.23(1)^\circ$, $\beta = 99.65(1)^\circ$, $\gamma = 119.95(1)^\circ$, $V = 2396.8(1) \text{ \AA}^3$, что соответствует примитивной ячейке исходной тригональной решетки. Выбор такой установки обусловлен тем, что в этом случае оси a и b лежат в плоскости фуллереновых плотноупакованных слоев. Структура комплекса аналогична ранее описанной структуре [10] и представляет собой слоистую упаковку анионных фуллереновых $C_{60}^{\bullet-}$ и катионных MDABCO $^{+}$ -TPC-I

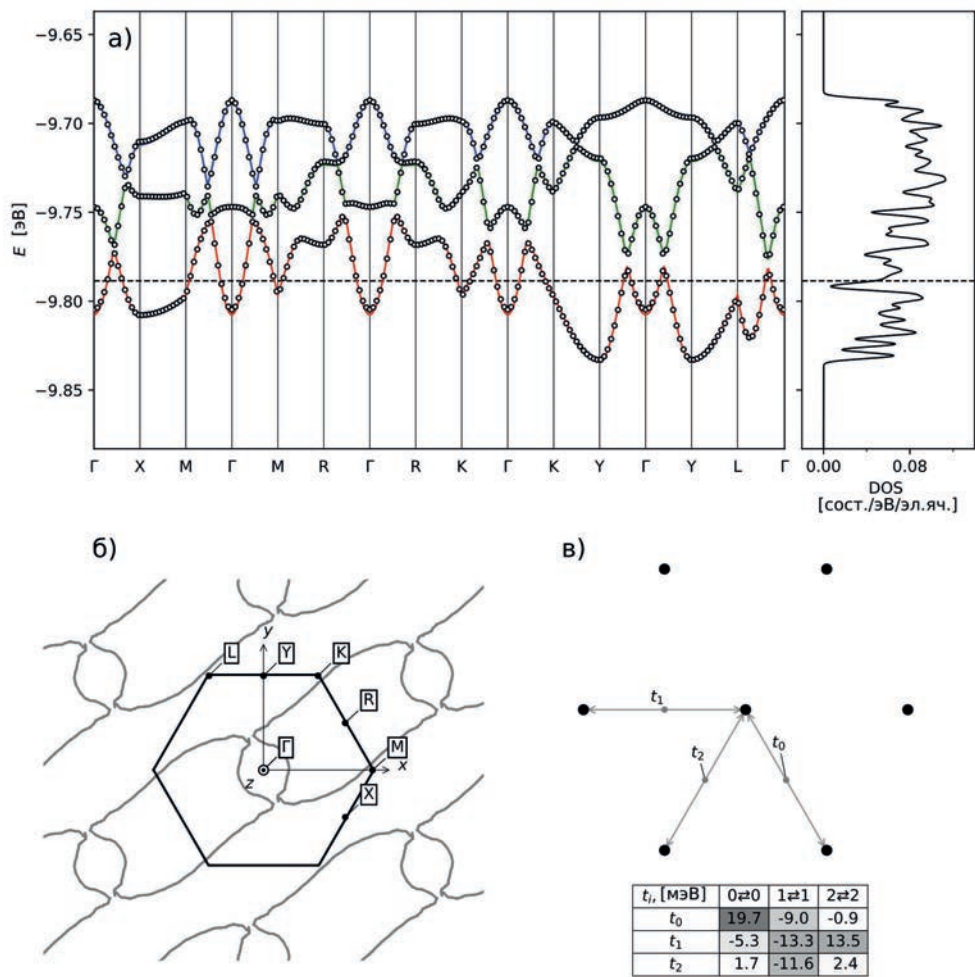


Рис. 3. Зонная структура, плотность состояний (а), поверхность Ферми (б) и интегралы переноса t_i (в) для слоя В кристалла $C_{60}^{\bullet-}$ -MDABCO $^{+}$ -TPC-I

слоев (см. рис. 1 б, в). Различие в слоях заключается во взаимной ориентации фуллеренов в слое и их катионном окружении. Фуллерены типа А упаковываются таким образом, что локально в анионном слое сохраняется ось третьего порядка, а катион MDABCO $^{+}$ и TPC-I смотрят апикальными заместителями в противоположные относительно плоскости слоя стороны. Фуллерены типа В сориентированы двойной C = C связью в сторону катионного слоя, а метильная группа MDABCO $^{+}$ и I смотрят внутрь междоузельного пространства подрешетки фуллеренового слоя.

3.2. Электронная структура фуллереновых слоев

Для расчетов зонной структуры слоев А и В в качестве входных параметров использовались координаты атомов целевого слоя и двух катионных

слоев, окружающих этот фуллереновый слой. Такой подход позволяет учесть электростатическое влияние катионов и наиболее корректно оценить распределение заряда в $C_{60}^{\bullet-}$.

На рисунках 2 и 3 изображены результаты расчетов зонных структур слоев А и В. Точками на рис. 2 а и рис. 3 а показаны дисперсионные кривые, полученные методом РМХ и проходящие через симметричные точки зоны Бриллюэна: $\Gamma = (0, 0, 0)$, $X = (1/2, 0, 0)$, $M = (2/3, 1/3, 0)$, $R = (1/2, 1/2, 0)$, $K = (1/3, 2/3, 0)$, $Y = (0, 1/2, 0)$, $L = (-1/3, 1/3, 0)$. Рисунки 2б и 3б содержат сечения поверхности Ферми в плоскости слоя.

Первичный анализ зонных диаграмм показывает, что для слоя А характерны относительно неширокие зоны — 33 мэВ, 50 мэВ и 52 мэВ, низшая, самая узкая из них, является частично заполненной. Плотность состояний на уровне Ферми относительно высока и равна 0.112 эВ^{-1} на элементарную

ячейку. Узость зоны говорит о слабом электронном взаимодействии между узлами треугольной подрешетки $C_{60}^{\bullet-}$.

В слое **B**, наоборот, наблюдается значительное искривление нижней зоны, через которую проходит уровень Ферми (см. рис. 3). Особенно это заметно в направлениях Γ -K-Y, чем и определяются достаточно большие ширины нижней зоны проводимости и двух верхних валентных подзон (81 мэВ, 64 мэВ и 48 мэВ). Плотность состояний на уровне Ферми для слоя **B** почти в два раза ниже таковой для слоя **A** и составляет 0.047 эВ^{-1} на элементарную ячейку.

Сплошными линиями на зонных диаграммах (рис. 2 а и рис. 3 а) показаны результаты подгонки дисперсионных кривых, полученных из РМХ, кривыми $E(\mathbf{k})$, полученными методом теории сильной связи, где в качестве базиса выступают три орбитали фуллерена $\phi_0^{\text{НСМО}}$, $\phi_1^{\text{НСМО}}$, $\phi_2^{\text{НСМО}}$. Видно, что метод сильной связи хорошо описывает расчетные кривые РМХ. В нейтральном фуллерене они являются низшими свободными молекулярными орбиталями (НСМО) и трехкратно вырождены в силу икосаэдрической симметрии каркаса C_{60} . В анионе $C_{60}^{\bullet-}$ один из уровней НСМО заселяется дополнительным электроном, однако для сохранения аналогии будут использованы те же названия орбиталей. В таком базисе одноэлектронная волновая функция в периодическом потенциале будет представлять собой блоховскую сумму

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \propto \sum_{n=0}^2 c_n(\mathbf{k}) \sum_{\tau} e^{i(\mathbf{k} \cdot \tau)} \phi_i^{\text{НСМО}}(\mathbf{r} - \tau)$$

по базисным функциям n и ближайшим соседям τ . Полученные таким образом интегралы переноса между НСМО:

$$t_{\tau}(i \rightleftharpoons j) = \int (\phi_i^{\text{НСМО}}(\mathbf{r}))^* \hat{H} \phi_j^{\text{НСМО}}(\mathbf{r} - \tau) d\mathbf{r},$$

где

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r})$$

— гамильтониан электрона в периодическом потенциале $U(\mathbf{r})$, показаны на рис. 2 в.

Видно, что значения $|t_{\tau}(0 \rightleftharpoons j)|$ между низшими по энергии орбиталями $\phi_0^{\text{НСМО}}$ не превышают 5 мэВ и близки друг к другу по величине. Это говорит о том, что электроны на фронтальных орбиталях $C_{60}^{\bullet-}$ слабо взаимодействуют друг с другом, поэтому электронная подсистема фуллеренового слоя **A** больше похожа на систему слабовзаимодействующих спинов $S = 1/2$ в треугольной подрешетке.

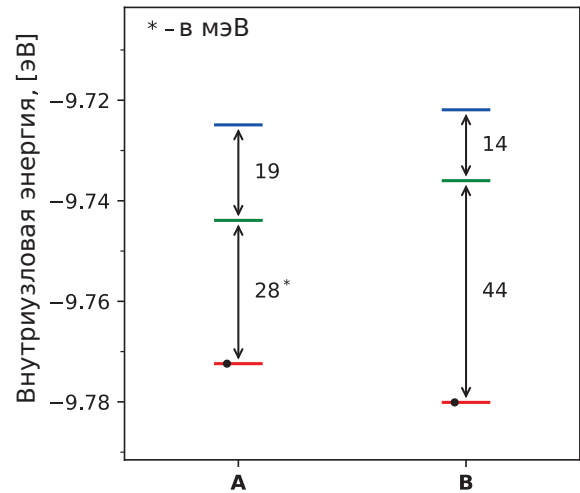


Рис. 4. Значения энергии e_{ii} трех уровней НСМО анионов типа **A** и **B** в кристалле $C_{60}^{\bullet-}$ -MDABCO⁺-TPC-I, нижний заселенный уровень аниона отмечен точкой

Энергетическую структуру трех молекулярных орбиталей слоя **A** можно оценить по величине

$$e_{ii} = \int (\phi_i^{\text{НСМО}}(\mathbf{r})) \cdot \hat{H} \phi_i^{\text{НСМО}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

На рис. 4 отображены значения e_{ii} для трех уровней $\phi_i^{\text{НСМО}}$ и энергии зон в точке Γ . Как показывает диаграмма уровней e_{ii} , в каждом типе анионов три уровня НСМО расщеплены по схеме 2 + 1, когда заселенный электроном уровень понижается по энергии относительно других: $e_{00} = -9.7724 \text{ эВ}$, $e_{11} = -9.7439 \text{ эВ}$, $e_{22} = -9.7249 \text{ эВ}$ для слоя **A** и $e_{00} = -9.7801 \text{ эВ}$, $e_{11} = -9.7360 \text{ эВ}$, $e_{22} = -9.7219 \text{ эВ}$ для слоя **B**. Данная схема вырождения является типичной для моноанионов $C_{60}^{\bullet-}$ [15].

3.3. Деформации в каркасах $C_{60}^{\bullet-}$

Сравнивая электронные структуры двух слоев **A** и **B** (в частности, функционально значимой нижней полужаполненной подзоны), можно сделать вывод, что они существенно отличны друг от друга. Причины такого различия могут заключаться в нетривиальных искажениях каркасов базовых анионов $C_{60}^{\bullet-}$, имеющих ян-теллеровскую природу. Известно, что связанная с ян-теллеровскими искажениями энергетическая поправка к внутриузельной энергии (на анионе фуллерена) может вызывать смену междоузельных электронных взаимодействий во всем слое [16].

Для характеристики искажения в анионах фуллерена, в том числе и ян-теллеровских, удобно поль-

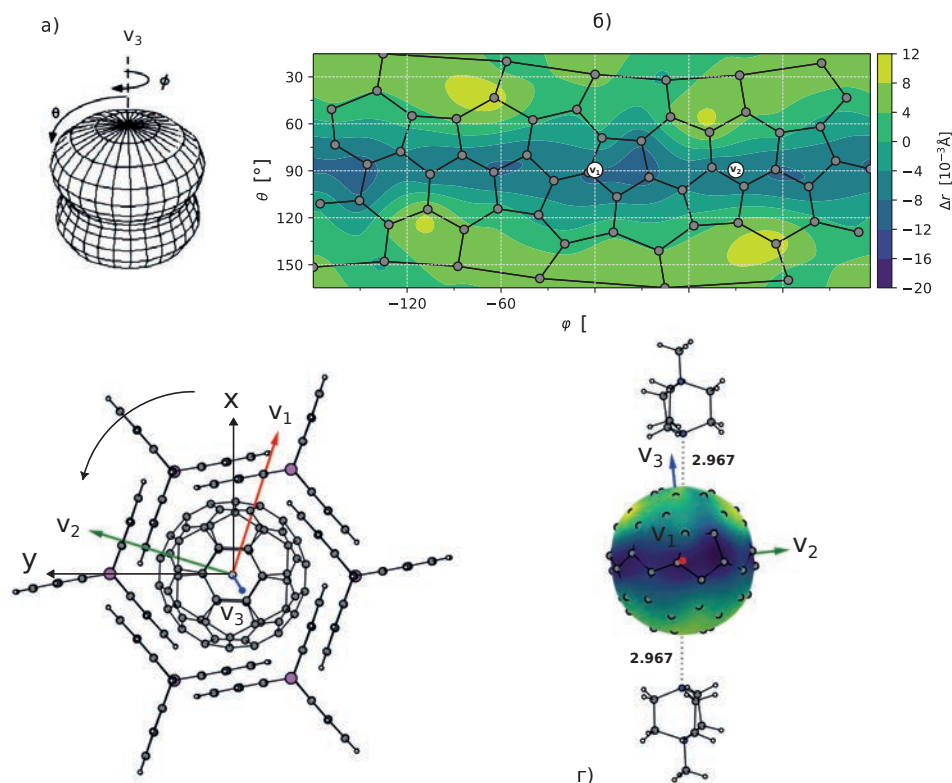


Рис. 5. Структура деформаций в анионах слоя **A**: система сферических координат и теоретическая форма одномодовых деформаций анион-радикала относительно сферы [18] (а), карта деформаций фуллеренов слоя **A**, отображающая смещения атомов углерода относительно поверхности сферы Δr (б), упаковка анионов **A** и молекул катионного слоя (в), цепочка MDABCO⁺...C₆₀^{•-}...MDABCO⁺ (все расстояния указаны в Å) (г); v_1, v_2 и v_3 — направления осей аппроксимирующего эллипсоида

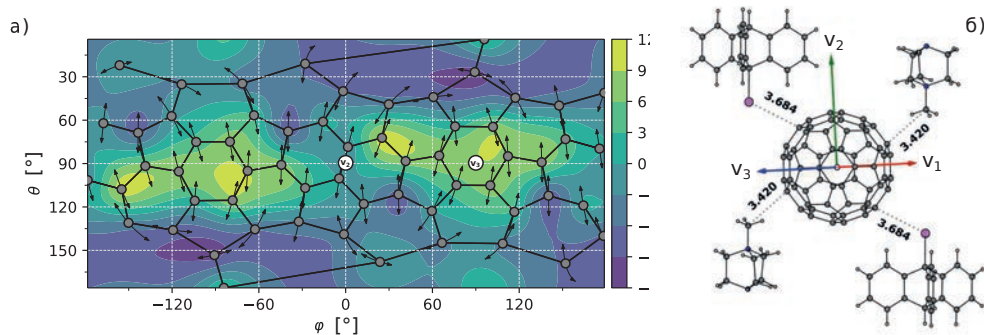


Рис. 6. Карта деформаций фуллеренов слоя **B**, стрелками показаны максимальные оси эллипсоидов анизотропных смещений атомов углерода (а), ближайшее окружение фуллерена **B** в кристалле (все расстояния указаны в Å) (б); v_1, v_2 и v_3 — направления осей аппроксимирующего эллипсоида

зоваться методом аппроксимации его деформированного каркаса эллипсоидом. Полученные таким образом длины осей эллипсоида v_1, v_2 и v_3 позволяют установить основное направление искажений, а разница в длинах осей может быть надежной оценкой степени деформации. Более того, такой подход

позволяет описать тонкую структуру деформаций, для чего можно воспользоваться картами деформаций, построенными по отклонению атомов C₆₀^{•-} от поверхности эквивалентной сферы.

Результаты деформационного анализа каркасов фуллеренов **A** представлены на рис. 5. Средний ра-

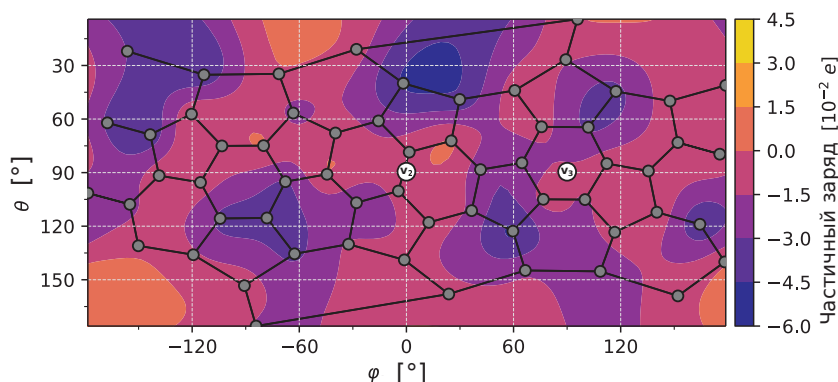


Рис. 7. Карта распределения заряда по поверхности фуллерена слоя В

диус ионного фуллеренового каркаса близок к радиусу нейтрального C_{60} с оптимизированной геометрией [17] и равен $3.549 \text{ \AA}$. Длины осей аппроксимирующего эллипсоида фуллерена из слоя **A** составляют $\nu_1 = 3.542 \text{ \AA}$, $\nu_2 = 3.546 \text{ \AA}$, $\nu_3 = 3.558 \text{ \AA}$. Таким образом, в первом приближении каркас описывается эллипсоидом вращения. Максимальная по длине ось эллипсоида фуллеренов слоя **A** («выделенная» ось деформации) — ось ν_3 , ориентирована вдоль кристаллографического направления $[001]$ и перпендикулярна плоскости фуллеренового слоя (a, b) (рис. 5 в). Кроме того, в структуре деформаций аниона **A** выделяется узкая экваториальная область сжатия (рис. 5 б), наличие которой было предсказано теоретически [18] (рис. 5 а) и свидетельствует о явном ян-теллеровском характере искажения его каркаса.

Как правило, ян-теллеровские искажения радикалов фуллерена $C_{60}^{\bullet-}$ имеют относительно небольшую в ряду анионов C_{60}^{n-} величину [16] и плохо распознаются по монокристалльным структурным данным, так как часто оказываются подавленными внешними факторами — кристаллическим полем, сильными тепловыми колебаниями и т.д. Однако в случае анионов слоя **A** они имеют ярко выраженный характер, причиной чему может быть уникальное расположение аниона в структуре. Каждый анион типа **A** находится в сотах, образованных сеткой молекул ТРС-I (рис. 5 в), причем сверху и снизу его окружают катионы MDABCO⁺ (см. рис. 5 г). В этом случае электростатическое поле катионов не препятствует, а усиливает одноосные ян-теллеровские деформации растяжения $C_{60}^{\bullet-}$. Такие одноосные деформации не запрещены симметрией слоя (см. рис. 1 б) и допускают свободное вращение фуллерена относительно нормали к плоскости слоя. Однако в нашем случае фуллерен жестко фиксиру-

ется в своей ориентации как относительно направлений в плоскости слоев, так и нормали к слоям.

Для полноты картины искажений каркаса фуллерена следует отметить следующие его особенности. Из структурного анализа следует, что атомы углерода фуллерена **A** характеризуются относительно небольшими по величине параметрами анизотропных смещений, при этом атомы колеблются преимущественно на поверхности фуллеренового каркаса. Тангенциальные оси тепловых эллипсоидов (направления, параллельные поверхности) в два раза превышают радиальную компоненту (направления вдоль радиуса): $U_{||,1} = 0.163 \text{ \AA}^2$, $U_{||,2} = 0.153 \text{ \AA}^2$, $U_{\perp} = 0.086 \text{ \AA}^2$. По своей сути радиальные составляющие атомных смещений вносят определяющий вклад в распределение деформированных областей сжатия-растяжения каркаса фуллерена, поэтому их подавление может говорить о статическом сформированном характере каркаса и об отсутствии неучтенных в анализе «скрытых» искажений аниона фуллерена.

Форма фуллерена слоя **B** — общего вида, если сравнивать с фуллереном из слоя **A**. Средний радиус заряженного фуллерена равен $3.545 \text{ \AA}$, а длины осей аппроксимирующего эллипсоида составляют $\nu_1 = 3.538 \text{ \AA}$, $\nu_2 = 3.546 \text{ \AA}$, $\nu_3 = 3.552 \text{ \AA}$ и равноудалены друг от друга по длине (разницы между длинами осей эллипсоида составляют $0.008 \text{ \AA}$ и $0.006 \text{ \AA}$).

На деформационных картах каркаса фуллерена слоя **B** (см. рис. 6 а) присутствуют две симметричные выпуклые области около оси ν_3 , которые напрямую не связаны со статическими ян-теллеровскими взаимодействиями, так как не описываются в рамках модели одноосных деформаций (см. рис. 5 а). Сложная форма аниона **B** и наличие сильно деформированных областей около оси

ν_3 , по-видимому, является результатом взаимодействия различных факторов: эффекта кристаллического поля, сформированного компонентами катионных слоев — электростатическим и стерическим влиянием MDABCO⁺ и атомов йода (см. рис. 6 б), а также собственными напряжениями в каркасе аниона в виде ян-теллеровских взаимодействий.

О первом факторе — влиянии катионов MDABCO⁺ как одной из причин неоднородностей деформированного каркаса — говорит неравномерное распределение заряда на анионе (см. рис. 7). По карте поверхностного заряда видно, что отрицательный заряд фуллерена **В** концентрируется в изолированных областях. Эти области каркаса $C_{60}^{\bullet-}$ отвечают направлениям на катионы MDABCO⁺ и молекулы ТРС-I из соседних слоев (см. рис. 6 б).

Рассматривая второй фактор, следует отметить, что возможна ситуация, когда ян-теллеровские искажения имеют динамическую природу. Такие деформации крайне сложно детектировать по структурным данным, однако, динамически искаженные ян-теллеровские анионы, как правило, выделяются из своего кристаллического окружения повышенной степенью структурного беспорядка и подвержены сильным либрациям вследствие так называемого псевдотворения. Следствием псевдотворения каркасов может быть то, что внутри деформированных областей наблюдаются значительные амплитуды колебаний атомов. В этом плане можно отметить, что среднее, эквивалентное изотропному, квадратичное смещение углеродов фуллерена **В** заметно выше, чем у фуллерена типа **А**, а атомы аниона **В** также, как и в случае аниона **А**, претерпевают сильные смещения вдоль поверхности фуллерена, однако форма их тепловых эллипсоидов сильно вытянута вдоль одного из тангенциальных направлений: $U_{||,1} = 0.236 \text{ \AA}^2$, $U_{||,2} = 0.176 \text{ \AA}^2$, $U_{\perp} = 0.088 \text{ \AA}^2$ (см. рис. 6), указывая на либрационные колебания молекулы.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе на основе анализа деформаций в каркасах двух кристаллографически независимых анионов фуллерена **А** и **В** в кристаллах соединения $C_{60}^{\bullet-}$ -MDABCO⁺-ТРС-I было выявлено, что одноосные искажения анионов первого типа имеют ян-теллеровскую природу, в то время как анионы второго типа не имеют выраженного направления искажений, хотя на их каркасах присутствуют области значительных деформаций. Сложная гофриров-

ка каркаса анионов **В** не позволяет классифицировать эти деформации как одноосные статические ян-теллеровские. Наблюдаемая картина искажений каркаса **В** может быть следствием наложения множества факторов: псевдотворения каркаса из-за так называемого динамического эффекта Яна-Теллера, нетривиального кристаллического поля и др.

Иная ситуация наблюдается с анионами типа **А**, которые подвержены статическому эффекту Яна-Теллера. Одноосные сонаправленные в слое ян-теллеровские деформации $C_{60}^{\bullet-}$ в **А** препятствуют междоузельной проводимости в фуллереновой подрешетке и могут приводить к частичной диэлектризации слоя. Действительно, анализ зонной структуры слоя **А** показывает, что анионы слабо связаны друг с другом и скорее ведут себя как ансамбль изолированных спинов $S = 1/2$. В этом заключается принципиальное различие поведения кристаллов модифицированного ($C_{60}^{\bullet-}$ -MDABCO⁺-ТРС-I) и исходного составов. Кристаллы исходного состава с незамещенным триптицином ($C_{60}^{\bullet-}$ -MDABCO⁺-ТРС-Н) демонстрировали металлический характер спектра электронов соответствующего слоя фуллеренов [10]. Локализованные спины слоя в **А** проявляют антиферромагнитное взаимодействие, что рождает предпосылки для нетривиальных магнитных эффектов, в частности, может привести к формированию коллективного состояния спиновой жидкости в фрустрированной треугольной подрешетке.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-01158).

ЛИТЕРАТУРА

1. Д.В. Конарев, Р.Н. Любовская, *Молекулярный дизайн, исследование структуры и свойств ионных соединений фуллеренов*, Успехи химии **4**, 336 (2012).
2. M. Baumgarten, in: *EPR of Free Radicals in Solids II, Trends in Methods and Applications*, Prog. T. Chem. (2012), p. 205.
3. M. J. Rosseinsky, *Fullerene Intercalation Chemistry*, J. Mater. Chem. **5**, 1497 (1995).
4. D. V. Konarev, A.V. Kuzmin, S. V. Simonov et al., *Experimental Observation of C_{60} LUMO Splitting in the C_{60}^{2-} Dianions Due to the Jahn-Teller Effect. Comparison with the $C_{60}^{\bullet-}$ Radical Anions*, Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 9136 (2013).

5. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka et al., *Metallic and Mott Insulating Spin-Frustrated Antiferromagnetic States in Ionic Fullerene Complexes with a Two-Dimensional Hexagonal $C_{60}^{\bullet-}$ Packing Motif*, Chem. European. J. **20**, 7268 (2014).
6. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, Y. Shimizu et al., *Fullerene and Endometallofullerene Kagome Lattices with Symmetry-Forced Spin Frustration*, Phys. Chem. Chem. Phys. **21**, 1645 (2018).
7. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, H. Yamochi, and A. Otsuka, *Synthesis, Structure, and Properties of the Fullerene C_{60} Salt of Crystal Violet, $(CV^+)(C_{60}^{\bullet-}) \cdot 0.5C_6H_4Cl_2$, which Contained Closely Packed Zigzagged $C_{60}^{\bullet-}$ Chains*, Chem. Asian J. **11**, 1705 (2016).
8. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. V. Kuzmin et al., *Effective Magnetic Coupling with Strong Spin Frustration in $(Ph_3MeP^+)(C_{60}^{\bullet-})$ and Reversible $(C_{60}^{\bullet-})$ Dimerization in $(Ph_3MeP^+) \cdot (C_{60}^{\bullet-}) \cdot C_6H_5CN$. Effect of Solvent on Structure and Properties*, New J. Chem. **40**, 2792 (2016).
9. A. Otsuka, D. Konarev, R. Lyubovskaya et al., *Design of Spin-Frustrated Monomer-Type $C_{60}^{\bullet-}$ Mott Insulator*, Crystals. **8**, 115 (2018).
10. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka et al., *A Two-Dimensional Organic Metal Based on Fullerene*, Angew. Chem. Int. Ed. **49**, 4829 (2010).
11. G. Landrum, YAEHMOP 3.0 (2023).
12. J. C. Slater, *Atomic Shielding Constants*, Phys. Rev. **36**, 57 (1930).
13. E. V. Lenthe and E. J. Baerends, *Optimized Slater-Type Basis Sets for the Elements 1–118*, J. Comput. Chem. **24**, 1142 (2003).
14. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Special Points for Brillouin-Zone Integrations*, Phys. Rev. B. **13**, 5188 (1976).
15. *Fullerene-Based Materials: Structures and Properties*, ed. by K. Prassides, Springer (2009).
16. O. Gunnarsson, *Alkali-Doped Fullerenes: Narrow-Band Solids with Unusual Properties*, World Scientific Publishing Company (2004).
17. B. I. Dunlap and R. R. Zope, *Efficient Quantum-Chemical Geometry Optimization and the Structure of Large Icosahedral Fullerenes*, Chem. Phys. Lett. **422**, 451 (2006).
18. A. Auerbach, N. Manini, and E. Tosatti, *Electron-Vibron Interactions in Charged Fullerenes. I. Berry Phases*, Phys. Rev. B **49**, 12998 (1994).

FERROMAGNETIC RESPONSE OF THIN NiI_2 FLAKES UP TO ROOM TEMPERATURES

*N. N. Orlova, A. A. Avakyants, A. V. Timonina, N. N. Kolesnikov, E. V. Deviatov**

*Yu. A. Osipyan Institute of Solid State Physics
of the Russian Academy of Sciences
142432, Chernogolovka, Moscow District, Russia*

Received November 14, 2023,
revised version January 23, 2024
Accepted for publication January 24, 2024

We investigate the magnetic response of thin NiI_2 flakes for temperatures above 80 K. Since no magnetic ordering is expected for bulk NiI_2 , we observe clear paramagnetic response for massive NiI_2 single crystals. In contrast, thin NiI_2 flakes show well-defined ferromagnetic hysteresis loop within ± 2 kOe field range. The value of the response does not scale with the sample mass, ferromagnetic hysteresis can be seen for any flake orientation in the external field, so it originates from the sample surface, possibly, due to the anisotropic exchange (Kitaev interaction). The observed ferromagnetism is weakly sensitive to temperature up to 300 K. If a flake is multiply exposed to air, ferromagnetic hysteresis is accompanied by the periodic modulation of the magnetization curves, which is usually a fingerprint of the multiferroic state. While NiI_2 flakes can not be considered as multiferroics above 80 K, surface degradation due to the crystalhydrate formation decreases the symmetry of NiI_2 surface, which produces the surface ferroelectric polarization in addition to the described above ferromagnetic one.

DOI: 10.31857/S0044451024040084

1. INTRODUCTION

Recent interest to multiferroics is mostly connected with layered van der Waals materials and van der Waals heterostructures [1]. In the simplest case, multiferroic heterostructure is composed from alternating ferroelectric and ferromagnetic monolayers [2, 3]. Multiferroic state has also been predicted theoretically for layered van der Waals single crystals [4]. Experimentally, multiferroic properties have been demonstrated for some dihalides (MX_2 , $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) like CrI_2 [5], MnI_2 [6], CoI_2 and NiI_2 [7, 8].

Among these materials, NiI_2 is characterized [7] by one of the highest transition temperatures $T_{N2} = 59.5$ K. It is also known as type-II multiferroic [4], where ferroelectricity can only appear in the specific magnetically ordered state [9]. For NiI_2 , the structural transformation to monoclinic noncentrosymmetric lattice is accompanied by transition

to a helimagnetic state that displays finite electric polarization [7, 8, 10, 11].

It is surprising that multiferroic state can survive down to monolayers [12]. Electromagnetic multiferroicity was confirmed in few layers and monolayers of NiI_2 , which makes it the first established two-dimensional multiferroic [8, 12]. While decreasing the crystal thickness to monolayers, symmetry requires appropriate changes in the ground state and, therefore, the transition temperature T_{N2} . To explain the helical ground state in the monolayer NiI_2 , Kitaev interaction [13–15] and a biquadratic term [16] have recently been proposed [17]. For monolayer samples, T_{N2} is found [8, 12] to be decreased to 21 K. The transition temperature is monotonically increasing with number of layers, so it is 41 K for the four-layer samples [8, 12], 58 K for the 60-layer ones [18], which is close to the bulk value [7] $T_{N2} = 59.5$ K. Thus, a 100-layer sample should be regarded as a massive single crystal for its multiferroic properties.

While the multiferroic state appears below T_{N2} , the magnetic ordering is known even at higher temperatures [7, 8]. Bulk NiI_2 shows [19] interlayer antiferromagnetic and intralayer ferromagnetic orders below $T_{N1} = 76$ K. In contrast to T_{N2} , the ordering tempera-

* E-mail: dev@issp.ac.ru

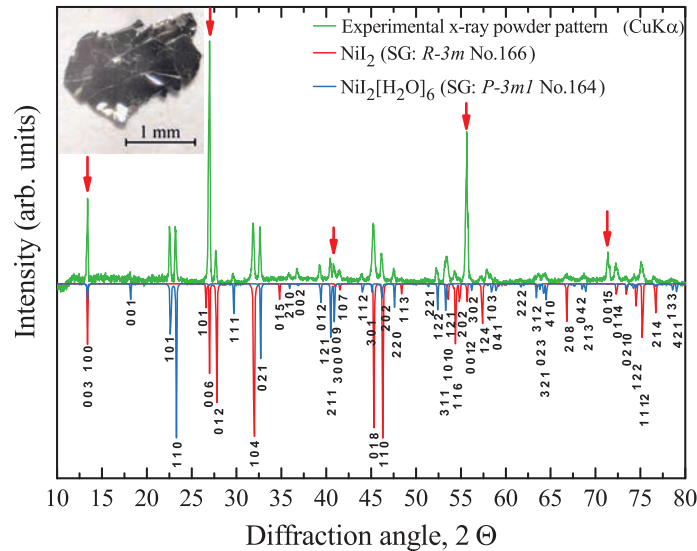


Fig. 1. (Color online) The powder X-ray diffraction analysis of NiI_2 single crystals. The experimental X-ray powder pattern is shown by the green curve. The model X-ray diffraction patterns of pure NiI_2 and $\text{NiI}_2[\text{H}_2\text{O}]_6$ phases are shown by red and blue curves, respectively. Analysis confirms the known NiI_2 structure with trigonal syngony $R\bar{3}m$ (space group No.166, CdCl_2 prototype) with some admixture of nickel iodide hexahydrate phase, see the text. The data are obtained at room temperature. Intensity of the diffraction peaks shows distinct texture due to the (001) plane (red arrows), which well corresponds to the layered NiI_2 single crystal structure. Inset: optical image of a large single crystal flake, which also shows NiI_2 layers

ture T_{N1} is predicted [20] to increase in monolayers up to 178 K, while the type of magnetic ordering is still debatable [21, 22]. In general, Kitaev exchange term, when combined with magnetic frustration, can lead to an emergent chiral interaction, which is also responsible for topological spin structures [13].

Experimental investigation of the magnetic response for NiI_2 monolayers is seriously complicated by known NiI_2 degradation due to the crystallohydrate formation [18]. On the other hand, theoretical consideration on symmetry and Kitaev interaction should be also valid for NiI_2 surface. The surface-defined magnetic response can be dominant for the thin flakes, which are more accessible for direct magnetic investigations than monolayers.

Here, we investigate the magnetic response of thin NiI_2 flakes for temperatures above 80 K. Since no magnetic ordering is expected for bulk NiI_2 , we observe clear paramagnetic response for massive NiI_2 single crystals. In contrast, thin NiI_2 flakes show well-defined ferromagnetic hysteresis loop within ± 2 kOe field range. The value of the response does not scale with the sample mass, ferromagnetic hysteresis can be seen for any flake orientation in the external field, so it originates from the sample surface, possibly, due to the anisotropic exchange (Kitaev interaction).

2. SAMPLES AND TECHNIQUES

NiI_2 single crystals were grown by iodine transport in the evacuated silica ampule. The initial load consisted of the mixture of nickel ($15 \times 1 \times 0.5 \text{ mm}^3$ nickel foil stripes, 99.9%) and iodine (99.5%), taken in the stoichiometric ratio. The ampule was placed in the two-zone furnace, the load zone was kept at 700°C while the growth zone was cooled to 550°C . The distance between the zones was 150 mm. The obtained NiI_2 single crystals are of layered structure, see the image in the inset to Fig. 1. NiI_2 composition and structure are verified by energy-dispersive X-ray spectroscopy and X-ray diffraction analysis, respectively.

NiI_2 is characterized by degradation in ambient conditions [18] due to the crystallohydrate formation. In our experience, $20 \mu\text{m}$ thick flake obtains characteristic cyan color [23] for about 5 hours in air. However, crystallohydrate appears on the flake surface even for the short air depositions, e.g. while the flake is transferred to the sample holder, see the X-ray diffraction pattern in Fig. 1.

The powder X-ray diffraction analysis confirms the main NiI_2 phase with some admixture of nickel iodide hexahydrate phase, as depicted in Fig. 1. The known NiI_2 structure with trigonal syngony $R\bar{3}m$ (space group No.166, CdCl_2 prototype) is confirmed. Intensity of

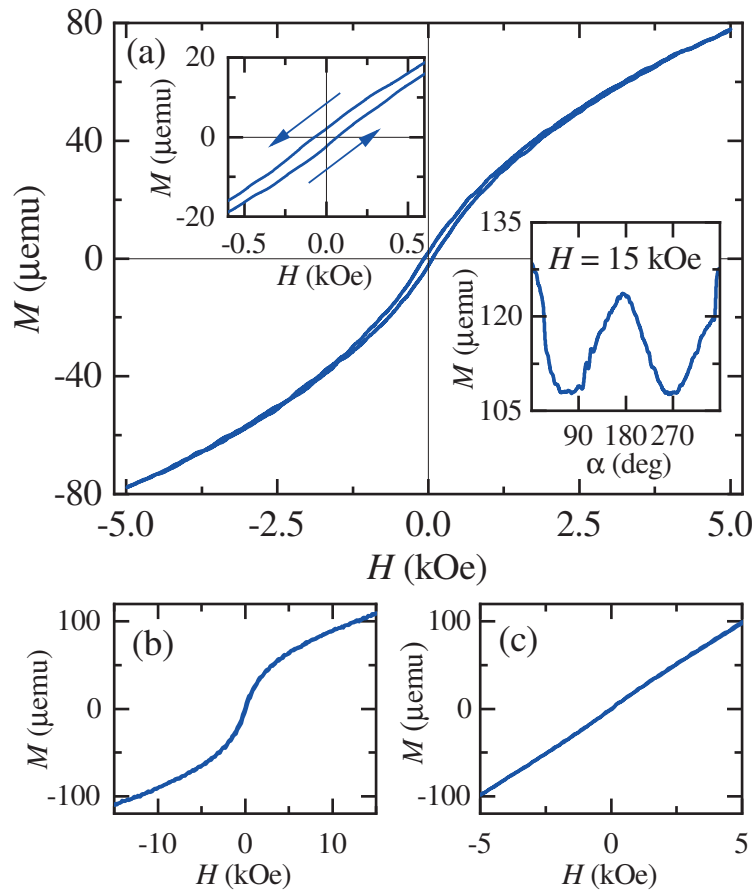


Fig. 2. (Color online) Magnetization behavior of NiI_2 flakes for the side mount orientation, α is the angle between the flake surface and the magnetic field. The data are obtained at 120 K temperature. *a* — Ferromagnetic hysteresis for the $18\ \mu\text{m}$ thick, 0.23 mg mass flake, magnetic field is parallel to the flake surface, $\alpha = 0$. The hysteresis is observed within $\pm 2\ \text{kOe}$ field range. For clarity, the central region is enlarged in the left inset. Right inset shows typical ferromagnetic anisotropy of magnetization in high fields (15 kOe), $M(H)$ is diminished for normal field orientation, $\alpha = 90^\circ$. *b* — $M(H)$ curves in a wide field range, $\alpha = 90^\circ$. Outside the hysteresis region $\pm 2\ \text{kOe}$, $M(H)$ shows linear paramagnetic dependence. *c* — Magnetization curves for a massive sample ($100\ \mu\text{m}$, 0.88 mg). The linear dependence shows clear paramagnetic response, as it should be expected [19,20] for bulk NiI_2 at temperatures above $T_{N1} = 76\ \text{K}$

the diffraction peaks shows distinct texture due to the (001) plane, which well corresponds to the layered NiI_2 single crystal structure. The data are obtained at room temperature, while this NiI_2 structure is known to survive [10, 11] until 59.5 K. Below 59.5 K, the structure is monoclinic, due to a slight distortion from the C-centered lattice [24]. Thus, the performed X-ray diffraction analysis certainly valid in our temperature range 80–300 K.

Since we can not avoid surface degradation completely, we should control it by definite sample handling. The initial bulk NiI_2 single crystal is stored in vacuum in the sealed ampule. After opening to air, an exfoliated flake is immediately placed in the nitrogen flow cryostat and cooled down to 80 K. The residual

part of the initial NiI_2 single crystal is stored in liquid nitrogen. The second sample is obtained by warming it to the room temperature in the flow of dry nitrogen, mechanical exfoliation of a thin flake, and cooling down the NiI_2 single crystal again. Despite the all precautions, the next sample is always more corrupted than the previous one, which allows to control possible crystallohydrate effects.

We investigate magnetic response of thin NiI_2 flakes by Lake Shore Cryotronics 8604 VSM magnetometer equipped with nitrogen flow cryostat. A flake is mounted to the magnetometer sample holder by low temperature grease, which has been tested to have a negligible magnetic response. The flake's surface can be rotated in magnetic field both for the side mount

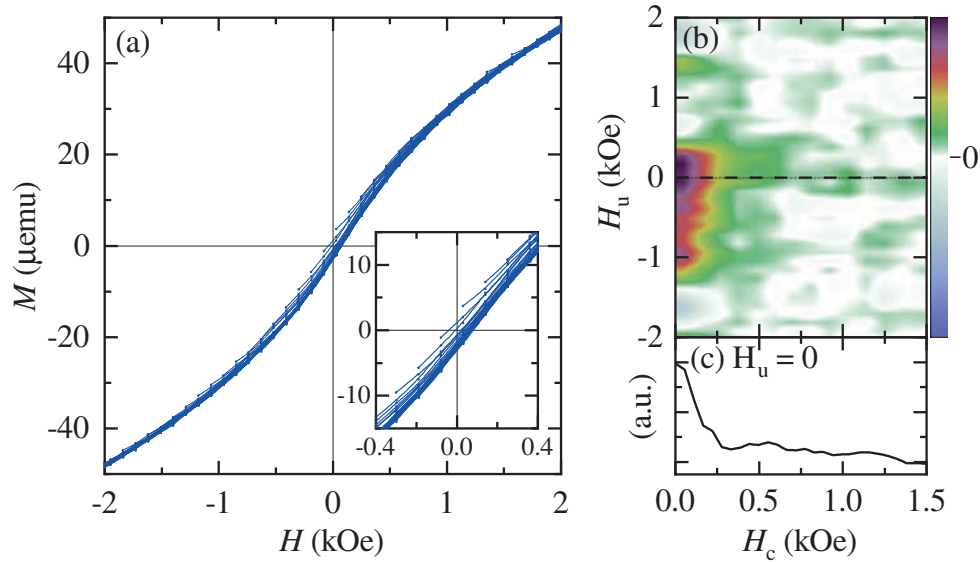


Fig. 3. (Color online) FORC analysis for the same 18 μm thick, 0.23 mg mass flake as in Fig. 2. *a* — Raw FORC data, obtained as multiple magnetization $M(H, H_r)$ curves [25,26]. Before every curve, the magnetization is stabilized at fixed positive saturation field $H_s = 2$ kOe. The starting reversal field H_r is gradually shifted to the lower fields. The data are obtained at 120 K. Magnetic field is parallel to the flake surface, $\alpha = 0$. Inset shows the enlarged region within ± 2 kOe field range. *b* — The calculated FORC density diagram, where $H_u = \frac{1}{2}(H + H_r)$ is known as the interaction field and $H_c = \frac{1}{2}(H - H_r)$ is the coercive field. Single peak in $\rho(H_u, H_c)$ and the so-called open contours at the H_u axis are usually regarded as a fingerprint of the multidomain ferromagnet [27,28]. *c* — Scan of the FORC density along $H_u = 0$ line in (b)

case in Figs. 2, 4, 5 *a*, and for the top mount orientation in Fig. 5 *b*. In the every case, we perform centering and saddling procedures to establish the correct sample position in the magnetometer.

We investigate sample magnetization by standard method of the magnetic field gradual sweeping between two opposite saturation values to obtain hysteresis loops at different temperatures. Apart from the hysteresis measurements, we perform first order reversal curve (FORC) analysis [25,26], which is of growing popularity nowadays. The raw FORC data are obtained as multiple magnetization $M(H, H_r)$ curves [25, 26]. Before every curve, the magnetization is stabilized at fixed positive saturation field H_s . As a second step, the field is changed to the chosen reversal field H_r , so the $M(H)$ curve can be recorded toward the positive saturation field H_s . For the next FORC curve, the starting reversal field H_r is shifted to the lower magnetic field. The FORC density distribution $\rho = (-1/2)(\partial^2 M(H, H_r)/\partial H \partial H_r)$ is calculated by standard Lake Shore Cryotronics software. Here, $H_u = \frac{1}{2}(H + H_r)$ is known as the interaction field and $H_c = \frac{1}{2}(H - H_r)$ is the coercive field. FORC analysis provides information on the magnetization reversal, which can not be obtained from standard hysteresis loops [27,28].

3. EXPERIMENTAL RESULTS

Fig. 2 *a* shows typical magnetization behavior of NiI_2 thin flakes. To our surprise, 18 μm thick, 0.23 mg mass flake demonstrates clear ferromagnetic hysteresis even at 120 K, i.e. well above the bulk $T_{N1} = 76$ K. We also observe typical ferromagnetic anisotropy of magnetization, see the right inset to Fig. 2 *a*. This anomalous hysteresis is enlarged in the left inset to Fig. 2 *a*, it appears within ± 2 kOe field range. In higher fields, $M(H)$ is of the linear paramagnetic behavior, as depicted in Fig. 2 *b*.

In contrast, massive samples show clear paramagnetic response, as it should be expected from previous publications [19,20], see Fig. 2 *c* for the 100 μm thick, 0.88 mg mass flake. It is important that $M(H)$ values at 15 kOe does not scale with the sample mass in Fig. 2 *a* and *c*, so the ferromagnetic response might be attributed to the flake surface.

The conclusion on the ferromagnetic behavior of NiI_2 thin flakes is supported by FORC analysis in Fig. 3. The raw FORC curves and the calculated FORC density diagram $\rho(H_u, H_c)$ are shown in (a) and (b), respectively, at 120 K temperature for the sample from Fig. 2 *a*. The raw magnetization $M(H, H_r)$ curves confirm ferromagnetic response of the sample. We also ob-

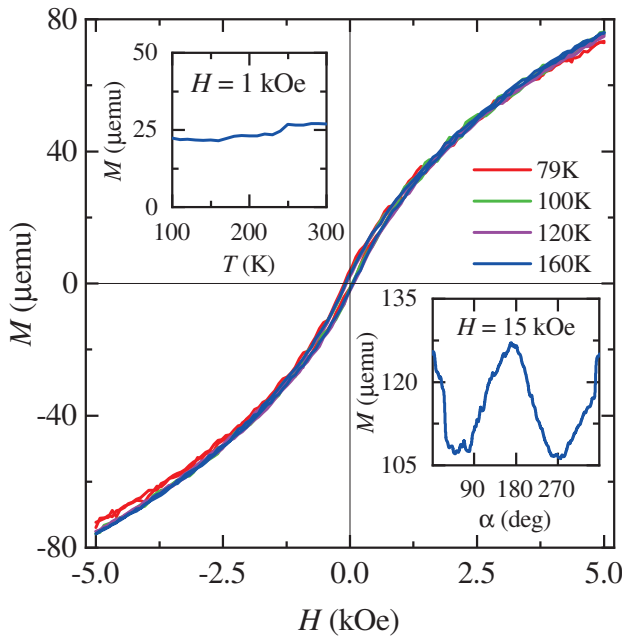


Fig. 4. (Color online) Magnetization loops at 79 K, 100 K, 120 K, 160 K temperatures for the same 18 μm thick, 0.23 mg mass flake as in Fig. 2. We do not see temperature dependence of the ferromagnetic loop within ± 2 kOe field range. $M(T)$ temperature dependence is also weak up to the room temperature, as it is shown in the left inset at fixed 1 kOe field. $M(\alpha)$ angle dependence is shown in the right inset at 160 K temperature for 15 kOe field, it coincides well with the result at 120 K in Fig. 2 *a*

serve single peak in $\rho(H_u, H_c)$, which is centered at low H_c values with the so-called open contours at the H_u axis. This behavior is usually regarded as a fingerprint of the multidomain regime for a ferromagnet [27, 28]. The peak center is slightly shifted to the positive values of the interaction field H_u , which corresponds to the dipolar interaction between domains [27, 28].

Ferromagnetic response of NiI_2 thin flakes can be demonstrated at different temperatures, see Fig. 4. The magnetization curves coincide well from 79 K to 160 K, as shown in the main field of Fig. 4. Moreover, the magnetization M value is nearly constant at 1 kOe up to the room temperature, see the left inset to Fig. 4. The angle dependence at 160 K is also identical to one at 120 K, cp. the insets to Fig. 2 *a* and Fig. 4, so there is no sizable temperature dependence for any angle α between the flake surface and the magnetic field for the side-mount orientation of the sample.

We observe qualitatively similar results for different samples, which also allows to highlight an effect of surface degradation due to the crystallohydrate formation. Figure 5 shows magnetization curves for a similar

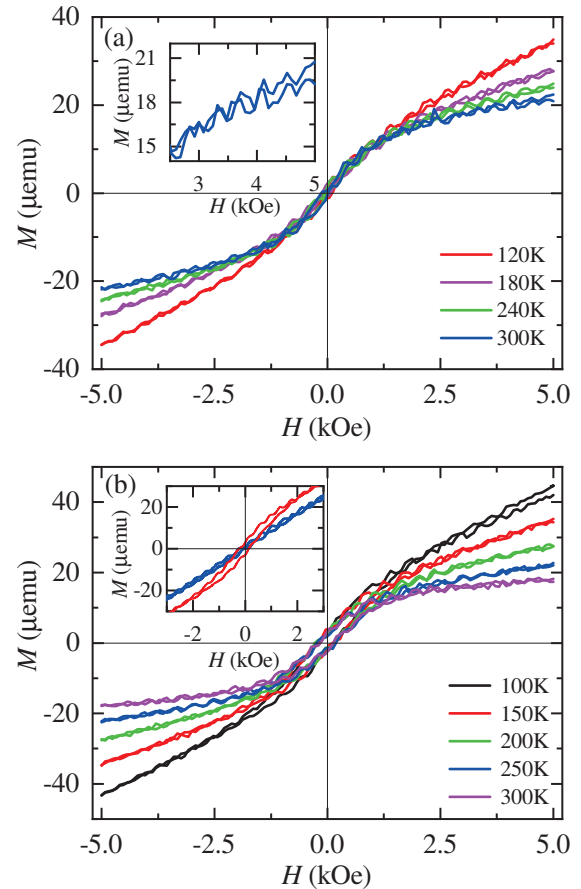


Fig. 5. (Color online) Ferromagnetic hysteresis for a similar (15 μm , 0.20 mg) NiI_2 flake, which is exfoliated after several warmings of the initial crystal to room temperature. *a* — Side mount orientation of the sample, $M(H)$ curves are shown at 120 K, 180 K, 240 K, 300 K temperatures. The hysteresis appears in the same field range ± 2 kOe. However, the saturation level is diminished due to the surface crystallohydrate for thin NiI_2 flakes. Also, temperature dependence is strong above ± 2 kOe, while it is still not present within the hysteresis loop. As an additional result of surface hexahydrate, shallow oscillations appear as modulation of $M(H)$. The oscillations are perfectly reproducible as it is demonstrated in the left inset. *b* — Similar $M(H)$ data for the top mount sample orientation at 100 K, 150 K, 200 K, 300 K temperatures. Magnetic field is within the flake's plane, there is angle dependence of the ferromagnetic hysteresis, as it is shown in the inset for two 120° shifted α values. Similarly to the side mount orientation, the hysteresis loop is not sensitive to temperature within ± 2 kOe field range

(15 μm , 0.20 mg) flake, which is obtained from the same initial NiI_2 crystal after several warmings to room conditions. Clear ferromagnetic hysteresis can be seen for the side mount and for the top mount flake orientations in (a) and (b), respectively, for the temperatures

up to 300 K. We also demonstrate typical ferromagnetic anisotropy of magnetization, see the left inset to Fig. 5 *b*. The hysteresis appears in the same field range ± 2 kOe, so the coercivity is independent on the particular sample and on the surface degradation. However, the saturation level is diminished in this case from 80 μemu to 40 μemu for the samples of similar masses (0.23 mg and 0.20 mg, respectively). It seems that the surface crystallohydrate diminishes the $M(H)$ for thin NiI_2 flakes.

Surprisingly, Fig. 5 also shows clear modulation of the magnetization curves by well-reproducible shallow oscillations. We check that there is no oscillations at fixed magnetic field. Some precursors of this behavior can be also seen at low temperatures for the sample from Fig. 4, see the curves obtained at 79 K and 100 K. In Fig. 5, the oscillations can be seen up to 300 K. The oscillations are stronger for the samples, obtained after multiple openings to air, they are well-reproducible and, therefore, requires consistent explanation, as well as the ferromagnetic hysteresis itself.

4. DISCUSSION

As a result, we observe evident ferromagnetic response from thin NiI_2 flakes at temperatures well above the bulk $T_{N1}=76$ K ordering temperature, while the thick massive flakes show clear paramagnetic signal in this temperature range. If a flake is exposed to air, ferromagnetic hysteresis is accompanied by the periodic modulation of the magnetization curves.

First of all, no magnetic order can be expected [7, 10, 11, 19] above $T_{N1}=76$ K for bulk NiI_2 , which we confirm by clear paramagnetic response for the thick massive flakes in Fig. 2 *c*. We can not completely exclude some crystallohydrate admixture, e.g., while a flake is transferred to the sample holder. However, the NiI_2 crystallohydrate is known to have paramagnetic response [23, 29], so it can not be responsible for the observed ferromagnetic hysteresis.

Bulk NiI_2 is a centrosymmetric magnetic semiconductor, so neither spin-orbit coupling nor the Dzyaloshinskii-Moriya interaction are allowed by the inversion symmetry of NiI_2 . Incommensurate spin patterns are also too weak to generate non-negligible Dzyaloshinskii-Moriya interaction [17].

For thin NiI_2 flakes, the situation is more sophisticated due to the anisotropic exchange (Kitaev interaction). Magnetic interactions between localized spins

can be generally modeled by the classical spin Hamiltonian, which include the exchange coupling interaction tensors. The latter is generally decomposed into three contributions [13]: the isotropic coupling term, defining the scalar Heisenberg model; the antisymmetric term, which corresponds to the Dzyaloshinskii-Moriya interaction and vanishes in the presence of an inversion center; the anisotropic symmetric term also referred to as a Kitaev term. The latter is expected [13, 17] to determine the helical ground state below T_{N2} . At higher temperatures (above T_{N2}), Kitaev interaction changes antiferromagnetic ground state to ferromagnetic one [20], with strong increase of the ordering temperature T_{N1} . As a result, the monolayer NiI_2 is a ferromagnetic insulator with the calculated T_{N1} about 200 K.

One can expect, that the Kitaev interaction becomes also important for the thin NiI_2 single crystal flakes, which should be a reason to observe magnetic ordering within 80–300 K temperature range, much above the bulk $T_{N1}=76$ K. As a possible scenario, the above considerations on the Kitaev interaction should be important for the NiI_2 flake surface. The topological spin structures are predicted [13–15] for the NiI_2 surface, e.g. as the spontaneous formation of skyrmionic lattice with a unique, well-defined topology and chirality of the spin texture due to the Kitaev interaction [17]. The surface-defined magnetic response is more important for the thin flakes, which is a good correspondence with our experimental results. Indeed, there is no ferromagnetic response for the massive thick flake in Fig. 2 *c*, while the magnetization saturation level is found to be dependent on the level of surface degradation for the samples of the similar masses, see Figs. 4 and Fig. 5 above ± 2 kOe. Also, magnetic anisotropy can be seen for any orientation of NiI_2 flakes, which also correlates with the surface-defined effect.

As about shallow oscillations in Fig. 5, they appear in the experiment if a flake is multiply exposed to air, i.e. for noticeable surface crystallohydrate. On the other hand, shallow oscillations can be expected [31] in the multiferroic state, see also, e.g., Fig.2 in Ref. [32]. Low-symmetric crystallohydrate thin film produces the surface ferroelectric polarization [30] in addition to the described above ferromagnetic properties due to the Kitaev interaction. Thus, the crystallohydrate-affected NiI_2 surface can be considered as artificial multiferroic even at high temperatures.

Multiferroics are materials that exhibit different coexisting ferroic orders such as ferroelectricity, ferromagnetism, or ferroelasticity. Due to the coupling among

the different degrees of freedom leading to these ordered states, the order parameters of one state can be controlled by tuning parameters different from their conjugate variable [33]. In the conditions of our experiment, variation of the magnetic field leads to appearance of the electric field due to the magnetoelectric coupling. Electric field produces mechanical stress in ferroelectrics, which, subsequently, affects magnetization due to the strong magneto-elastic coupling [31]. As a result, variation of the external magnetic field should produce shallow magnetization oscillations.

This mechanism is especially important for a wide band gap semiconductor material NiI_2 , with negligible bulk conductivity even at room temperature [34]. Thus, shallow oscillations of magnetization for the crystalhydrate-affected NiI_2 thin flakes should be considered as additional confirmation of the surface origin ferromagnetism in NiI_2 .

5. CONCLUSION

As a conclusion, we investigate the magnetic response of thin NiI_2 flakes for temperatures above 80 K. Since no magnetic ordering is expected for bulk NiI_2 , we observe clear paramagnetic response for massive NiI_2 single crystals. In contrast, thin NiI_2 flakes show well-defined ferromagnetic hysteresis loop within ± 2 kOe field range. The value of the response does not scale with the sample mass, ferromagnetic hysteresis can be seen for any flake orientation in the external field, so it originates from the sample surface, possibly, due to the anisotropic exchange (Kitaev interaction). The observed ferromagnetism is weakly sensitive to temperature up to 300 K. If a flake is multiply exposed to air, ferromagnetic hysteresis is accompanied by the periodic modulation of the magnetization curves, which is usually a fingerprint of the multiferroic state. While NiI_2 flakes can not be considered as multiferroics above 80 K, surface degradation due to the crystalhydrate formation decreases the symmetry of NiI_2 surface, which produces the surface ferroelectric polarization in addition to the described above ferromagnetic one.

Acknowledgement. We wish to thank S.V. Simonov for X-ray sample characterization.

Funding. We gratefully acknowledge financial support by the Russian Science Foundation, project RSF-23-22-00142, <https://rscf.ru/project/23-22-00142/>.

REFERENCES

1. Yunye Gao, Mingyuan Gao, and Yuerui Lu, *Nanoscale* **13**, 19324 (2021).
2. Wei Sun, Wenxuan Wang, Hang Li, Guangbiao Zhang, Dong Chen, Jianli Wang, and Zhenxiang Cheng, *Nature Comm.* **11**, 5930 (2020).
3. Liemao Cao, Xiaohui Deng, Guanghui Zhou, Shi-Jun Liang, Chuong V. Nguyen, L. K. Ang, and Yee Sin Ang, *Phys. Rev. B* **105**, 165302 (2022).
4. J. Soëdequist and T. Olsen, *2D Materials* **10**, 035016 (2023).
5. Shuqing Zhang, Fawei Tang, Xiaoyan Song, and Xinpeng Zhang, *Phys. Rev. B* **105**, 104105 (2022).
6. T. Kurumaji, S. Seki, S. Ishiwata, H. Murakawa, Y. Tokunaga, Y. Kaneko, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 167206 (2011).
7. T. Kurumaji, S. Seki, S. Ishiwata, H. Murakawa, Y. Kaneko, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **87**, 1 (2013).
8. Hwiin Ju, Youjin Lee, Kwang-Tak Kim, In Hyeok Choi, Chang Jae Roh, Suhan Son, Pyeongjae Park, Jae Ha Kim, Taek Sun Jung, Jae Hoon Kim, Kee Hoon Kim, Je-Geun Park, and Jong Seok Lee, *Nano Lett.* **21**, 5126 (2021).
9. D. Khomskii, *Physics* **2**, 20 (2009).
10. S. R. Kuindersma, J. P. Sanchez, and C. Haas, *Physica B* **111**, 231 (1981).
11. D. Billerey, C. Terrier, N. Ciret, and J. Kleinclauss, *Phys. Lett. A* **61**, 138 (1977).
12. Q. Song, C. A. Occhialini, . Ergecen, B. Ilyas, D. Amoroso, P. Barone, J. Kapeghian, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. S. Botana, S. Picozzi, N. Gedik, and R. Comin, *Nature* **602**, 601 (2022); doi:10.1038/s41586-021-04337-x.
13. D. Amoroso, P. Barone, and S. Picozzi, *Nature Comm.* **11**, 5784 (2020); doi:10.1038/s41467-020-19535-w.
14. K. Riedl, D. Amoroso, S. Backes, A. Razpopov, Thi Phuong Thao Nguyen, K. Yamauchi, P. Barone, S.M. Winter, S. Picozzi, and R. Valentí, *Phys. Rev. B* **106**, 035156 (2022).
15. Feng Lou, X. Y. Li, J. Y. Ji, H. Y. Yu, J. S. Feng, X. G. Gong, and H. J. Xiang, *J. Chem. Phys.* **154**, 114103 (2021).
16. Jinyang Ni, Xueyang Li, Danila Amoroso, Xu He, Junsheng Feng, Erjun Kan, Silvia Picozzi, and Hongjun Xiang, *Phys. Rev. Lett.* **127**, 247204 (2021).

17. Xuanyi Li, Changsong Xu, Boyu Liu, Xueyang Li, L. Bellaiche, and Hongjun Xiang, arXiv:2211.14416v2 (2023).
18. D. Lebedev, J. T. Gish, E. S. Garvey, T. Kh. Stanev, J. Choi, L. Georgopoulos, Th. W. Song, H. Y. Park, K. Watanabe, T. Taniguchi, N. P. Stern, V. K. Sangwan, and M. Ch. Hersam, *Adv. Funct. Mater.* **33**, 2212568 (2023).
19. I. Melchakova, E. A. Kovaleva, N. S. Mikhaleva, F.N.Tomilin, S. G. Ovchinnikov, A. A. Kuzubov, P. Avramov, *Int. J. Quant. Chem.* **120**, 243001 (2019).
20. A. S. Botana and M. R. Norman, *Phys. Rev. Materials B* **3**, 044001 (2019).
21. Vadym V. Kulish and Wei Huang, *J. Mater. Chem. C*, **5**, 8734 (2017); doi:10.1039/C7TC02664A.
22. A. H. M. Abdul Wasey Debjani Karmakar and G. P. Das, *J. Phys.: Cond. Matter* **25**, 476001 (2013); doi:10.1088/0953-8984/25/47/476001.
23. M. Louër, D. Grandjean, and D. Weigel, *J. Sol. St. Chem.* **7**, 222 (1973).
24. M. A. McGuire, *Crystals* **7**, 121 (2017); doi:10.3390/cryst7050121.
25. B. C. Dodrill, *Magnetometry Measurements and First-Order-Reversal-Curve (FORC) Analysis*, Lake Shore Cryotronics, www.lakeshore.com.
26. D. A. Gilbert, P. D. Murray, J. De Rojas, R. K. Dumas, J. E. Davies, and K. Liu, *Sci. Reps.* **11**, 4018 (2021).
27. B. C. Dodrill, H. S. Reichard, and T. Shimizu, *Lake Shore Cryotronics. Technical Note*, www.lakeshore.com.
28. B. C. Dodrill, *Magnetometry Measurements of Nanomagnetic Materials, Advanced Materials: ThechConnect Briefs*, www.lakeshore.com.
29. S. M. Abozeid, E. M. Snyder, A. P. Lopez, C.M.Steuerwald, E. Sylvester, K. M. Ibrahim, R. R. Zaky, H. M. Abou-El-Nadar, and J.R.Morrow, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1902 (2018); doi:10.1002/ejic.201800021.
30. F. Cariati, F. Masserano, M. Martini, and G. Spinolo, *J. Raman Spectr.* **20**, 773 (1989).
31. V. Gunawan and Ngurah Ayu Ketut Umiati, *Int. J. Electr. Comp. Engin. (IJECE)* **8**, 4823 (2018); doi:10.11591/ijece.v8i6.
32. G. Cardenas-Chirivi, K. Vega-Bustos, H. Rojas-Páez, D. Silvera-Vega, J. Pazos, O. Herrera, M.A. Macías, C. Espejo, W. López-Pérez, J. A. Galvis, ad P. Giraldo-Gallo, arXiv:2212.02490.
33. A. O. Fumega and J. L. Lado, *2D Materials* **9**, 025010 (2022); doi:10.1088/2053-1583/ac4e9d.
34. D. Lebedev, . T. Gish, E. S. Garvey, T. Kosev Stanev, Junhwan Choi, L. Georgopoulos, T. W. Song, Hong Youl Park, K. Watanabe, T. Taniguchi, N. P. Stern, V. K. Sangwan, and M. C. Hersam, *Adv. Funct. Mater.* **33**, 2212568 (2023).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ ТОПОЛОГИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА, АКСИОНО-ПОДОБНОГО СОСТОЯНИЯ И МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В АНТИФЕРРОМАГНИТНОМ ТОПОЛОГИЧЕСКОМ ИЗОЛЯТОРЕ MnBi_2Te_4

А. М. Шикин ^{a*}, Т. П. Естюнина ^a, А. В. Ерыженков ^a, Н. Л. Зайцев ^b, А. В. Тарасов ^a

^a Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Санкт-Петербург, Россия

^b Институт физики молекул и кристаллов
Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук
450075, Уфа, Россия

Поступила в редакцию 14 ноября 2023 г.,
после переработки 4 декабря 2023 г.
Принята к публикации 4 декабря 2023 г.

Методом теории функционала плотности проведены расчеты, показывающие возможность реализации топологического фазового перехода (ТФП) из топологического в тривиальное состояние и связи данного перехода с формированием аксионо-подобного состояния в антиферромагнитном топологическом изоляторе MnBi_2Te_4 путем анализа изменений электронной и спиновой структур топологических поверхностных состояний (ТПС) и величины энергетической запрещенной зоны (ЭЗЗ) в точке Дирака при вариации величины спин-орбитального взаимодействия. Анализ показал, что данный ТФП соответствует минимуму ЭЗЗ, открываемой в точке Дирака, и характеризуется инверсией p_z^- -состояний Те и p_z^+ -состояний Вi с различной четностью на краях формируемой ЭЗЗ, что соответствует изменению знака ЭЗЗ области ТФП между топологической и тривиальной фазами. В точке перехода имеют место инверсия внеплоскостной спиновой поляризации для состояний нижней и верхней частей конуса Дирака и пространственное перераспределение состояний, формирующих ТПС между поверхностью и объемом. При этом ТФП происходит без полного закрытия ЭЗЗ с «перескоком» через нуль и образованием ненулевой ЭЗЗ, что мы связываем с образованием аксионо-подобного состояния, которое обусловлено нетривиальной взаимосвязью немагнитного (спин-орбитального) и магнитного взаимодействий на границе между топологической и тривиальной фазами для системы с параметрами, близкими к ТФП. Предложено комплексное представление такой взаимосвязи в области ТФП, когда аксионный член изменяется между квантованными значениями π и 0, характерными для топологической и тривиальной фаз, что приводит к их взаимосвязи в области ТФП и определяет ненулевую ЭЗЗ в точке Дирака. Приложение электрического поля перпендикулярно поверхности к системе, находящейся в состоянии ТФП, приводит к изменению электронной и спиновой структур и переходу из топологического в тривиальное состояние системы и наоборот при смене направленности приложенного поля и показывает возможность реализации топологического магнитоэлектрического эффекта в области ТФП.

DOI: 10.31857/S00044451024040096

1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее интересных особенностей магнитных аксионных топологических изоляторов (ТИ), наиболее ярким представителем которых является недавно синтезированный антиферромагнитный (АФМ) ТИ MnBi_2Te_4 , является топологический квантовый магнитоэлектрический (МЭ) эф-

* E-mail: ashikin@inbox.ru

фект, реализация которого определяется так называемым аксионным членом θ , который разделяет между собой топологические и тривиальные изоляторы и определяет многие уникальные свойства ТИ (см., например, обзоры [1–5]). Первоначально понятие аксиона (и аксионного поля) пришло в физику конденсированного состояния [1–12] из физики элементарных частиц и топологической теории поля [13, 14] для описания МЭ-отклика (статического и динамического) на внешнее электромагнитное воздействие посредством введения в лагранжиан системы дополнительного аксионного члена

$$S_\theta = \frac{\theta}{2\pi} \frac{e^2}{\hbar c} \int d^3x dt \mathbf{E} \cdot \mathbf{B},$$

определяемого псевдоскалярным полем θ , величина которого может варьироваться в зависимости от типа симметрии системы [1–5]. Здесь

$$\frac{e^2}{\hbar c} = \alpha$$

— постоянная тонкой структуры, $\mathbf{E}$ и $\mathbf{B}$ — электрическое и магнитное поля. При наличии симметрии обращения времени и пространственной симметрии аксионный член θ принимает квантованное значение $\theta = \pi$ для топологических сред и $\theta = 0$ в тривиальных средах [1–5], тем самым вводя различие в МЭ-отклике между топологической и тривиальной средой и обуславливая квантованность МЭ-эффекта, а также возможность реализации квантового аномального эффекта Холла в магнитных ТИ. На границе между топологической и тривиальной средами (вакуум рассматривается как тривиальный изолятор) θ изменяется в пределах от π в ТИ и до 0 в вакууме. С другой стороны, в настоящее время понятие аксиона (α) рассматривается более широко, в том числе как результат взаимодействия фермиона и антифермиона противоположной хиральности [15]

$$f + f^* \rightarrow \alpha,$$

что сопровождается открытием запрещенной зоны в формируемых дисперсионных соотношениях (т. е. появлением массы) при таких взаимодействиях, в основном между топологической и тривиальной фазами. Или же понятие аксиона можно рассматривать как результат взаимодействия обычного и виртуального (темного) фотона ($\gamma + \gamma^* \rightarrow \alpha$) — представителей безмассовых фермионов, с нарушением симметрии обращения времени и четности, что и обуславливает формирование массы аксиона и тем самым определяет значительный интерес к пробле-

ме аксиона в космологии, астрофизике и теории суперструн [15–18]. При этом аксион как гипотетическая частица (с малой массой) является также возможным компонентом во взаимодействии с темной материей [17, 18]. При этом во многих моделях для описания аксионного поля вводится комплексное поле $\Phi = \chi e^{i\theta}$, которое характеризуется ненулевым средним вакуумным значением (аксионным потенциалом), зависящим от хиральной симметрии системы. В физике конденсированного состояния понятие аксиона было введено именно на основании подобия МЭ-отклика в ТИ при внешнем электромагнитном воздействии.

При этом на основании этих корреляций в физике конденсированного состояния было введено понятие аксионного изолятора как магнитного ТИ, характеризующегося противоположной внеплоскостной (out-of-plane) спиновой ориентацией (перпендикулярно поверхности ТИ) на противоположных поверхностях. Именно такого типа аксионный изолятор характеризуется квантованным топологическим МЭ-откликом (пропорциональным $\pm(1/2)e^2/\hbar c$) и соответствующим квантованным значением поверхностной проводимости, что определяется квантованной величиной аксионного члена $\theta/2\pi$ (при $\theta = \pi$) в соответствующем выражении для лагранжиана [3, 4, 6–12, 19–22]. В этом случае именно изменение θ на π на границе топологической и тривиальной сред (т. е. на θ -границе) обеспечивает реализацию топологического квантованного МЭ-эффекта и квантового полупероного эффекта Холла на данной θ -границе, т. е. на поверхности такого аксионного изолятора.

Первоначально идея аксионного изолятора интенсивно развивалась в работах [19–22], где аксионный изолятор строился на базе слоистой топологической структуры, в которой слои Cr- и V-допированных магнитных ТИ $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ с различной коэрцитивной силой и противоположной ориентацией магнитных моментов взаимодействовали через слой немагнитного ТИ. Именно для подобного типа аксионного изолятора впервые был продемонстрирован квантовый аномальный эффект Холла с нулевым исходным плато и предполагалась реализация топологического МЭ-эффекта. Однако в последнее время был синтезирован новый тип собственного магнитно-упорядоченного АФМ ТИ с естественной (природной) противоположной ориентацией магнитных моментов в соседних магнитных слоях, который может являться хорошей перспективной платформой [23–32] для реализации аксионо-подобного состояния и его исследования более естественным и оптимальным образом. В на-

стоящее время существует целая серия работ по анализу возможности реализации состояния аксионного изолятора и динамического аксионного эффекта в соединениях на основе MnBi_2Te_4 , а также ТИ из семейства $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ и предполагаемых новых соединениях типа $\text{Mn}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ или $\text{Mn}_2\text{Bi}_6\text{Te}_{11}$ [8, 10–12], где была показана возможность модуляции АФМ-взаимодействия и величины спин-орбитального (СО) взаимодействия, приводящая к эффективному формированию спиновых АФМ-флуктуаций и соответствующей динамической модуляции аксионного поля $\delta\theta(r, t)$, что подразумевает возможность более детального изучения свойств аксионного состояния в физике конденсированного состояния.

Несмотря на то что эти соединения, включая также аналогичные соединения $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [33], характеризуются более сложной структурой (для $\text{Mn}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ и $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с двумя слоями атомов Mn в элементарной ячейке [12, 33]), они также являются аксионными АФМ-изоляторами, в которых может реализоваться динамический аксионный эффект, причем, возможно, даже в большей степени [10], вследствие большей концентрации магнитных атомов Mn в элементарной ячейке.

АФМ ТИ MnBi_2Te_4 представляет собой слоистое соединение, состоящее из семислойных блоков (СБ) $\text{Te-Bi-Te-Mn-Te-Bi-Te}$, разделенных вандерваальсовыми промежутками [23–32, 34–37]. При этом атомы Mn в магнитном слое внутри каждого формируемого СБ расположены в одной плоскости и связаны между собой ферромагнитным взаимодействием, а взаимодействие между соседними СБ и соответствующими магнитными Mn-слоями имеет АФМ характер [23–32, 34]. При этом для АФМ ТИ, несмотря на нарушение как симметрии обращения времени, так и пространственной симметрии (и четности), их комбинация в случае послойного АФМ-упорядочения сохраняет топологический инвариант [23–26]. Было показано, что данный АФМ ТИ действительно является аксионным изолятором с противоположной ориентацией магнитных моментов на противоположных поверхностях (при условии четности числа слоев, составляющих систему), где каждая из поверхностей характеризуется вкладом в проводимость, равным половине кванта проводимости, но с противоположным знаком $\pm(1/2)e^2/\hbar$, тем самым компенсируя друг друга, что является основой квантового аномального эффекта Холла с нулевым исходным плато и необходимым условием для реализации аксионного состояния, а также возможности эффективной реализации динамического акси-

онного поля (эффекта) [1–5, 8–12, 19–22].

Необходимо отметить, что идея аксиона была первоначально введена и исследована в физике конденсированного состояния именно при анализе возможного проявления динамического аксионного эффекта в магнитных ТИ [8–12], т. е. возбуждения динамического аксионного поля под действием электромагнитного излучения (при наличии магнитного поля), которое может быть зарегистрировано экспериментально путем возбуждения аксионного поляритона [8]. При этом было введено понятие статической (θ_0) и динамической ($\delta\theta$) частей аксионного члена (аксионного поля): $\theta(r, t) = \theta_0 + \delta\theta(r, t)$. Статическая часть может рассматриваться как безразмерный псевдоскалярный параметр (или псевдоскалярное аксионное поле). Динамическая часть, зависящая от времени, обусловлена изменением θ , создаваемым внешним воздействием (внешним электромагнитным полем в сочетании с приложенным магнитным полем, нарушающим симметрию обращения времени), что и приводит к модуляции величины θ по отношению к $\theta_0(r) = \pi$ [1, 4, 8–12]. В результате проведенных исследований было показано, что максимально эффективная реализация динамического аксионного эффекта может быть достигнута, когда система характеризуется минимальной величиной энергетической запрещенной зоны (ЭЗЗ), определяемой в первую очередь изменением величины СО-взаимодействия, и находится по параметрам в области топологического фазового перехода (ТФП) от топологического к тривиальному состоянию, когда θ изменяется от π до 0. При этом в точке ТФП величина ЭЗЗ проходит через минимум с инверсией состояний с различной четностью на краях ЭЗЗ, т. е. с изменением знака формируемой ЭЗЗ [1–4, 8–12].

Исходя из представлений об аксионе (или аксионо-подобном состоянии), отмеченных выше, как результата взаимодействия двух дираковских фермионов с линейной дисперсией противоположной хиральности, $f + f^* \rightarrow \alpha$, мы будем искать и анализировать аксионо-подобное состояние, реализуемое в АФМ ТИ MnBi_2Te_4 , путем анализа изменений электронной и спиновой структур топологических поверхностных состояний (ТПС) как состояний с исходной линейной дисперсией в области ТФП от топологического к тривиальному состоянию (т. е. при изменении $\theta = \pi \rightarrow 0$) и изменений величины ЭЗЗ в точке Дирака (при модуляции величины СО-взаимодействия), обусловленных взаимосвязью (как будет показано ниже) немагнитных (СО) и магнитных взаимодействий на θ -границе

между топологической и тривиальной фазами. Анализ будет проводиться на основе расчетов электронной и спиновой структур методом теории функционала плотности в слэбе (пластине образца) различной толщины при модуляции величины СО-взаимодействия λ_{SOC} в области ТФП, когда величина ЭЗЗ в точке Дирака достигает минимума, а сама ЭЗЗ изменяет свой знак (вследствие инверсии состояний с различной четностью (p_z^+ -состояний Bi и p_z^- -состояний Te)) при переходе системы из топологического состояния в тривиальное.

Особое внимание будет уделяться исследованию условий достижения минимума ЭЗЗ в точке Дирака, инверсии вкладов состояний на краях формируемой дираковской ЭЗЗ и изменений спиновой структуры в точке минимума ЭЗЗ, а также анализу параметров, которые могут влиять на величину ЭЗЗ в области ее минимального значения при модификации величины λ_{SOC} . В конце работы будут приведены результаты расчетов влияния электрического поля противоположной направленности, приложенного перпендикулярно поверхности, и возможности стимулированного полем управляемого перехода между топологическим и тривиальным состояниями системы.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В предыдущих публикациях, посвященных изучению электронной структуры MnBi_2Te_4 , было показано, что для различных образцов данного ТИ возможно формирование как большой ЭЗЗ в точке Дирака (80–90 мэВ из теоретических оценок [23, 25, 26] или 50–60 мэВ из экспериментальных исследований [27–32, 34]), так и малой ЭЗЗ (до 5–10 мэВ и ниже вплоть до бесщелевых дисперсий), открываемой в структуре ТПС [35–37]. При этом было показано, что если модулировать (уменьшать) величину эффективного СО-взаимодействия λ_{SOC} в исходном АФМ ТИ MnBi_2Te_4 , то это будет приводить к существенному изменению (уменьшению) величины объемной запрещенной зоны в такой модельной системе [25, 26], вплоть до реинверсии p_z^+ -состояний Bi и p_z^- -состояний Te на границах зоны и переходу системы из топологического в тривиальное состояние. При этом точка инверсии данных состояний как раз и соответствует точке ТФП. Аналогичные изменения при вариации λ_{SOC} имеют место (как мы далее покажем) и для ЭЗЗ в структуре ТПС в точке Дирака, см. также [34]. При этом, что важно, именно минимум объемной запрещенной зоны

(как мы отмечали выше), а также дираковской ЭЗЗ (как мы покажем ниже) как раз и соответствует в наибольшей степени условиям реализации аксионно-подобного состояния на границе между топологической и тривиальной фазами.

2.1. Влияние модуляции величины СО-взаимодействия в АФМ ТИ MnBi_2Te_4 на изменение электронной структуры ТПС и модуляцию величины ЭЗЗ в точке Дирака. Роль топологического фазового перехода

На рис. 1a1 схематически представлена диаграмма изменений энергетического положения уровней, которые формируют валентную зону и зону проводимости (при «включенном» и «выключенном» СО-взаимодействии λ_{SOC}), а также соответствующей инверсии p_z^+ -состояний Bi и p_z^- -состояний Te, которые локализуются на краях формируемой объемной запрещенной зоны. Данная диаграмма позволяет качественно предполагать изменения величины и знака формируемой объемной запрещенной зоны, которые будут иметь место при переходе между топологическим и тривиальным состояниями системы при вариации λ_{SOC} в объеме MnBi_2Te_4 (взято из работы [26]). Знаки «+» и «–» соответствуют четности состояний. Показаны энергетические распределения электронных p_z^- -состояний Te и p_z^+ -состояний Bi на краях формируемой запрещенной зоны при «включенном» и «выключенном» СО-взаимодействии во всем объеме кристалла (взято из [26]). Из представленной диаграммы следует, что если уменьшать величину λ_{SOC} в кристалле от значения, характерного для топологической фазы ($\lambda_{SOC} = 1$) до нулевого значения ($\lambda_{SOC} = 0$), то при определенных значениях λ_{SOC} можно достичь точки, характеризующейся минимумом величины запрещенной зоны и инверсией p_z^+ -состояний Bi и p_z^- -состояний Te с различной четностью, формирующих края запрещенной зоны, которая будет соответствовать ТФП между тривиальным и топологическим состояниями системы. В данной работе будут проанализированы более детально соответствующие изменения дисперсионной зависимости ТПС для MnBi_2Te_4 при изменении величины λ_{SOC} для слэба различной толщины (от 6 до 24 СБ). На практике возможность изменения величины λ_{SOC} предполагается при замене (полной или частичной) атомов тяжелых металлов (Te, Bi) на атомы более легких элементов (Se, S, Sb). В работах [38–40] анализируются изменения электронной структуры соединений MnSb_2Te_4 , MnBiSe_4 и др., в которых атомы Bi и Te заменяются на ато-

мы Sb и Se. Результаты работ показывают, что эти соединения, ввиду меньшей величины атомного взаимодействия замещающих атомов, действительно находятся ближе к области ТФП и в зависимости от особенностей структурных параметров и приложенного давления могут переходить из фазы АФМ ТИ в тривиальную или ферромагнитную фазу. Более того, в работе [41] показано, что постепенное замещение атомов Те на атомы Se действительно приводит к модуляции величины запрещенной зоны и ТФП в тривиальное состояние для соединений со стехиометрией, близкой к $\text{MnBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$.

На рис. 1а2–а5 представлены изменения дисперсионной зависимости ТПС (и соответствующие изменения величины ЭЗЗ в точке Дирака), а также ближайших состояний валентной зоны и зоны проводимости для слэба толщиной 18 СБ при вариации λ_{SOC} (относительно исходной величины λ_{SOC} , характерной для MnBi_2Te_4 , принятой за 1) для атомов в рассчитываемом слэбе. Аналогичного типа зависимости изменения величины ЭЗЗ в точке Дирака для толщины рассчитываемого слэба 12 СБ представлены в работе [41], которые различаются достижимой величиной ЭЗЗ в точке Дирака. Представленные результаты показывают, что при уменьшении λ_{SOC} (ниже $\lambda_{\text{SOC}} = 1$) величина ЭЗЗ в точке Дирака также уменьшается и доходит до минимума. После прохождения точки минимума величина дираковской ЭЗЗ опять начинает возрастать. Именно этот минимум в дираковской ЭЗЗ (как мы покажем ниже) соответствует области ТФП между тривиальным и топологическим состояниями системы.

На рис. 1а6–а9 показана более детально дисперсионная зависимость ТПС в точке минимума дираковской ЭЗЗ для всех толщин рассчитываемого слэба (6, 12, 18, 24 СБ), а на рис. 1а10 для сравнения показаны соответствующие изменения величины дираковской ЭЗЗ при вариации λ_{SOC} (как выше, так и ниже области минимальной ЭЗЗ) для всех толщин рассчитываемого слэба. Рассчитанные величины минимальной ЭЗЗ в точке Дирака для различных толщин слэба составляют 19 мэВ для 6 СБ, 9.5 мэВ для 12 СБ, 6.5 мэВ для 18 СБ и 4.2 мэВ для 24 СБ. Цветовая гамма на представленных дисперсиях на рис. 1а1–а5 и 1а6–а9 соответствует разности вкладов p_z^- -состояний Т и p_z^+ -состояний Вi в формируемую электронную структуру. Красный (синий) цвет соответствует преобладанию вклада p_z^- -состояний Те (p_z^+ -состояний Вi). Из анализа представленных вкладов видно, что как ТПС на краях дираковской ЭЗЗ, так и состояния на краях объемной запрещенной зоны пока-

зывают явную инверсию вкладов p_z^- -состояний Те (p_z^+ -состояний Вi) в области точки Г при переходе между топологическим и тривиальными состояниями системы. Такая инверсия, с одной стороны, подтверждает наличие ТФП из топологического в тривиальное состояние (и наоборот) при изменении λ_{SOC} , а с другой стороны, это свидетельствует об инверсии знака ЭЗЗ при ТФП. Тривиальному состоянию системы соответствует ЭЗЗ положительного знака, а топологической фазе – ЭЗЗ отрицательного знака [1, 4, 10–12, 34, 42, 43].

Отмеченные выше изменения величины ЭЗЗ для различных толщин слэба можно было бы попытаться объяснить влиянием корреляционных эффектов между ТПС на краях слэба (эффекты конечных размеров слэба). Хорошо известно, что уменьшение толщины рассчитываемого слэба ниже определенных пределов может приводить к увеличению корреляционных эффектов между состояниями на краях слэба [10, 44, 45]), что может сопровождаться увеличением рассчитанного значения дираковской ЭЗЗ. Но при этом считается, что влияние корреляционных эффектов проявляется в значительной степени для толщин слэба менее 4–6 СБ, и при толщине слэба более 6–12 СБ роль корреляционных эффектов перестает оказывать заметное влияние на изменение электронной структуры. При этом необходимо отметить, что изменения дисперсионной зависимости ТПС наблюдаются только для состояний в области минимума дираковской ЭЗЗ. При этом на другие состояния валентной зоны и зоны проводимости изменение толщины слэба выше 6 СБ практически не сказывается. Здесь следует отметить, что аналогичные расчеты, проведенные нами для немагнитного ТИ Bi_2Te_3 с толщиной рассчитываемого слэба 12 СБ, показывают, что величина ЭЗЗ в точке Дирака для данной системы не превышает величины $2 \cdot 10^{-2}$ мэВ. Таким образом, из данного сравнения можно сделать вывод, что минимальная величина ЭЗЗ для АФМ ТИ MnBi_2Te_4 при прохождении области ТФП имеет явно ненулевое значение и не может быть обусловлена численной погрешностью производимых расчетов.

Таким образом, из изложенного выше можно сделать вывод, что при теоретическом изменении величины λ_{SOC} в АФМ ТИ MnBi_2Te_4 (в слэбе толщиной от 6 до 24 СБ) в системе наблюдается ТФП из топологического в тривиальное состояние с инверсией состояний на краях дираковской ЭЗЗ в точке ТФП. Но при этом переход происходит не с непрерывным уменьшением величины ЭЗЗ до нуля в точке ТФП, а с «перескоком» величины дираковской ЭЗЗ через

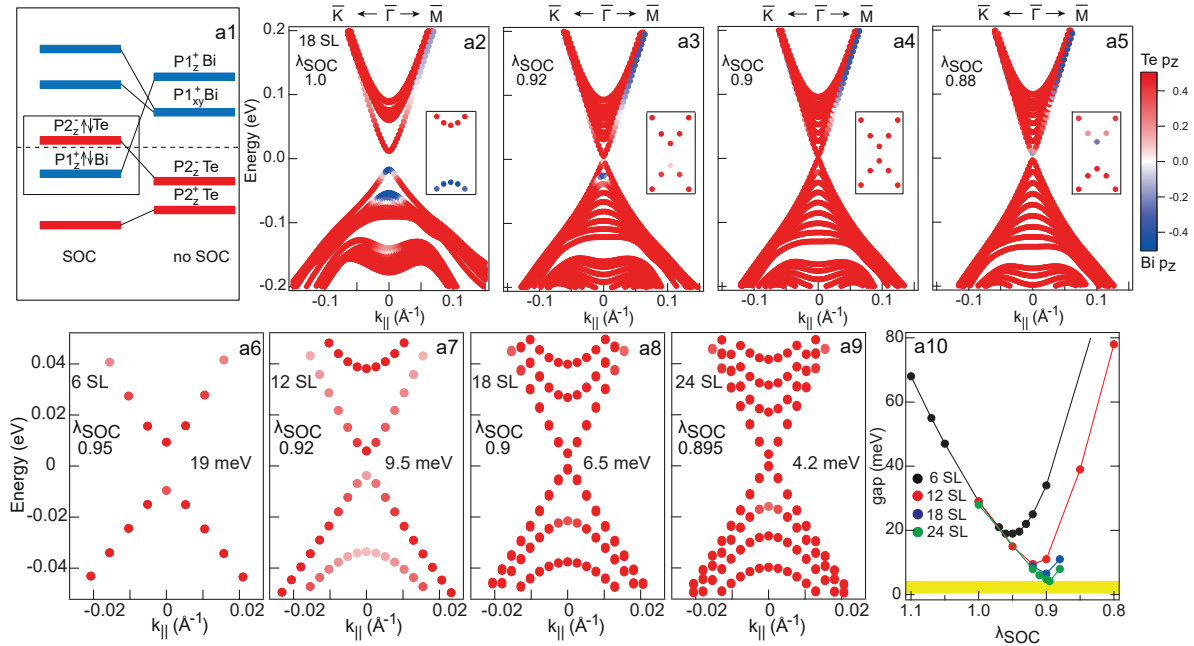


Рис. 1. (В цвете онлайн) Схематическое представление [26] инверсии p_z^+ -состояний Bi и p_z^- -состояний Te при учете и без учета СО-взаимодействия во всем объеме кристалла (a1). Изменения электронной структуры ТПС для слэба толщиной 18 СБ при вариации λ_{SOC} вблизи минимума ЭЗЗ в точке Дирака (a2–a5). Более детальная электронная структура ТПС в точке минимума дираковской ЭЗЗ для толщин рассчитываемого слэба 6, 12, 18, 24 СБ (a6–a9). Соответствующие изменения величины дираковской ЭЗЗ при вариации λ_{SOC} в слэбе как выше, так и ниже области минимальной величины ЭЗЗ для всех толщин рассчитываемого слэба (a10). Цветовая гамма на представленных дисперсиях на рис. a1–a5 соответствует разности вкладов p_z^- -состояний Te и p_z^+ -состояний Bi в формируемую электронную структуру. Красный (синий) цвет соответствует превалированию вклада p_z^- -состояния Te (p_z^+ -состояний Bi)

нуль. В точке ТФП формируется ненулевая ЭЗЗ, величина которой для слэба толщиной 24 СБ составляет 4.2 мэВ. Аппроксимация величины ЭЗЗ в точке Дирака на бесконечные толщины с использованием имеющихся значений для различных толщин слэба дает минимальное значение 3.5 мэВ.

Именно ненулевое значение дираковской ЭЗЗ в точке ТФП мы будем ассоциировать с формированием аксино-подобного состояния на границе между топологической и тривиальной фазами, обусловленного градиентом θ на данной границе и приводящего к взаимосвязи немагнитных (СО) вкладов и магнитных вкладов на θ -границе в точке ТФП (см. далее).

2.2. Модификация спиновой структуры в точке ТФП при вариации величины СО-взаимодействия

На рис. 2 представлены изменения спиновой структуры с ориентацией спина параллельно (in-plane, S_x) и перпендикулярно (out-of-plane, S_z) поверхности, взятые из работы [41], при вариации величины λ_{SOC} в области значений, соответствующих

ТФП выше ($\lambda_{SOC} = 0.95$) и ниже ($\lambda_{SOC} = 0.85$) точки ТФП, а также непосредственно в точке ТФП ($\lambda_{SOC} = 0.92 = \lambda_0$), рассчитанные для слэба толщиной 12 СБ. На рис. 2a1,b1,c1 представлены спиновые проекции S_x , а на рис. 2a2,b2,c2 — соответствующие спиновые проекции S_z . Здесь же на вставках показаны более детально области точки Дирака и соответствующей ЭЗЗ, открывающейся в точке Дирака. В точке ТФП величина дираковской ЭЗЗ минимальна и соответствует для данной толщины слэба значению 9.5 мэВ. Красные и синие символы соответствуют противоположной спиновой ориентации как для S_x -, так и для S_z -компонент. Дисперсионные зависимости на рис. 2a1,a2 соответствуют топологической фазе ($\lambda_{SOC} > \lambda_0$), а на рис. 2c1,c2 — тривиальной фазе ($\lambda_{SOC} < \lambda_0$). Анализ показывает, что во всех случаях S_x -компонента характеризуется геликоидальной структурой (противоположные знаки спиновой ориентации для $+k_{||}$ и $-k_{||}$), симметричной относительно точки Γ ($k_{||} = 0$), что типично для ТИ. Подобный характер спиновой структуры сохраняется как для топологической, так и тривиальной фазы вблизи точки Дирака. При этом S_z -

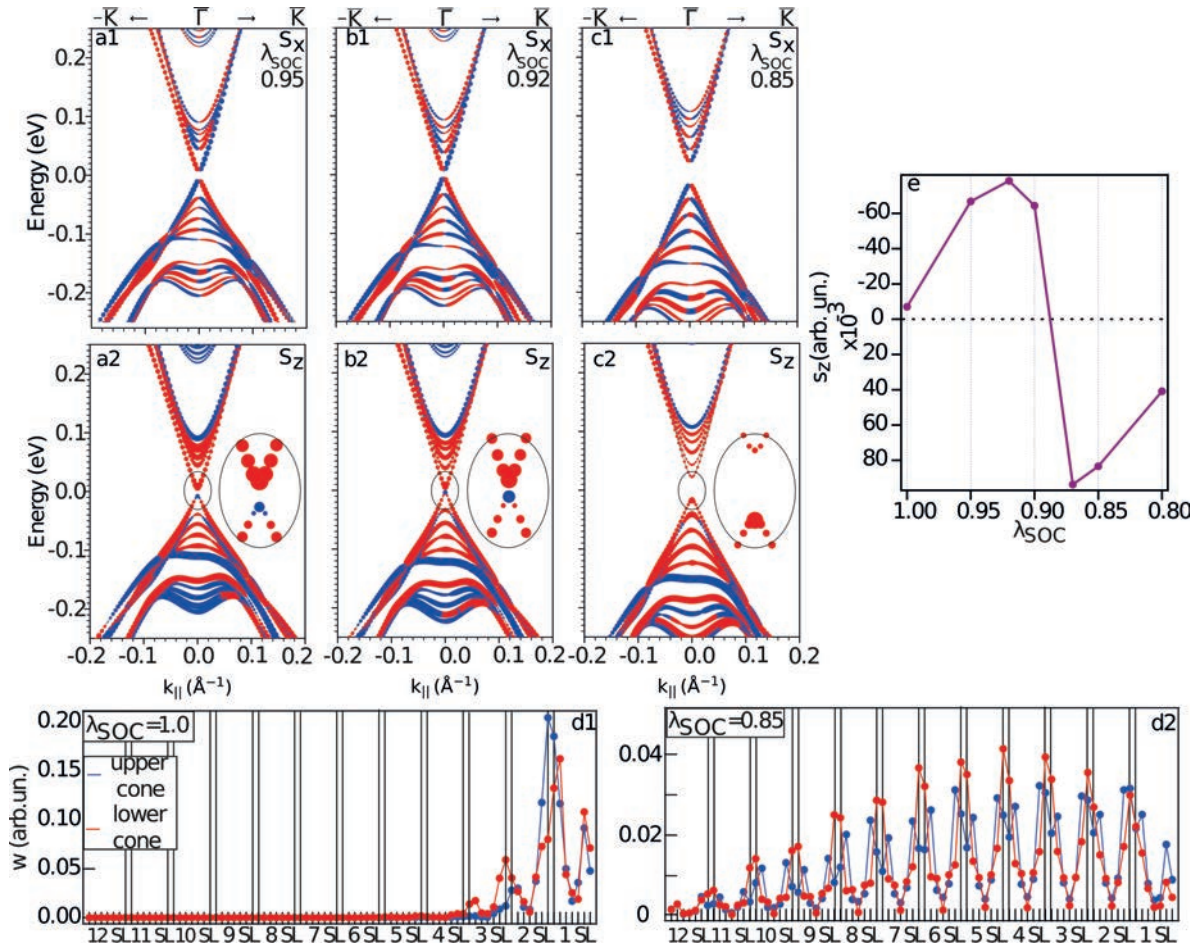


Рис. 2. (В цвете онлайн) Модификация спиновой структуры ТПС для АФМ ТИ MnBi_2Te_4 с ориентацией спина параллельно поверхности (in-plane, S_x) (a1,b1,c1) и перпендикулярно поверхности (out-of-plane, S_z) (a2,b2,c2), рассчитанная для слэба толщиной 12 СБ в области Γ -точки для состояний верхней и нижней частей дираковского конуса (красные и синие точки), при значениях λ_{SOC} в области ТФП для случаев выше точки перехода (a1,a2) при $\lambda_{\text{SOC}} = 0.95$; в точке ТФП (b1, b2) при $\lambda_{\text{SOC}} = 0.92$ и ниже ТФП (c1, c2) при $\lambda_{\text{SOC}} = 0.85$. На вставках показано более детальное представление S_z -спиновой структуры непосредственно в области точки Дирака. (d1,d2) — соответствующие изменения в локализации ТПС относительно поверхности для значений λ_{SOC} выше ($\lambda_{\text{SOC}} = 1.0$) и ниже ($\lambda_{\text{SOC}} = 0.85$) точки ТФП. (e) — изменение величины S_z -поляризации для состояний нижней части дираковского конуса в области ЭЗЗ при вариации λ_{SOC} в области ТФП (из работы [41])

структура характеризуется явной инверсией спиновой ориентации в точке Γ для состояния топологической фазы ($\lambda_{\text{SOC}} > \lambda_0$), рис. 2a1,a2, и отсутствием спиновой инверсии в тривиальном состоянии ($\lambda_{\text{SOC}} < \lambda_0$), рис. 2c1,c2. Данные изменения спиновой S_z -поляризации свидетельствуют о модуляции АФМ-порядка при вариации λ_{SOC} в области ТФП.

На рис. 2d1,d2 показаны изменения локализации ТПС относительно поверхности для значений λ_{SOC} выше ($\lambda_{\text{SOC}} = 1.0$) и ниже ($\lambda_{\text{SOC}} = 0.85$) точки ТФП, рассчитанные для слэба толщиной 12 СБ. Представленные результаты показывают, что для λ_{SOC} выше точки ТФП, когда система находится

в состоянии ТИ, поверхностные ТПС локализованы вблизи поверхности, а для λ_{SOC} ниже точки ТФП, когда система находится в состоянии тривиального изолятора, данные состояния уже распределены по всему объему. Их локализация в этом случае соответствует локализации объемных состояний. Эти изменения также соответствуют переходу системы из топологического в тривиальное состояние.

На рис. 2e представлены изменения величины спиновой S_z -поляризации для состояний нижней части дираковского конуса в области ЭЗЗ (синие точки на рис. 2b2) при изменении λ_{SOC} в области ТФП, которые показывают, что максимальная степень S_z -

поляризации достигается именно в области ТФП (при подходе со стороны топологического состояния). Данный результат свидетельствует, с одной стороны, о взаимосвязи немагнитных (СО) и магнитных взаимодействий в области ТФП (т.е. в области минимальной ЭЗЗ). При этом следует отметить, что в реальной системе изменение величины СО-взаимодействия обусловлено изменением внутриатомного и поверхностного градиентов электростатического потенциала. А с другой стороны, это может свидетельствовать о том, что именно в точке ТФП эта взаимосвязь проявляется в максимальной степени. Таким образом, минимум в ненулевой величине ЭЗЗ коррелирует с усиленной взаимосвязью немагнитных (СО) и магнитных взаимодействий в области ТФП, что является важным аргументом в пользу возможности реализации аксионо-подобного состояния в данной системе (см. ниже).

Теперь необходимо прояснить вопрос, каким образом ненулевая минимальная величина ЭЗЗ в точке ТФП связана с взаимовлиянием немагнитных (СО) и магнитных взаимодействий и изменением величины $\theta = \pi \rightarrow 0$ в области ТФП, что и предполагается основой формирования аксионо-подобного состояния на θ -границе между топологической и тривиальной фазами.

2.3. Связь точки минимума ЭЗЗ в точке Дирака в области ТФП с возможностью реализации аксионо-подобного состояния на θ -границе между топологической и тривиальной фазами

Если резюмировать результаты представленных расчетов, то вариация (уменьшение) величины λ_{SOC} в АФМ ТИ $MnBi_2Te_4$ сопровождается изменением (уменьшением) величины дираковской ЭЗЗ, величина которой доходит до минимума, а затем начинает опять возрастать. В точке минимума ЭЗЗ система испытывает ТФП из топологического в тривиальное состояние. Данный ТФП сопровождается инверсией вкладов p_z^- -состояний Те и p_z^+ -состояний Вi (с различной четностью) на краях формируемой дираковской ЭЗЗ, что может свидетельствовать об изменении знака ЭЗЗ, что и является индикатором ТФП. При этом в точке ТФП происходят также инверсия спиновой S_z -ориентации состояний верхнего и нижнего конусов Дирака на краях дираковской ЭЗЗ и переход в точке ТФП от поверхностной локализации состояний, формирующих ТПС, к объемной локализации во всем слэбе. При этом величина спиновой S_z -компоненты для

состояний нижней части дираковского конуса в области ТФП достигает максимальных значений, что свидетельствует об усиленной взаимосвязи немагнитных (СО) и магнитных взаимодействий именно в области ТФП.

Представленные изменения величины и знака дираковской ЭЗЗ и их зависимость от немагнитных (СО) и магнитных взаимодействий в рамках представления дираковской четырехзонной модели [4] соответствуют изменениям величин m_4 и m_5 (см. ниже в данном разделе). При этом, как показали расчеты в данной работе, в точке ТФП уменьшение величины и инверсия знака дираковской ЭЗЗ (определяемые величиной и знаком m_4 в дираковском представлении) при изменении λ_{SOC} происходят не непрерывно, а с перескоком через нуль. (В наших расчетах в точке ТФП при толщине слэба 24 СБ величина ЭЗЗ в точке Дирака составляла 4.2 мэВ.) Формирование ненулевой дираковской ЭЗЗ в точке ТФП в нашем рассмотрении ассоциируется с формированием аксионо-подобного состояния на границе между топологической и тривиальной фазами, которое и обуславливает взаимосвязь между немагнитными и магнитными взаимодействиями на θ -границе между данными фазами. Такое предположение коррелирует с тем, что согласно работам [8, 10–12, 43] точка минимума ЭЗЗ в области ТФП как раз и должна соответствовать наиболее эффективной реализации динамического аксионного возбуждения.

Здесь следует отметить, что все упомянутые выше изменения в точке ТФП проявляются именно на границе между топологической и тривиальной фазами, т.е. для данной системы — на границе между кристаллом и вакуумом (где величина θ изменяется от π до 0). Именно градиент аксионного поля на границе между топологической и тривиальной фазами в точке ТФП (при $\theta \neq \pi$ или 0 ($\pi \rightarrow 0$)), когда нарушается как симметрия обращения времени, так и пространственная инверсия, является ответственным за нетривиальную взаимосвязь между немагнитными (СО) и магнитными взаимодействиями на θ -границе, обуславливающую формирование ненулевой дираковской ЭЗЗ в точке ТФП, что и является индикатором формирования аксионо-подобного состояния.

Данную взаимосвязь можно визуализировать, используя комплексное представление аксионного поля $\Phi = \chi e^{i\theta}$ посредством введения изменения (взаимодействия) немагнитного (в основном СО) и магнитного вкладов (аналогично работам [41, 43]). При этом изменение величины СО-взаимодействия

определяется в первую очередь изменением величины электростатического внутриатомного градиента потенциала. В этом случае, если перейти к зависимости величины ЭЗЗ в точке Дирака, то θ можно представить как фазовую переменную для комплексного представления массового члена $m = \rho e^{i\theta}$ [4, 14, 17, 41, 43], как это показано на рис. 3. Возможность комплексного представления массового члена при изменении аксионного поля было отмечено еще в пионерской работе [14]. При таком представлении действительная и мнимая части могут быть представлены как m_4 и m_5 в выражении

$$m = m_4 + im_5.$$

Здесь

$$m_4 = \rho \cos \theta, \quad m_5 = \rho \sin \theta$$

с величиной модуля

$$|m| = |\rho| = \sqrt{m_4^2 + (im_5)^2}.$$

Член m_4 соответствует вкладу немагнитных (в основном СО) взаимодействий в четырехзонной модели Дирака [4, 10–12], которые сохраняют симметрию обращения времени и пространственной инверсии, а m_5 соответствует вкладу АФМ-взаимодействий (АФМ-порядку), приводящих к нарушению симметрии обращения времени и пространственной инверсии. В этом представлении топологическому состоянию соответствует левая точка на окружности с радиусом

$$\rho = |m| = \sqrt{m_4^2 + (im_5)^2}$$

на оси m_4 (точка $\theta = \pi$) на рис. 3, которая характеризуется отрицательным знаком ЭЗЗ в точке Дирака. Тривиальному состоянию соответствует правая точка на данной окружности (точка $\theta = 0$), которая характеризуется положительным знаком дираковской ЭЗЗ.

Данное представление демонстрирует взаимосвязь между немагнитными (СО) и магнитными вкладами при переходе $\theta = \pi \rightarrow 0$, когда значение θ отличается от квантованных значений π и 0 , и их возможную взаимную трансформацию в точке ТФП. Аналогичные представления об изменении θ при переходе между топологической и тривиальной фазами без нарушения и с нарушением симметрии обращения времени и пространственной симметрии представлены в работах [46, 47], где также показано, что этот переход в области изменения θ (между квантованными значениями π и 0 , когда симметрии нарушены) происходит без закрытия ЭЗЗ в точке

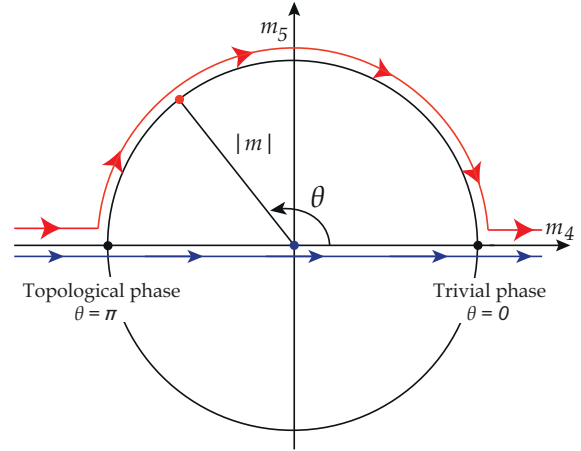


Рис. 3. (В цвете онлайн) Схематическое комплексное представление взаимосвязи между аксионным полем θ и немагнитным порядком, описываемым величиной m_4 (в основном за счет СО-связи), и АФМ-порядком, описываемым m_5 , в области ТФП в пределах изменения $\theta = \pi \rightarrow 0$. Здесь топологическому состоянию соответствует левая точка на окружности (радиусом $\rho = \sqrt{m_4^2 + (im_5)^2}$ на оси m_4 ($\theta = \pi$)), которая характеризуется отрицательной дираковской ЭЗЗ ($m_4 < 0$). Тривиальное состояние соответствует правой точке окружности ($\theta = 0$), которая характеризуется положительным знаком ЭЗЗ в точке Дирака ($m_4 > 0$). Для АФМ ТИ MnBi_2Te_4 переход из топологического в тривиальное состояние происходит по радиусу окружности, что показано красными стрелками (без закрытия дираковской ЭЗЗ). Для немагнитных ТИ топологический переход происходит вдоль оси m_4 (при $m_5 = 0$) без открытия ЭЗЗ, что показано синими стрелками (из работы [41])

ТФП. На рис. 3 — это переход по красным стрелкам. Для немагнитного ТИ, когда переход происходит исключительно по горизонтальной оси (изменение m_4), где симметрия сохраняется, θ переходит от значения π до 0 непосредственно в точке ТФП (по окружности с нулевым радиусом). В этом случае ТФП происходит с нулевой ЭЗЗ, что показано синими стрелками.

Если мы будем теоретически уменьшать значение λ_{SOC} (что соответствует уменьшению m_4) для АФМ MnBi_2Te_4 (на рис. 3 это движение слева направо вдоль оси m_4), то при значениях λ_{SOC} , соответствующих области перехода от топологического к тривиальному состоянию вклады m_4 и m_5 становятся сравнимыми (левая точка на окружности на рис. 3). В этом случае условие сохранения комбинированного топологического инварианта для MnBi_2Te_4 (характеризуемого значением $\theta = \pi$) нарушается. Значение θ начинает изменяться в преде-

лах между π и 0, тем самым воздействуя на взаимосвязь между m_4 и m_5 , в соответствии с данным комплексным представлением, и система переходит из топологического состояния ($\theta = \pi$) в состояние тривиального изолятора ($\theta = 0$) с другой четностью и противоположным знаком ЭЗЗ в точке Γ (уже с неинвертированными поверхностными состояниями на краях ЭЗЗ, т.е. с положительным знаком ЭЗЗ). Этот переход можно описать вращением вектора с модулем $|m|$ в данном комплексном представлении (показано красными стрелками на рис. 3). Именно инвариантность модуля $|m|$ при изменении λ_{SOC} в области ТФП и определяет наличие ЭЗЗ и ее неизменность при таком переходе. В этом случае размер ЭЗЗ соответствует выражению

$$E_{gap} = \sqrt{m_4^2 + (im_5)^2}$$

в точке ТФП (см. также [10]).

Аналогичная ситуация имеет место и при увеличении величины СО-взаимодействия от малых значений, соответствующих тривиальной фазе, (начиная от правой точки на комплексном представлении на рис. 3). В этом случае данная взаимосвязь проявляет себя явным образом только при превышении определенного порога внутриатомного градиента потенциала (т.е. в области ТФП).

При этом следует отметить, что в соответствии с расширенным законом Гаусса с введенным аксионным членом [4, 14, 48–50]

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \rho - \frac{\alpha}{4\pi^2} \nabla \theta \cdot \mathbf{B},$$

именно градиент θ на границе между топологической и тривиальной фазами вызывает соответствующую взаимосвязь между электрическими и магнитными полями (или СО (m_4) и магнитными (m_5) вкладами) на θ -границе в области ТФП, что и обуславливает формирование аксионо-подобного состояния на границе между топологической и тривиальной средами, которое проявляется, в том числе, в формировании ненулевой ЭЗЗ в точке Дирака при ТФП и соответствующего топологического МЭ-эффекта (для системы с параметрами, близкими к ТФП). Подобное представление в какой-то мере коррелирует с эффектом аксионной неустойчивости, анализируемым в работах [43, 51, 52]. В рамках данного эффекта, когда электрическое поле, приложенное к системе, превышает определенный уровень E_{crit} , электрическое поле начинает экранироваться, что приводит к возникновению локальной

плотности магнитного потока в области θ -границы за счет МЭ-эффекта [43]

$$B(\theta) = 4\pi\mu M_\theta = \frac{\alpha}{\pi}\mu\theta E(\theta).$$

Другими словами, эффект аксионной неустойчивости можно также рассматривать как эффект уникальной взаимосвязи между электрическими и магнитными полями в области изменения θ .

2.4. Модуляция электронной и спиновой структур при приложении электрического поля для системы на основе АФМ ТИ MnBi_2Te_4 с параметрами, соответствующими ТФП

Интересно, что если приложить электрическое поле перпендикулярно к поверхности (или внешний градиент электростатического потенциала) для системы на основе АФМ ТИ MnBi_2Te_4 , характеризующейся величиной λ_{SOC} в области ТФП, то в зависимости от полярности приложенного электрического поля (направления градиента) это приведет к трансформации системы либо в топологическую, либо в тривиальную фазу.

На рис. 4 (в качестве дальнейшего развития идей, представленных в работах [41, 43]) показаны изменения S_z -спиновой структуры с детализацией спин-зависимых дисперсионных зависимостей ТПС в области точки Дирака при приложении внешнего градиента потенциала путем введения в расчет граничных условий «вакуум–слэб–металл» с добавлением дополнительного заряда в систему [53], находящуюся по параметрам в области ТФП ($\lambda_{SOC} = 0.92$). Красные и синие символы соответствуют противоположным направлениям спиновой ориентации. Расчеты проведены для слэба толщиной 12 СБ. Количественные изменения величины S_z для состояний нижней части дираковского конуса при приложении электрического поля противоположной полярности для различных значений величины градиента приложенного поля относительно точки ТФП ($\lambda_{SOC} = 0.92$) представлены на рис. 4b. Из рассмотрения видно, что при приложении поля положительной полярности внеплоскостная спиновая S_z -компонента в точке Дирака показывает явно увеличивающуюся степень спиновой S_z -поляризации, что соответствует переходу системы в топологическое состояние, причем с величиной спиновой S_z -поляризации даже большей, чем для топологической фазы без приложенного электрического поля. С другой стороны, при приложе-

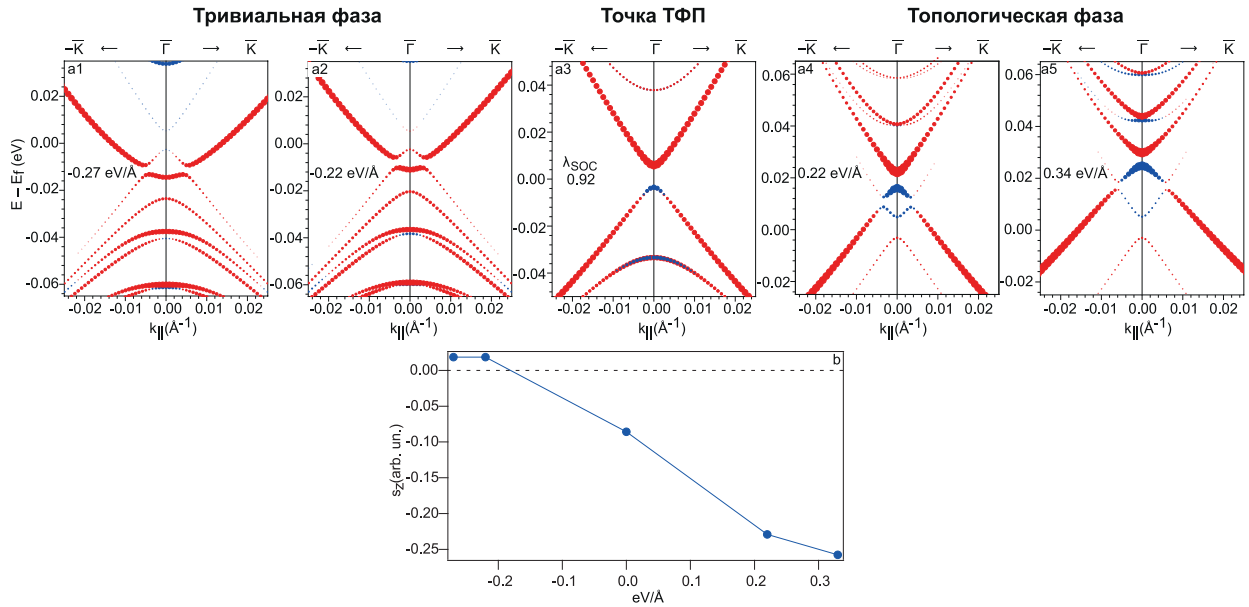


Рис. 4. (В цвете онлайн) (a1–a5) — Изменения внеплоскостной (S_z) спиновой структуры с детализацией дисперсионных зависимостей ТПС в области точки Дирака при приложении электрического поля (перпендикулярно поверхности) противоположной полярности по отношению к системе, находящейся по параметрам в области ТФП ($\lambda_{SOC} = 0.92$). Величины напряженности приложенного поля представлены на соответствующих вставках. Красные и синие символы соответствуют противоположным направлениям спиновой ориентации. Расчеты проведены для слэба толщиной 12 СБ. (b) — Изменения величины S_z для состояний нижней части дираковского конуса при приложении электрического поля противоположной полярности для различных значений величины градиента приложенного поля относительно точки ТФП ($\lambda_{SOC} = 0.92$)

нии поля отрицательной полярности система переходит в тривиальное состояние уже без соответствующей инверсии спиновых состояний на краях ЭЗЗ в точке Дирака.

Результаты данных расчетов показывают, что, с одной стороны, для системы, находящейся по параметрам в области ТФП, можно легко переводить систему из топологического в тривиальное состояние и наоборот, прикладывая перпендикулярно поверхности электрическое поле противоположной направленности, т. е. управлять ТФП. А с другой стороны, эти расчеты показывают взаимосвязь электрических и магнитных взаимодействий в области ТФП. Электрическое поле, приложенное перпендикулярно поверхности, вызывает внеплоскостную (S_z) спиновую поляризацию, свидетельствующую о формировании локального магнитного поля перпендикулярно поверхности, что соответствует возможности реализации топологического МЭ-эффекта в области ТФП.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью анализа возможности реализации топологического фазового перехода и связи данного

перехода с формированием аксионо-подобного состояния, локализованного на границе между топологической и тривиальной фазами методом теории функционала плотности проведены сравнительные расчеты и анализ изменений электронной и спиновой структур в системах на основе АФМ ТИ MnBi_2Te_4 в слэбе различной толщины (6, 12, 18, 24 СБ)) при вариации величины СО-взаимодействия в области ТФП между топологическим и тривиальным состояниями системы.

Расчеты показали, что в точке ТФП величина дираковской ЭЗЗ достигает своего минимума при уменьшении величины λ_{SOC} (для слэба толщиной 24 СБ величина минимальной ЭЗЗ составляет 4.2 мэВ), а затем после прохождения через точку ТФП при дальнейшем уменьшении λ_{SOC} вновь начинает возрастать при переходе в тривиальное состояние. Одновременно в точке ТФП происходит инверсия вкладов p_z^+ -состояний Вi и p_z^- -состояний Те с разной четностью на краях дираковской ЭЗЗ, имеющая место в области точки ТФП, что свидетельствует об инверсии знака формируемой ЭЗЗ. При этом в точке ТФП имеет место инверсия внеплоскостной (S_z) спиновой поляризации в точке Г для состояний нижней и верхней частей конуса Дирака.

Переход от топологического к тривиальному состоянию системы при изменении λ_{SOC} происходит без закрытия дираковской ЭЗЗ, т. е. с «перескоком» через 0 и образованием ненулевой дираковской ЭЗЗ при таком переходе, что является индикатором взаимосвязи немагнитных электрических (СО) и магнитных взаимодействий в области ТФП и формирования аксионо-подобного состояния на θ -границе между топологической и тривиальной фазами.

При этом именно градиент θ ($\theta = \pi \rightarrow 0$) на границе между топологической и тривиальной средами вызывает нетривиальную взаимосвязь между немагнитными (СО) и магнитными взаимодействиями на θ -границе в точке ТФП, т. е. формирование аксионо-подобного состояния, которое проявляется, в том числе, в формировании ненулевой дираковской ЭЗЗ при ТФП.

Предложено комплексное представление такой взаимосвязи при значениях величины λ_{SOC} , соответствующих области ТФП, на θ -границе, где аксионный член изменяется между квантованными значениями в пределах от π до 0. В точке ТФП система переходит из топологического состояния ($\theta = \pi$) в тривиальное изолирующее состояние ($\theta = 0$) с другой четностью и противоположным знаком ЭЗЗ в точке Γ путем взаимного преобразования между электрическим и магнитным вкладами в пределах изменения $\theta = \pi \rightarrow 0$, что определяет ненулевую ЭЗЗ при ТФП.

Приложение электрического поля перпендикулярно поверхности к системе на основе АФМ ТИ MnBi_2Te_4 , находящейся по параметрам, близким к состоянию ТФП, позволяет управлять переходом из топологического в тривиальное состояние и наоборот при смене направленности приложенного электрического поля, что показывает взаимосвязь электрических и магнитных вкладов в области ТФП и возможность реализации топологического МЭ-эффекта в области ТФП.

4. МЕТОДЫ

Расчеты электронной структуры были проведены с использованием программного кода OpenMX, в котором реализован полностью релятивистский метод функционала электронной плотности с использованием псевдопотенциалов, сохраняющих норму [54] и псевдоатомных орбиталей в качестве базисных функций [55–57]. Расчеты проводились в рамках обобщенного градиентного приближения с использованием его PBE-версии [58]. Сетка интегри-

рования в прямом пространстве определялась энергией отсечки 450 Ry, а в обратном пространстве, для разбивки зоны Бриллюэна, сетка задавалась как $5 \times 5 \times 5$ k -точек в случае расчетов объема кристалла и $5 \times 5 \times 1$ k -точек при наличии поверхности. Проверка показала, что дальнейшее увеличение плотности k -сетки приводит лишь к очень слабым изменениям в электронной структуре. Критерий сходимости по полной энергии был выбран равным $1 \cdot 10^{-6}$ эВ. Базисные функции задавались следующим образом: $\text{Bi}8.0\text{-}s3p2d2f1$, $\text{Te}7.0\text{-}s3p2d2f1$, $\text{Mn}6.0\text{-}s3p2d1$. Состояния $\text{Mn}3d$ рассматривались в рамках подхода DFT + U [59] в схеме Дударева с параметром $U = 5.4$ эВ [23]. Расчетная ячейка поверхности MnBi_2Te_4 включала вакуумный слой толщиной 12 Å. Внешний градиент электростатического потенциала вдоль нормали к поверхности задавался путем размещения электрического заряда с одной стороны слэба в рамках метода эффективной экранирующей среды [53] с граничными условиями «вакуум–слэб–металл».

Финансирование. Работа проведена в рамках и при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-12-00016) и Санкт-Петербургского государственного университета (грант № 94031444).

ЛИТЕРАТУРА

1. X.-L. Qi, T. L. Hughes, and S.-C. Zhang, Phys. Rev. B **78**, 195424 (2008).
2. X.-L. Qi and S.-C. Zhang, Rev. Mod. Phys. **83**, 1057 (2011).
3. D. M. Nenner, C. A. C. Garcia, J. Gooth et al., Nature Rev. Phys. **2**, 682 (2020).
4. A. Sekine and K. Nomura, J. Appl. Phys. **129**, 141101 (2021).
5. C.-Z. Chang, C.-X. Liu, and A. H. MacDonald, Rev. Mod. Phys. **95**, 011002 (2023).
6. A. Essin, J. Moore, and D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. **102**, 146805 (2009).
7. Y. Zhao and Q. Liu, Appl. Phys. Lett. **119**, 060502 (2021).
8. R. Li, J. Wang, X.-L. Qi et al., Nature Phys. **6**, 284 (2010).

9. Y. Xiao, H. Wang, D. Wang et al., Phys. Rev. B **104**, 115147 (2021).
10. T. Zhu, H. Wang, H. Zhang et al., npj Comput. Mat. **7**, 121 (2021).
11. H. Wang, D. Wang, Z. Yang et al., Phys. Rev. B **101**, 081109 (2020).
12. J. Zhang, D. Wang, M. Shi et al., Chinese Phys. Lett. **37**, 077304 (2020).
13. R. D. Peccei and H. R. Quinn, Phys. Rev. Lett. **38**, 1440 (1977).
14. F. Wilczek, Phys. Rev. Lett. **58**, 1799 (1987).
15. N.V. Mikheev and L.A. Vassilevskaya, Phys. Lett. B **410**, 203 (1997).
16. J. Preskill, M. B. Wise, and F. Wilczek, Phys. Lett. B **120**, 127 (1983).
17. L. D. Duffy and K. van Bibber, New J. Phys. **11**, 105008 (2009).
18. F. Chadha-Day, J. Ellis, and D. J. E. Marsh, Sci. Adv. **8**, eabj3618 (2022).
19. J. Wang, B. Lian, X.-L. Qi, and S.-C. Zhang, Phys. Rev. B **92**, 081107 (2015).
20. T. Morimoto, A. Furusaki, and N. Nagaosa, Phys. Rev. B **92**, 085113 (2015).
21. M. Mogi, M. Kawamura, R. Yoshimi et al., Nature Mater. **16**, 516 (2017).
22. M. Mogi, M. Kawamura, A. Tsukazaki et al., Sci. Adv. **3**, eaao1669 (2017).
23. M. M. Otrokov, I. I. Klimovskikh, H. Bentmann et al., Nature **576**, 416 (2019).
24. Z. S. Aliev, I. R. Amiraslanov, D. I. Nasonova et al., J. Alloys Comp. **789**, 443 (2019).
25. J. Li, Y. Li, S. Du et al., Sci. Adv. **5**, eaaw5685 (2019).
26. D. Zhang, M. Shi, T. Zhu et al., Phys. Rev. Lett. **122**, 206401 (2019).
27. Y. Gong, J. Guo, J. Li et al., Chin. Phys. Lett. **36**, 076801 (2019).
28. D. A. Estyunin, I. I. Klimovskikh, A. M. Shikin et al., APL Mater. **8**, 021105 (2020).
29. A. M. Shikin, D. A. Estyunin, N. L. Zaitsev et al., Phys. Rev. B **104**, 115168 (2021).
30. A. M. Shikin, D. A. Estyunin, I. I. Klimovskikh et al., Scient. Rep. **10**, 13226 (2020).
31. А. М. Шикин, Д. А. Естюнин, Н. Л. Зайцев и др., ЖЭТФ **161**, 126 (2022) [A. M. Shikin, D. A. Estyunin, N. L. Zaitsev et al., JETP **134**, 103 (2022)].
32. M. Garnica, M. M. Otrokov, P. C. Aguilar et al., npj Quant. Mater. **7**, 7 (2022).
33. S. V. Eremeev, M. M. Otrokov, A. Ernst et al., Phys. Rev. B **105**, 195105 (2022).
34. A. M. Shikin, T. P. Makarova, A. V. Eryzhenkov et al., Physica B **649**, 414443 (2023).
35. Y.-J. Hao, P. Liu, Y. Feng et al., Phys. Rev. X **9**, 041038 (2019).
36. Y. J. Chen, L. X. Xu, J. H. Li et al., Phys. Rev. X **9**, 041040 (2019).
37. P. Swatek, Y. Wu, L.-L. Wang et al., Phys. Rev. B **101**, 161109 (2020).
38. S. V. Eremeev, I. P. Rusinov, Yu. M. Koroteev et al., J. Phys. Chem. Lett. **12**, 4268 (2021).
39. H. Zhang, W. Yang, Y. Wang et al., Phys. Rev. B **103**, 094433 (2021).
40. L. Zhou, Z. Tan, D. Yan et al., Phys. Rev. B **102**, 085114 (2020).
41. A. M. Shikin, T. P. Estyunina, A. V. Eryzhenkov et al., Sci. Rep. **13**, 16343 (2023).
42. В. А. Волков, В. В. Еналдиев, ЖЭТФ **149**, 702 (2016) [V. A. Volkov and V. V. Enaldiev, JETP **122**, 608 (2016)].
43. T. Imaeda, Y. Kawaguchi, Y. Tanaka et al., J. Phys. Soc. Jpn **88**, 024402 (2019).

44. M. M. Otrokov, I. P. Rusinov, M. Blanco-Rey et al., Phys. Rev. Lett. **122**, 107202 (2019).
45. Y. Li, Y. Jiang, J. Zhang et al., Phys. Rev. B **102**, 121107 (2020).
46. S. Coh, D. Vanderbilt, A. Malashevich et al., Phys. Rev. B **83**, 085108 (2011).
47. N. P. Armitage and L. Wu, SciPost Phys. **6**, 046 (2019).
48. G. Rosenberg and M. Franz, Phys. Rev. B **82**, 035105 (2010).
49. N. Yamamoto, Phys. Rev. D **93**, 085036 (2016).
50. F. S. Nogueira, Z. Nussinov, and J. van den Brink, Phys. Rev. D **94**, 085003 (2016).
51. J. Wang, B. Lian, and S.-C. Zhang, Phys. Rev. B **93**, 045115 (2016).
52. H. Ooguri and M. Oshikawa, Phys. Rev. Lett. **108**, 161803 (2012).
53. M. Otani and O. Sugino, Phys. Rev. B **73**, 115407 (2006).
54. N. Troullier and J. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
55. T. Ozaki, Phys. Rev. B **67**, 155108 (2003).
56. T. Ozaki and H. Kino, Phys. Rev. B **69**, 195113 (2004).
57. T. Ozaki and H. Kino, Phys. Rev. B **72**, 045121 (2005).
58. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
59. M. J. Han, T. Ozaki, and J. Yu, Phys. Rev. B **73**, 045110 (2006).

О РЕШЕНИИ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ МЕТОДОМ СОБСТВЕННЫХ ФУНКЦИЙ

Б. Я. Балагуров *

*Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля Российской академии наук
119334, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 19 ноября 2023 г.,
после переработки 3 декабря 2023 г.
Принята к публикации 3 декабря 2023 г.

Дана последовательная схема решения различных электростатических задач, связанных с макроскопическим телом произвольной формы, методом собственных функций. Рассмотрены основные свойства собственных функций — регулярных решений уравнения Лапласа — вне, внутри и на поверхности тела. В предположении о полноте системы собственных функций на поверхности тела найдено общее выражение для электростатической функции Грина и дано решение краевых задач Дирихле и Неймана, как внешних, так и внутренних.

DOI: 10.31857/S0044451024040102

1. ВВЕДЕНИЕ

Задачи макроскопической электростатики сводятся, в основном, к определению создаваемых внешними зарядами и полями потенциалов, обусловленных наличием диэлектрических и проводящих тел [1–4]. Это, например, вычисление тензора дипольной поляризуемости макроскопических тел, а также более сложная задача о функции Грина, дающей потенциал, создаваемый точечным зарядом в присутствии таких тел. К этим же проблемам относятся краевые (граничные) задачи Дирихле и Неймана, обычно включаемые в соответствующий раздел математической физики [5, 6]. Решение этих задач зачастую требует привлечения довольно сложного математического аппарата и включается, как правило, в раздел Специальные методы электростатики. При рассмотрении каждого конкретного тела заданной формы используется индивидуальный подход, например, определенная система криволинейных координат. Однако, полученный таким способом результат не может быть перенесен на случай тел другой формы, что существенно сужает область применимости традиционных методов электростатики. Представляет интерес поэтому поиск метода

решения подобных электростатических задач, применимого к телам произвольной формы. Попытки поиска таких подходов предпринимались ранее в работах [7–9], однако они оказались слишком сложными и громоздкими.

В настоящей работе предлагается метод решения различных электростатических задач, не связанный с применением конкретных систем координат. С этой целью вводятся собственные функции задачи — регулярные решения уравнения Лапласа. Исследуются основные свойства этих функций вне, внутри тела и на его поверхности. Устанавливается связь объемных (вне поверхности S) собственных функций с их значениями на поверхности тела. Основным предположением излагаемого метода является полнота системы собственных функций на поверхности раздела S . Оказывается, что система поверхностных собственных функций состоит из двух подсистем — значений самих функций (потенциалов) на S и их нормальных производных. Интегралы по всей площади поверхности S тела от произведения элементов этих подсистем дают соотношения ортонормированности системы собственных функций. А билинейная комбинация элементов этих подсистем образует соотношение полноты.

Установленные в работе свойства собственных функций вместе с соотношениями ортонормированности и полноты позволяют дать последовательный метод решения различных электростатических задач. Общая схема решения таких задач представ-

* E-mail: byabalagurov@mail.ru

ляется следующей. Искомую величину $f(\mathbf{r})$, подчиняющуюся уравнению Лапласа, необходимо выразить через ее значение $F(\boldsymbol{\rho})$ на поверхности тела S (здесь $\boldsymbol{\rho}$ — радиус-вектор точки, принадлежащей к S). Далее предельным переходом $\mathbf{r} \rightarrow \boldsymbol{\rho}$ находится уравнение для $F(\boldsymbol{\rho})$. Полученное уравнение решается путем разложения $F(\boldsymbol{\rho})$ в ряд по одной из подсистем поверхностных собственных функций. По найденной таким образом величине $F(\boldsymbol{\rho})$ определяется искомая функция $f(\mathbf{r})$.

Последовательное применение этой схемы действий позволило найти общее выражение для электростатической функции Грина. Сходным образом дано решение краевых задач Дирихле и Неймана — как внешних, так и внутренних. Рассмотрена также задача о помещенном в однородное электрическое поле теле и найден его тензор поляризуемости. Полученные в этих задачах результаты не связаны с какой-либо системой координат и справедливы для тел произвольной формы. Применение этих результатов для тела заданной формы требует определить соответствующую систему собственных функций. Если для тела заданной формы имеется адекватная система координат, то собственные функции и собственные значения могут быть найдены в аналитическом виде (см. [9–11]). В противном случае для определения собственных функций следует применить приближенные методы, например, численные.

2. СИСТЕМА СОБСТВЕННЫХ ФУНКЦИЙ

В стандартной электростатической задаче рассматривается, как правило, макроскопическое тело произвольной формы с диэлектрической проницаемостью $\epsilon^{(i)}$ в однородной среде с диэлектрической проницаемостью $\epsilon^{(e)}$. Поместим начало координат в центр этого тела и введем следующие обозначения: $\mathbf{r}_e$ — радиус-вектор точки вне тела, $\mathbf{r}_i$ — внутри тела и $\boldsymbol{\rho}$ — радиус-вектор точки на поверхности тела S .

В отсутствие сторонних зарядов основными уравнениями электростатики являются

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = 0, \quad \operatorname{div} \mathbf{D} = 0. \quad (2.1)$$

Здесь $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$ — напряженность электрического поля, $\mathbf{D}$ — вектор электрической индукции. В (2.1)

$$\mathbf{D} = \epsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E} = -\epsilon(\mathbf{r}) \nabla\varphi(\mathbf{r}), \quad (2.2),$$

где $\varphi(\mathbf{r})$ — электрический потенциал и $\epsilon(\mathbf{r})$ — зависящая от координат диэлектрическая проницаемость. Запишем $\epsilon(\mathbf{r})$ в виде

$$\epsilon(\mathbf{r}) = \epsilon^{(e)}[1 - (1 - h)\theta(\mathbf{r})], \quad h = \frac{\epsilon^{(i)}}{\epsilon^{(e)}}, \quad (2.3)$$

причем

$$\theta(\mathbf{r}_i) = 1, \quad \theta(\mathbf{r}_e) = 0.$$

Поэтому потенциал $\varphi(\mathbf{r})$ подчиняется уравнению

$$\nabla\{[1 - (1 - h)\theta(\mathbf{r})]\nabla\varphi(\mathbf{r})\} = 0, \quad (2.4)$$

так что потенциал как вне тела, так и внутри него, подчиняется уравнению Лапласа

$$\nabla^2\varphi^{(e)}(\mathbf{r}) = 0, \quad \nabla^2\varphi^{(i)}(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.5)$$

где

$$\varphi^{(e)}(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}_e), \quad \varphi^{(i)}(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}_i).$$

На поверхности тела (на границе раздела) при $\mathbf{r} = \boldsymbol{\rho}$ должны выполняться следующие условия:

$$\varphi^{(e)}(\boldsymbol{\rho}) = \varphi^{(i)}(\boldsymbol{\rho}), \quad \chi^{(e)}(\boldsymbol{\rho}) = h\chi^{(i)}(\boldsymbol{\rho}). \quad (2.6)$$

Здесь

$$\chi^{(e)}(\boldsymbol{\rho}) = \mathbf{n} \cdot \nabla\varphi^{(e)}(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}=\boldsymbol{\rho}}, \quad (2.7.1)$$

$$\chi^{(i)}(\boldsymbol{\rho}) = \mathbf{n} \cdot \nabla\varphi^{(i)}(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}=\boldsymbol{\rho}} \quad (2.7.2)$$

— нормальные производные потенциала на внешней и внутренней поверхности раздела, вектор $\mathbf{n}$ — орт внешней нормали к поверхности тела.

Вычисление потенциала, подчиняющегося уравнениям (2.5) с граничными условиями (2.6) при некоторых дополнительных требованиях к $\varphi(\mathbf{r})$ или его нормальной производной и является одной из основных задач макроскопической электростатики. Для решения этой и некоторых других задач введем систему собственных функций, связанных с телом заданной формы.

2.1. Поляризационные функции

В электростатической задаче той же, что и выше, геометрии поляризационные собственные функции $\psi_\nu(\mathbf{r})$ являются решениями уравнения Лапласа вне и внутри тела:

$$\nabla^2\psi_\nu^{(e)}(\mathbf{r}) = 0, \quad \nabla^2\psi_\nu^{(i)}(\mathbf{r}) = 0. \quad (2.8)$$

На поверхности тела (на границе раздела) эти функции подчиняются следующим условиям

$$\mathbf{r} = \boldsymbol{\rho}: \quad \psi_\nu^{(e)}(\boldsymbol{\rho}) = \psi_\nu^{(i)}(\boldsymbol{\rho}) = \Psi_\nu(\boldsymbol{\rho}), \quad (2.9)$$

$$\Phi_{\nu}^{(e)}(\rho) = -\varepsilon_{\nu} \Phi_{\nu}^{(i)}(\rho), \quad (2.10)$$

где

$$\Phi_{\nu}^{(e)}(\rho) = \mathbf{n} \cdot \nabla \psi_{\nu}^{(e)}(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}=\rho}, \quad (2.11.1)$$

$$\Phi_{\nu}^{(i)}(\rho) = \mathbf{n} \cdot \nabla \psi_{\nu}^{(i)}(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}=\rho}. \quad (2.11.2)$$

Здесь, как и в (2.7), $\mathbf{n}$ — орт внешней к поверхности тела нормали.

Внутри тела функция $\psi_{\nu}^{(i)}(\mathbf{r})$ регулярна при $r \rightarrow 0$, а вне тела $\psi_{\nu}^{(e)}(\mathbf{r})$ обращается в нуль при $r \rightarrow \infty$. В формуле (2.10) ε_{ν} — собственные значения задачи, которые, как будет показано далее, положительны

$$\varepsilon_{\nu} > 0. \quad (2.12)$$

Проинтегрируем второе уравнение из (2.8) по объему тела v :

$$\int_v \nabla^2 \psi_{\nu}^{(i)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int_S \Phi_{\nu}^{(i)}(\rho) dS = \int \Phi_{\nu}^{(i)}(\rho) d\rho = 0, \quad (2.13)$$

где $dS = d\rho$ — элемент площади. Интеграл по $d\rho$, как и по dS , распространяется на всю площадь поверхности тела. В (2.13) при переходе от интегрирования по объему к интегрированию по поверхности, ограничивающей этот объем, использована формула Остроградского — Гаусса. Та же формула применяется и при обратной операции — переход от поверхностного интегрирования к объемному. Из (2.13) следует, что

$$\int \sigma_{\nu}(\rho) d\rho = 0, \quad \sigma_{\nu}(\rho) \propto \Phi_{\nu}^{(e)}(\rho). \quad (2.14)$$

Здесь $\sigma_{\nu}(\rho)$ — плотность поверхностного заряда в состоянии ν (см. формулу (3.30)), так что соответствующий полный заряд поляризационного состояния равен нулю. Интегрирование первого уравнения из (2.8) по объему вне тела V_e также должно привести к результату, (2.14). При этом интеграл по V_e преобразовывается в интегралы по поверхности тела S и по сфере радиуса R с последующим предельным переходом $R \rightarrow \infty$. Интеграл по сфере бесконечного радиуса равен нулю, если функция $\psi_{\nu}^{(e)}(\mathbf{r})$ убывает следующим образом

$$r \rightarrow \infty: \quad \psi_{\nu}^{(e)}(\mathbf{r}) \propto \frac{1}{r^k}, \quad k \geq 2. \quad (2.15)$$

Оказывается таким образом, что поляризационные собственные функции имеют мультипольную асимптотику.

Нетрудно видеть, что как вне тела, так и внутри него, выполняется равенство

$$\nabla \{ \psi_{\nu}(\mathbf{r}) \nabla \psi_{\mu}(\mathbf{r}) - \psi_{\mu}(\mathbf{r}) \nabla \psi_{\nu}(\mathbf{r}) \} = 0. \quad (2.16)$$

Интегрируя равенство (2.16) по объему вне тела V_e , получим

$$\begin{aligned} & - \int \{ \Psi_{\nu}(\rho) \Phi_{\mu}^{(e)}(\rho) - \Psi_{\mu}(\rho) \Phi_{\nu}^{(e)}(\rho) \} d\rho = \\ & = \varepsilon_{\mu} \int \Psi_{\nu}(\rho) \Phi_{\mu}^{(i)}(\rho) d\rho - \varepsilon_{\nu} \int \Psi_{\mu}(\rho) \Phi_{\nu}^{(i)}(\rho) d\rho = 0. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Отсюда, с учетом равенств

$$\begin{aligned} & \int_v \nabla \psi_{\nu}(\mathbf{r}) \nabla \psi_{\mu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \Psi_{\nu}(\rho) \Phi_{\mu}^{(i)}(\rho) d\rho = \\ & = \int \Psi_{\mu}(\rho) \Phi_{\nu}^{(i)}(\rho) d\rho, \end{aligned} \quad (2.18)$$

следует

$$(\varepsilon_{\mu} - \varepsilon_{\nu}) \int_v \nabla \psi_{\mu}(\mathbf{r}) \nabla \psi_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0. \quad (2.19)$$

Аналогичным образом, интегрируя равенство (2.16) по объему тела v , получим

$$\left(\frac{1}{\varepsilon_{\mu}} - \frac{1}{\varepsilon_{\nu}} \right) \int_{V_e} \nabla \psi_{\nu}(\mathbf{r}) \nabla \psi_{\mu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0. \quad (2.20)$$

Таким образом, при $\varepsilon_{\mu} \neq \varepsilon_{\nu}$ интегралы от произведения $\nabla \psi_{\nu} \cdot \nabla \psi_{\mu}$ по объемам v тела, V_e вне тела и по всему пространству равны нулю. Положим поэтому

$$\int_{V_e} (\nabla \psi_{\nu} \cdot \nabla \psi_{\mu}) d\mathbf{r} = \delta_{\nu\mu}. \quad (2.21)$$

Заметим, что

$$\begin{aligned} & \int_{V_e} [\nabla \psi_{\nu}(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r} = - \int \Psi_{\nu}(\rho) \Phi_{\nu}^{(e)}(\rho) d\rho = \\ & = \varepsilon_{\nu} \int \Psi_{\nu}(\rho) \Phi_{\nu}^{(i)}(\rho) d\rho, \end{aligned}$$

так что

$$\int_{V_e} [\nabla \psi_{\nu}(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r} = \varepsilon_{\nu} \int_v [\nabla \psi_{\nu}(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r}. \quad (2.22)$$

Отсюда следует, в частности, что собственные значения ε_{ν} положительны, см. (2.12).

Из (2.21) с учетом равенства (2.22) находим

$$\int_v \nabla \psi_{\nu}(\mathbf{r}) \nabla \psi_{\mu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{\varepsilon_{\nu}} \delta_{\nu\mu} \quad (2.23)$$

или

$$\int \Psi_{\nu}(\rho) \Phi_{\mu}^{(e)}(\rho) d\rho = -\delta_{\nu\mu}. \quad (2.24)$$

Равенство (2.24) представляет собой соотношение ортонормированности для поверхностных поляризационных собственных функций.

Отметим, что в [8, 9] выбрана другая нормировка собственных функций. Функции из [8, 9] (отметим их значком «тильда») связаны с $\psi_\nu(\mathbf{r})$ согласно (2.24), соотношением

$$\tilde{\psi}_\nu(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{\varepsilon_\nu}{1 + \varepsilon_\nu}} \psi_\nu(\mathbf{r}). \quad (2.25)$$

Таким же соотношением связаны величины $\tilde{\Psi}_\nu(\rho)$, $\tilde{\Phi}_\nu^{(e)}(\rho)$ и $\tilde{\Phi}_\nu^{(i)}(\rho)$ с $\Psi_\nu(\rho)$, $\Phi_\nu^{(e)}(\rho)$ и $\Phi_\nu^{(i)}(\rho)$.

2.2. Зарядовые функции

Уравнение Лапласа имеет также и решение с монополярной асимптотикой, которое необходимо учитывать для полноты картины. В электростатике таким поведением при $r \rightarrow \infty$ обладает потенциал заряженного металлического тела. Этот потенциал и следует выбрать в качестве дополнительной собственной функции. Соответствующая функция $\bar{\psi}(\mathbf{r})$ (назовем ее зарядовой) вне тела удовлетворяет уравнению Лапласа и принимает постоянное значение на поверхности тела

$$\nabla^2 \bar{\psi}^{(e)}(\mathbf{r}) = 0, \quad \bar{\psi}^{(e)}(\rho) = \bar{\Psi}(\rho) = \text{const}. \quad (2.26)$$

На больших от тела расстояниях имеем следующую асимптотику

$$r \rightarrow \infty: \quad \bar{\psi}^{(e)}(\mathbf{r}) \simeq \frac{\bar{q}}{r}, \quad (2.27),$$

где $\bar{q}$ — заряд тела в этом состоянии. Поэтому, интегрируя уравнение для $\bar{\psi}^{(e)}(\mathbf{r})$ из (2.26) по объему вне тела V_e , получим

$$\bar{q} = \int \bar{\sigma}(\rho) d\rho, \quad \bar{\sigma}(\rho) = -\frac{1}{4\pi} \bar{\Phi}^{(e)}(\rho), \quad (2.28)$$

где величина $\bar{\Phi}^{(e)}(\rho)$ определена согласно

$$\bar{\Phi}^{(e)}(\rho) = \mathbf{n} \cdot \nabla \bar{\psi}^{(e)}(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}=\rho}. \quad (2.29)$$

В (2.28) $\bar{\sigma}(\rho)$ — плотность заряда на поверхности тела.

Внутри металлического тела имеем

$$\bar{\psi}^{(i)}(\mathbf{r}) = \bar{\Psi}, \quad \bar{\Phi}^{(i)}(\rho) = 0, \quad (2.30)$$

так что для формального выполнения граничного условия типа (2.10) следует положить $\bar{\varepsilon} = \infty$. Нормировку функции $\bar{\psi}(\mathbf{r})$ определим с помощью соотношения, аналогичного (2.24)

$$\int \bar{\Psi} \bar{\Phi}^{(e)}(\rho) d\rho = -1. \quad (2.31)$$

Отметим, что из (2.31) с учетом (2.28) получаем

$$\bar{\Psi} \bar{q} = \frac{1}{4\pi}. \quad (2.32)$$

С другой стороны имеет место соотношение [1]

$$\bar{q} = C \bar{\Psi}, \quad (2.33)$$

где C — электрическая емкость тела. Отсюда

$$\bar{\Psi} = \frac{1}{\sqrt{4\pi C}}, \quad \bar{q} = \sqrt{\frac{C}{4\pi}}. \quad (2.34)$$

Заметим, что согласно (2.14)

$$\int \bar{\Psi} \Phi_\nu^{(e)}(\rho) d\rho = \bar{\Psi} \int \Phi_\nu^{(e)}(\rho) d\rho = 0. \quad (2.35)$$

Далее проинтегрируем равенство

$$\nabla \{ \bar{\psi}(\mathbf{r}) \nabla \psi_\nu(\mathbf{r}) - \psi_\nu(\mathbf{r}) \nabla \bar{\psi}(\mathbf{r}) \} = 0 \quad (2.36)$$

по объему вне тела

$$\int \bar{\Psi} \Phi_\nu^{(e)}(\rho) d\rho - \int \Psi_\nu(\rho) \bar{\Phi}^{(e)}(\rho) d\rho = 0. \quad (2.37)$$

Согласно (2.35) первый интеграл в (2.37) равен нулю, так что

$$\int \Psi_\nu(\rho) \bar{\Phi}^{(e)}(\rho) d\rho = 0. \quad (2.38)$$

Таким образом, согласно (2.24), (2.31), (2.35) и (2.38) система поверхностных собственных функций ортонормирована на поверхности тела.

Как известно, в двумерной задаче монополярный потенциал вдали от заряженного тела неограниченно растет логарифмическим образом. В этом случае зарядовая функция $\bar{\psi}^{(e)}(\mathbf{r})$ при $r \rightarrow \infty$ имеет следующую асимптотику: $\bar{\psi}^{(e)}(\mathbf{r}) \sim \ln r$. Такая функция ненормируема на всей бесконечной плоскости. Поэтому при изучении двумерных зарядовых состояний необходимо рассматривать эту задачу в области, ограниченной окружностью большого, но конечного радиуса R ($R \gg a$, где a — характерный размер тела). При этом следует потребовать равенства нулю функции $\bar{\psi}^{(e)}(\mathbf{r})$ при $r = R$.

Предполагаем, что система поверхностных собственных функций полна. В этом случае произвольная функция $f(\rho)$ может быть разложена в следующий ряд

$$f(\rho) = \sum_\nu f_\nu \Psi_\nu(\rho) + \bar{f} \bar{\Psi}(\rho). \quad (2.39)$$

С учетом (2.24), (2.31), (2.35) и (2.38) из разложения (2.39) найдем коэффициенты f_ν и $\bar{f}$:

$$f_\nu = - \int f(\boldsymbol{\rho}) \Phi_\nu^{(e)}(\boldsymbol{\rho}) d\boldsymbol{\rho}, \quad (2.40.1)$$

$$\bar{f} = - \int f(\boldsymbol{\rho}) \bar{\Phi}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}) d\boldsymbol{\rho}. \quad (2.40.2)$$

Подставив коэффициенты f_ν и $\bar{f}$ в (2.39) и потребовав, чтобы это разложение сходилось к самой функции $f(\boldsymbol{\rho})$, придем к равенству

$$\sum_\nu \Psi_\nu(\boldsymbol{\rho}) \Phi_\nu^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') + \bar{\Psi}(\boldsymbol{\rho}) \bar{\Phi}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') = -\delta(\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}'), \quad (2.41)$$

являющееся соотношением полноты. Аналогичное разложение функции $f(\boldsymbol{\rho})$ в ряд по подсистеме $\{\Phi_\nu^{(e)}(\boldsymbol{\rho}), \bar{\Phi}^{(e)}(\boldsymbol{\rho})\}$ также приводит к соотношению полноты вида (2.41).

3. СВЯЗЬ ОБЪЕМНЫХ ФУНКЦИЙ С ПОВЕРХНОСТНЫМИ

Введем нулевую функцию Грина

$$G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (3.1)$$

подчиняющуюся уравнению

$$\nabla_{\mathbf{r}'}^2 G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (3.2)$$

Нетрудно видеть, что вне тела и внутри него справедливо равенство

$$\begin{aligned} & \psi_\nu(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \\ & = \nabla_{\mathbf{r}'} \{ \psi_\nu(\mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} \psi_\nu(\mathbf{r}') \}. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Умножим равенство (3.3) на $d\mathbf{r}'$ и проинтегрируем его по объему V_e вне тела

$$\begin{aligned} & \psi_\nu(\mathbf{r}) [1 - \theta(\mathbf{r})] = \\ & = - \int k(\mathbf{r}, \boldsymbol{\rho}') \Psi_\nu(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}' + \int G_0(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}') \Phi_\nu^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}'. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Здесь

$$\theta(\mathbf{r}_e) = 0, \quad \theta(\mathbf{r}_i) = 1$$

и

$$k(\mathbf{r}, \boldsymbol{\rho}') = \mathbf{n} \cdot \nabla_{\mathbf{r}'} G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}')|_{\mathbf{r}'=\boldsymbol{\rho}'}. \quad (3.5)$$

Проинтегрируем уравнение (3.2) по объему тела v

$$\int_v \nabla_{\mathbf{r}'}^2 G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \int k(\mathbf{r}, \boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}' = \theta(\mathbf{r}). \quad (3.6)$$

Отсюда

$$\int k(\mathbf{r}_e, \boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}' = 0, \quad (3.7)$$

$$\int k(\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}' = 1. \quad (3.8)$$

Из соотношения (3.4) при $\mathbf{r} = \mathbf{r}_e$ и $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i$ находим соответственно

$$\begin{aligned} & \psi_\nu^{(e)}(\mathbf{r}) = \\ & = - \int k(\mathbf{r}_e, \boldsymbol{\rho}') \Psi_\nu(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}' + \\ & + \int G_0(\mathbf{r}_e - \boldsymbol{\rho}') \Phi_\nu^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}', \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} & \int k(\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\rho}') \Psi_\nu(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}' - \\ & - \int G_0(\mathbf{r}_i - \boldsymbol{\rho}') \Phi_\nu^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}' = 0. \end{aligned} \quad (3.10)$$

С другой стороны, интегрирование (3.3) по объему тела v дает

$$\begin{aligned} & \psi_\nu(\mathbf{r}) \theta(\mathbf{r}) = \\ & = \int k(\mathbf{r}, \boldsymbol{\rho}') \Psi_\nu(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}' + \\ & + \frac{1}{\varepsilon_\nu} \int G_0(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}') \Phi_\nu^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}'. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Отсюда при $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i$ и $\mathbf{r} = \mathbf{r}_e$ находим соответственно

$$\begin{aligned} & \psi_\nu^{(i)}(\mathbf{r}) = \\ & = \int k(\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\rho}') \Psi_\nu(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}' + \\ & + \frac{1}{\varepsilon_\nu} \int G_0(\mathbf{r}_i - \boldsymbol{\rho}') \Phi_\nu^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}', \end{aligned} \quad (3.12)$$

$$\begin{aligned} & \int k(\mathbf{r}_e, \boldsymbol{\rho}') \Psi_\nu(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}' + \\ & + \frac{1}{\varepsilon_\nu} \int G_0(\mathbf{r}_e - \boldsymbol{\rho}') \Phi_\nu^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}' = 0. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Из равенства (3.9) с учетом (3.13), а также из (3.12) с учетом (3.10) получаем

$$\psi_\nu^{(e)}(\mathbf{r}) = -(1 + \varepsilon_\nu) \int k(\mathbf{r}_e, \boldsymbol{\rho}') \Psi_\nu(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}', \quad (3.14)$$

$$\psi_\nu^{(i)}(\mathbf{r}) = \frac{1 + \varepsilon_\nu}{\varepsilon_\nu} \int k(\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\rho}') \Psi_\nu(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}'. \quad (3.15)$$

Из (3.14) при $\mathbf{r}_e \rightarrow \boldsymbol{\rho}$ и из (3.15) при $\mathbf{r}_i \rightarrow \boldsymbol{\rho}$ имеем

$$\Psi_\nu(\boldsymbol{\rho}) = -(1 + \varepsilon_\nu) \int K^{(e)}(\boldsymbol{\rho}, \boldsymbol{\rho}') \Psi_\nu(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}', \quad (3.16)$$

$$\Psi_\nu(\boldsymbol{\rho}) = \frac{1 + \varepsilon_\nu}{\varepsilon_\nu} \int K^{(i)}(\boldsymbol{\rho}, \boldsymbol{\rho}') \Psi_\nu(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}'. \quad (3.17)$$

Здесь

$$K^{(e)}(\rho, \rho') = \lim_{\mathbf{r}_e \rightarrow \rho} k(\mathbf{r}_e, \rho'), \quad (3.18.1)$$

$$K^{(i)}(\rho, \rho') = \lim_{\mathbf{r}_i \rightarrow \rho} k(\mathbf{r}_i, \rho'). \quad (3.18.2)$$

Величины (3.16) и (3.17) должны быть равны, что возможно только при выполнении следующего равенства

$$K^{(e)}(\rho, \rho') - K^{(i)}(\rho, \rho') = -\delta(\rho - \rho') \quad (3.19)$$

— см. ниже.

Аналогичным образом из (3.9) и (3.12) с учетом соотношений (3.10) и (3.13) находим

$$\psi_\nu^{(e)}(\mathbf{r}) = \frac{1 + \varepsilon_\nu}{\varepsilon_\nu} \int G_0(\mathbf{r}_e - \rho') \Phi_\nu^{(e)}(\rho') d\rho', \quad (3.20)$$

$$\psi_\nu^{(i)}(\mathbf{r}) = \frac{1 + \varepsilon_\nu}{\varepsilon_\nu} \int G_0(\mathbf{r}_i - \rho') \Phi_\nu^{(e)}(\rho') d\rho'. \quad (3.21)$$

Интегрируя равенство

$$\begin{aligned} & \bar{\psi}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \\ & = \nabla_{\mathbf{r}'} \{ \bar{\psi}(\mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} \bar{\psi}(\mathbf{r}') \} \end{aligned} \quad (3.22)$$

по объему V_e вне тела, при $\mathbf{r} = \mathbf{r}_e$ и $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i$ получим соответственно

$$\bar{\psi}^{(e)}(\mathbf{r}) = \int G_0(\mathbf{r}_e - \rho') \bar{\Phi}^{(e)}(\rho') d\rho', \quad (3.23)$$

$$\bar{\Psi} = \int G_0(\mathbf{r}_i - \rho') \bar{\Phi}^{(e)}(\rho') d\rho'. \quad (3.24)$$

При выводе формул (3.23) и (3.24) учтены равенства (3.7) и (3.8).

Используя разложение

$$r \rightarrow \infty: \quad G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \simeq -\frac{1}{4\pi} \left\{ \frac{1}{r} + \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}'}{r^3} + \dots \right\}, \quad (3.25)$$

из (3.23) находим асимптотику зарядовой функции

$$r \rightarrow \infty: \quad \bar{\psi}^{(e)}(\mathbf{r}) \simeq \frac{\bar{q}}{r} + \frac{\mathbf{r}\bar{\mathbf{d}}}{r^3} + \dots, \quad (3.26)$$

где $\bar{q}$ — полный заряд, см. (2.28), $\bar{\mathbf{d}}$ — дипольный момент этого состояния

$$\bar{\mathbf{d}} = \int \rho \bar{\sigma}(\rho) d\rho. \quad (3.27)$$

Здесь $\bar{\sigma}(\rho)$ — плотность поверхностного заряда, определенная в (2.28). Соответственно из (3.20) находим асимптотику поляризационной функции

$$r \rightarrow \infty: \quad \psi_\nu^{(e)}(\mathbf{r}) \simeq \frac{\mathbf{r}\mathbf{d}_\nu}{r^3} + \dots, \quad (3.28)$$

где $\mathbf{d}_\nu$ — дипольный момент состояния ν

$$\mathbf{d}_\nu = \int \rho \sigma_\nu(\rho) d\rho \quad (3.29)$$

и $\sigma_\nu(\rho)$ — плотность поверхностного заряда этого состояния

$$\sigma_\nu(\rho) = -\frac{1}{4\pi} \Phi_\nu^{(e)}(\rho) \frac{1 + \varepsilon_\nu}{\varepsilon_\nu}. \quad (3.30)$$

Умножим формулу (3.20) на $(\varepsilon_\nu/(1 + \varepsilon_\nu))\Psi_\nu(\rho)$ и просуммируем по ν . Добавив к $\Psi_\nu(\rho)\Phi_\nu^{(e)}(\rho')$ и вычтя слагаемое $\bar{\Psi}\bar{\Phi}^{(e)}(\rho')$, получим с учетом соотношения полноты (2.41)

$$\begin{aligned} & G_0(\mathbf{r}_e - \rho') = \\ & = - \left\{ \sum_\nu \frac{\varepsilon_\nu}{1 + \varepsilon_\nu} \psi_\nu^{(e)}(\mathbf{r}) \Psi_\nu(\rho') + \bar{\psi}^{(e)}(\mathbf{r}) \bar{\Psi} \right\}. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Аналогичным образом из (3.21) находим

$$\begin{aligned} & G_0(\mathbf{r}_i - \rho') = \\ & = - \left\{ \sum_\nu \frac{\varepsilon_\nu}{1 + \varepsilon_\nu} \psi_\nu^{(i)}(\mathbf{r}) \Psi_\nu(\rho') + \bar{\Psi} \right\}. \end{aligned} \quad (3.32)$$

С учетом уравнения (3.2) для нулевой функции Грина имеем

$$\begin{aligned} & G_0(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_i') \delta(\mathbf{r}_i' - \mathbf{r}'') = \\ & = \nabla_{\mathbf{r}''} \{ G_0(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}'') \nabla_{\mathbf{r}''} G_0(\mathbf{r}_i' - \mathbf{r}'') - \\ & - G_0(\mathbf{r}_i' - \mathbf{r}'') \nabla_{\mathbf{r}''} G_0(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}'') \} + \\ & + G_0(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_i') \delta(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}''). \end{aligned} \quad (3.33)$$

Проинтегрируем равенство (3.33) по объему тела v :

$$\begin{aligned} & G_0(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_i') = \\ & = \int k(\mathbf{r}_i', \rho'') G_0(\mathbf{r}_e - \rho'') d\rho'' - \\ & - \int k(\mathbf{r}_e, \rho'') G_0(\mathbf{r}_i' - \rho'') d\rho''. \end{aligned} \quad (3.34)$$

Подставив формулу (3.34) в выражения (3.31), (3.32) и воспользовавшись соотношениями (3.14), (3.15), найдем

$$\begin{aligned} & G_0(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_i') = \\ & = - \left\{ \sum_\nu \frac{\varepsilon_\nu}{1 + \varepsilon_\nu} \psi_\nu^{(e)}(\mathbf{r}) \psi_\nu^{(i)}(\mathbf{r}') + \bar{\psi}^{(e)}(\mathbf{r}) \bar{\psi}^{(i)}(\mathbf{r}') \right\}, \end{aligned} \quad (3.35)$$

где $\bar{\psi}^{(i)}(\mathbf{r}') = \bar{\Psi} = \text{const.}$ При выводе формулы (3.35) учитывались также соотношения (3.23) и (3.24).

Используя выражение (3.35) для $G_0(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}'_i)$ найдем величины $k(\mathbf{r}_e, \boldsymbol{\rho}')$ и $k(\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\rho}')$, определенные согласно (3.5):

$$k(\mathbf{r}_e, \boldsymbol{\rho}') = \sum_{\nu} \frac{1}{1 + \varepsilon_{\nu}} \psi_{\nu}^{(e)}(\mathbf{r}) \Phi_{\nu}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}'), \quad (3.36)$$

$$\begin{aligned} k(\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\rho}') = \\ = - \left\{ \sum_{\nu} \frac{\varepsilon_{\nu}}{1 + \varepsilon_{\nu}} \psi_{\nu}^{(i)}(\mathbf{r}) \Phi_{\nu}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') + \bar{\psi}^{(i)}(\mathbf{r}) \bar{\Phi}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') \right\}. \end{aligned} \quad (3.37)$$

Здесь также $\bar{\psi}^{(i)}(\mathbf{r}) = \bar{\Psi} = \text{const.}$ Отсюда при $\mathbf{r}_e \rightarrow \boldsymbol{\rho}$ и $\mathbf{r}_i \rightarrow \boldsymbol{\rho}$ находим соответственно

$$K^{(e)}(\boldsymbol{\rho}, \boldsymbol{\rho}') = \sum_{\nu} \frac{1}{1 + \varepsilon_{\nu}} \Psi_{\nu}(\boldsymbol{\rho}) \Phi_{\nu}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}'), \quad (3.38)$$

$$\begin{aligned} K^{(i)}(\boldsymbol{\rho}, \boldsymbol{\rho}') = \\ = - \left\{ \sum_{\nu} \frac{\varepsilon_{\nu}}{1 + \varepsilon_{\nu}} \Psi_{\nu}(\boldsymbol{\rho}) \Phi_{\nu}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') + \bar{\Psi}(\boldsymbol{\rho}) \bar{\Phi}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') \right\}. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Подстановка формул (3.38) и (3.39) в соотношение (3.19) обращает его, в силу соотношения полноты (2.41), в тождество.

4. ФУНКЦИЯ ГРИНА

Если в задаче, сформулированной в разделе 2, имеются сторонние заряды, то основное уравнение электростатики принимает вид

$$\text{div} \mathbf{D} = 4\pi \varrho, \quad (4.1)$$

где $\varrho(\mathbf{r})$ — объемная плотность этих зарядов. В этом случае потенциал $\varphi(\mathbf{r})$ подчиняется уравнению

$$\nabla \{ [1 - (1 - h)\theta(\mathbf{r})] \nabla \varphi(\mathbf{r}) \} = -\frac{1}{\epsilon^{(e)}} 4\pi \varrho, \quad (4.2)$$

где, как и в (2.3), $h = \epsilon^{(i)}/\epsilon^{(e)}$. Решение уравнения (4.2), дающее наведенный внешними зарядами потенциал, запишем в виде

$$\varphi(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{\epsilon^{(e)}} \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varrho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (4.3)$$

Здесь $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = G(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ — электростатическая функция Грина, удовлетворяющая уравнению

$$\nabla_{\mathbf{r}'} \{ [1 - (1 - h)\theta(\mathbf{r}')] \nabla_{\mathbf{r}'} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (4.4)$$

Отсюда следует, что при $\mathbf{r}' = \mathbf{r}_e'$ и $\mathbf{r}' = \mathbf{r}_i'$ имеем

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r}_e' : \quad \nabla_{\mathbf{r}'}^2 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (4.5)$$

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r}_i' : \quad \nabla_{\mathbf{r}'}^2 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{h} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (4.6)$$

Функция Грина подчиняется следующим граничным условиям

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'_e)|_{\mathbf{r}'_e \rightarrow \boldsymbol{\rho}'} = G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'_i)|_{\mathbf{r}'_i \rightarrow \boldsymbol{\rho}'}, \quad (4.7)$$

$$j^{(e)}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\rho}') = h j^{(i)}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\rho}'). \quad (4.8)$$

Здесь

$$j^{(e)}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\rho}') = \mathbf{n} \cdot \nabla_{\mathbf{r}'} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'_e)|_{\mathbf{r}'_e \rightarrow \boldsymbol{\rho}'}, \quad (4.9)$$

$$j^{(i)}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\rho}') = \mathbf{n} \cdot \nabla_{\mathbf{r}'} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'_i)|_{\mathbf{r}'_i \rightarrow \boldsymbol{\rho}'}. \quad (4.10)$$

Интегрируя уравнение (4.9) по объему V_e вне тела и (4.10) по объему тела v , получим

$$\int j^{(e)}(\mathbf{r}_e, \boldsymbol{\rho}) d\boldsymbol{\rho}' = 0, \quad \int j^{(e)}(\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}' = 1; \quad (4.11.1)$$

$$\int j^{(i)}(\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}' = \frac{1}{h}, \quad \int j^{(i)}(\mathbf{r}_e, \boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}' = 0. \quad (4.11.2)$$

Здесь предположено, что $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ имеет ту же асимптотику, что и $G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$:

$$r \rightarrow \infty : \quad G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \simeq -\frac{1}{4\pi r}. \quad (4.12)$$

Ниже это предположение будет подтверждено непосредственно.

С учетом уравнений (3.2), (4.5) и (4.6) имеем следующие равенства

$$\begin{aligned} \mathbf{r}'' = \mathbf{r}_e'' : \quad G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') = \\ = \nabla_{\mathbf{r}''} \{ G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \nabla_{\mathbf{r}''} G_0(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') - \\ - G_0(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') \nabla_{\mathbf{r}''} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \} + \\ + G_0(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}''), \end{aligned} \quad (4.13)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{r}'' = \mathbf{r}_i'' : \quad G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') = \\ = \nabla_{\mathbf{r}''} \{ G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \nabla_{\mathbf{r}''} G_0(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') - \\ - G_0(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') \nabla_{\mathbf{r}''} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \} + \\ + \frac{1}{h} G_0(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}''). \end{aligned} \quad (4.14)$$

Положим (4.13) $\mathbf{r} = \mathbf{r}_e$, $\mathbf{r}' = \mathbf{r}_e'$ и проинтегрируем полученное равенство по объему V_e вне тела

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_e') = \\ = - \int k(\mathbf{r}_e', \boldsymbol{\rho}'') G(\mathbf{r}_e, \boldsymbol{\rho}'') d\boldsymbol{\rho}'' + \\ + \int j^{(e)}(\mathbf{r}_e, \boldsymbol{\rho}'') G_0(\mathbf{r}_e' - \boldsymbol{\rho}'') d\boldsymbol{\rho}'' + G_0(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_e'). \end{aligned} \quad (4.15)$$

Аналогичным образом при $\mathbf{r} = \mathbf{r}_e$, $\mathbf{r}' = \mathbf{r}'_e$ интегрирование равенства (4.14) по объему тела v дает

$$\int k(\mathbf{r}'_e, \boldsymbol{\rho}'') G(\mathbf{r}_e, \boldsymbol{\rho}'') d\boldsymbol{\rho}'' - \frac{1}{h} \int j^{(e)}(\mathbf{r}_e, \boldsymbol{\rho}'') G_0(\mathbf{r}'_e - \boldsymbol{\rho}'') d\boldsymbol{\rho}'' = 0. \quad (4.16)$$

Исключая из (4.15) и (4.16) интеграл, содержащий $j^{(e)}(\mathbf{r}_e, \boldsymbol{\rho}'')$, находим

$$G(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}'_e) = -(1-h) \int k(\mathbf{r}'_e, \boldsymbol{\rho}'') G(\mathbf{r}_e, \boldsymbol{\rho}'') d\boldsymbol{\rho}'' + G_0(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}'_e). \quad (4.17)$$

Положив в (4.17) $\mathbf{r}'_e = \boldsymbol{\rho}'$, получим уравнение для величины $G(\mathbf{r}_e, \boldsymbol{\rho}')$:

$$G(\mathbf{r}_e, \boldsymbol{\rho}') = -(1-h) \int K^{(e)}(\boldsymbol{\rho}', \boldsymbol{\rho}'') G(\mathbf{r}_e, \boldsymbol{\rho}'') d\boldsymbol{\rho}'' + G_0(\mathbf{r}_e - \boldsymbol{\rho}') \quad (4.18)$$

с $K^{(e)}(\boldsymbol{\rho}', \boldsymbol{\rho}'')$, определенным согласно (3.18). Величину $G(\mathbf{r}_e, \boldsymbol{\rho}')$ ищем в виде разложения по системе поверхностных собственных функций:

$$G(\mathbf{r}_e, \boldsymbol{\rho}') = \sum_{\nu} a_{\nu} \Psi_{\nu}(\boldsymbol{\rho}') + \bar{a} \bar{\Psi}. \quad (4.19)$$

Подстановка (4.19) в (4.18) с учетом (3.7) и (3.16) дает

$$\sum_{\nu} a_{\nu} \Psi_{\nu}(\boldsymbol{\rho}') + \bar{a} \bar{\Psi} = \sum_{\nu} a_{\nu} \frac{1-h}{1+\varepsilon_{\nu}} \Psi_{\nu}(\boldsymbol{\rho}') + G_0(\mathbf{r}_e - \boldsymbol{\rho}'). \quad (4.20)$$

Поменяв в (4.20) индекс $\nu \rightarrow \mu$, умножим полученное равенство на $\Phi_{\nu}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}')$, затем проинтегрируем по $\boldsymbol{\rho}'$ и найдем коэффициент a_{ν} . Далее, умножив (4.20) на $\bar{\Phi}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}')$ и проинтегрировав по $\boldsymbol{\rho}'$ найдем коэффициент $\bar{a}$. Таким образом,

$$a_{\nu} = -\frac{\varepsilon_{\nu}}{h+\varepsilon_{\nu}} \psi_{\nu}^{(e)}(\mathbf{r}), \quad \bar{a} = -\bar{\psi}^{(e)}(\mathbf{r}), \quad (4.21)$$

так что

$$G(\mathbf{r}_e, \boldsymbol{\rho}') = -\sum_{\nu} \frac{\varepsilon_{\nu}}{h+\varepsilon_{\nu}} \psi_{\nu}^{(e)}(\mathbf{r}) \Psi_{\nu}(\boldsymbol{\rho}') - \bar{\psi}^{(e)}(\mathbf{r}) \bar{\Psi}. \quad (4.22)$$

При выводе выражений для коэффициентов (4.21) использовались формулы (3.20) и (3.23), а также соотношение ортонормированности (2.24), (2.31), (2.35), (2.38). Подстановка (4.22) в (4.17) дает

$$G(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}'_e) = G_0(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}'_e) - \sum_{\nu} \frac{1-h}{h+\varepsilon_{\nu}} \frac{\varepsilon_{\nu}}{1+\varepsilon_{\nu}} \psi_{\nu}^{(e)}(\mathbf{r}) \psi_{\nu}^{(e)}(\mathbf{r}'). \quad (4.23)$$

Положим теперь в (4.13), (4.14)

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_i, \quad \mathbf{r}' = \mathbf{r}'_e$$

и проинтегрируем (4.13) по объему V_e вне тела, а (4.14) — по объему тела v :

$$G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}'_e) = -\int k(\mathbf{r}'_e, \boldsymbol{\rho}'') G(\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\rho}'') d\boldsymbol{\rho}'' + \int j^{(e)}(\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\rho}'') G_0(\mathbf{r}'_e - \boldsymbol{\rho}'') d\boldsymbol{\rho}'' , \quad (4.24)$$

$$\int k(\mathbf{r}'_e, \boldsymbol{\rho}'') G(\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\rho}'') d\boldsymbol{\rho}'' - \frac{1}{h} \int j^{(e)}(\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\rho}'') G_0(\mathbf{r}'_e - \boldsymbol{\rho}'') d\boldsymbol{\rho}'' + \frac{1}{h} G_0(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_e) = 0. \quad (4.25)$$

Исключая из (4.24), (4.25), как обычно, интеграл с $j^{(e)}(\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\rho}'')$, получим

$$G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}'_e) = -(1-h) \int k(\mathbf{r}'_e, \boldsymbol{\rho}'') G(\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\rho}'') d\boldsymbol{\rho}'' + G_0(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_e). \quad (4.26)$$

Положив в (4.26) $\mathbf{r}'_e = \boldsymbol{\rho}'$, найдем уравнение для величины $G(\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\rho}')$. Решая полученное уравнение также как (4.18) найдем для $G(\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\rho}')$ выражение, отличающееся от (4.22) только заменой $\mathbf{r}_e$ на $\mathbf{r}_i$. Поэтому в общем случае

$$G(\mathbf{r}, \boldsymbol{\rho}') = -\left\{ \sum_{\nu} \frac{\varepsilon_{\nu}}{h+\varepsilon_{\nu}} \psi_{\nu}(\mathbf{r}) \Psi_{\nu}(\boldsymbol{\rho}') + \bar{\psi}(\mathbf{r}) \bar{\Psi} \right\}. \quad (4.27)$$

Подстановка (4.27) при $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i$ в формулу (4.26) дает

$$G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}'_e) = -\left\{ \sum_{\nu} \frac{\varepsilon_{\nu}}{h+\varepsilon_{\nu}} \psi_{\nu}^{(i)}(\mathbf{r}) \psi_{\nu}^{(e)}(\mathbf{r}') + \bar{\psi}^{(i)}(\mathbf{r}) \bar{\psi}^{(e)}(\mathbf{r}') \right\} \quad (4.28)$$

с $\bar{\psi}^{(i)}(\mathbf{r}) = \bar{\Psi}$. При выводе (4.28) использовано разложение (3.35) для $G_0(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}'_i)$. В силу симметрии функции Грина из (4.28) следует

$$G(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}'_i) = -\left\{ \sum_{\nu} \frac{\varepsilon_{\nu}}{h+\varepsilon_{\nu}} \psi_{\nu}^{(e)}(\mathbf{r}) \psi_{\nu}^{(i)}(\mathbf{r}') + \bar{\psi}^{(e)}(\mathbf{r}) \bar{\psi}^{(i)}(\mathbf{r}') \right\}. \quad (4.29)$$

Наконец, положив в (4.13), (4.14) $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i$, $\mathbf{r}' = \mathbf{r}'_i$ и проинтегрировав полученные равенства, как обычно, по V_e и v , получим

$$- \int k(\mathbf{r}'_i, \boldsymbol{\rho}'') G(\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\rho}'') d\boldsymbol{\rho}'' + \int j^{(e)}(\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\rho}'') G_0(\mathbf{r}'_i - \boldsymbol{\rho}'') d\boldsymbol{\rho}'' = 0, \quad (4.30)$$

$$G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}'_i) = \int k(\mathbf{r}'_i, \boldsymbol{\rho}'') G(\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\rho}'') d\boldsymbol{\rho}'' - \frac{1}{h} \int j^{(e)}(\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\rho}'') G_0(\mathbf{r}'_i - \boldsymbol{\rho}'') d\boldsymbol{\rho}'' + G_0(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i). \quad (4.31)$$

Исключая из (4.30) и (4.31) интеграл, содержащий $j^{(e)}(\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\rho}'')$, найдем

$$G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}'_i) = -\frac{1-h}{h} \int k(\mathbf{r}'_i, \boldsymbol{\rho}'') G(\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\rho}'') d\boldsymbol{\rho}'' + \frac{1}{h} G_0(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i). \quad (4.32)$$

Положив в (4.32) $\mathbf{r}'_i = \boldsymbol{\rho}'$, получим уравнение для величины $G(\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\rho}')$, решение которого дается формулой (4.27) при $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i$, так что из (4.32) следует

$$G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}'_i) = \frac{1}{h} G_0(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i) + \frac{1}{h} \sum_{\nu} \varepsilon_{\nu} \frac{1-h}{h+\varepsilon_{\nu}} \frac{\varepsilon_{\nu}}{1+\varepsilon_{\nu}} \psi_{\nu}^{(i)}(\mathbf{r}) \psi_{\nu}^{(i)}(\mathbf{r}') + \frac{1-h}{h} \bar{\psi}^{(i)}(\mathbf{r}) \bar{\psi}^{(i)}(\mathbf{r}'), \quad (4.33)$$

где

$$\bar{\psi}^{(i)}(\mathbf{r}) = \bar{\psi}^{(i)}(\mathbf{r}') = \bar{\Psi}.$$

При больших $\mathbf{r}_e$ из формул (4.23) и (4.29) находим

$$\mathbf{r}_e \rightarrow \infty: \quad G(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}'_e) \simeq G_0(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}'_e) \simeq -\frac{1}{4\pi r_e}; \quad (4.34)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_e \rightarrow \infty: \quad G(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}'_i) &\simeq -\bar{\psi}^{(e)}(\mathbf{r}) \bar{\psi}^{(i)}(\mathbf{r}') \simeq \\ &\simeq -\frac{\bar{q}}{r_e} \bar{\Psi} = -\frac{1}{4\pi r_e}. \end{aligned} \quad (4.35)$$

В (4.35) учтена асимптотика (2.27) для зарядовой функции $\bar{\psi}^{(e)}(\mathbf{r})$ и соотношение (2.31).

5. КРАЕВЫЕ ЗАДАЧИ

Ряд физических задач электростатики, гидродинамики идеальной жидкости и т.д. приводит к следующей математической проблеме: вне или внутри макроскопического тела заданной формы необходимо найти решение уравнения Лапласа, удовлетворяющее на поверхности S этого тела некоторому условию. Ниже будут рассматриваться две основные краевые (граничные) задачи: Дирихле, когда на границе тела задается значение самого потенциала, и Неймана, когда на поверхности S задается нормальная производная потенциала.

Для рассмотрения сформулированных задач исходим из равенства

$$\varphi(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') =$$

$$= \nabla_{\mathbf{r}'} \{ \varphi(\mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} \varphi(\mathbf{r}') \}, \quad (5.1)$$

справедливое внутри и вне тела, если потенциал $\varphi(\mathbf{r})$ удовлетворяет уравнению Лапласа. Для вывода уравнений, необходимых для решения внешних задач, проинтегрируем (5.1) по объему V_e вне тела. При $\mathbf{r} = \mathbf{r}_e$ и $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i$ получаем соответственно

$$\begin{aligned} \varphi^{(e)}(\mathbf{r}) &= - \int k(\mathbf{r}_e, \boldsymbol{\rho}') \varphi^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}' + \\ &+ \int G_0(\mathbf{r}_e - \boldsymbol{\rho}') \chi^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}', \end{aligned} \quad (5.2)$$

$$\begin{aligned} &\int k(\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\rho}') \varphi^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}' = \\ &= \int G_0(\mathbf{r}_i - \boldsymbol{\rho}') \chi^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}'. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Здесь величина $k(\mathbf{r}, \boldsymbol{\rho}')$ определена в (3.5), а нормальная производная $\chi^{(e)}(\boldsymbol{\rho})$ в (2.6).

5.1. Внешняя задача Дирихле

В этой задаче на поверхности тела задается сам потенциал $\varphi^{(e)}(\boldsymbol{\rho})$. Следует поэтому, используя соотношение (5.3), выразить величину $\chi^{(e)}(\boldsymbol{\rho})$ через значение потенциала $\varphi^{(e)}(\boldsymbol{\rho})$ на поверхности S . Величину $\chi^{(e)}(\boldsymbol{\rho})$ ищем в виде

$$\chi^{(e)}(\boldsymbol{\rho}) = \sum_{\nu} A_{\nu D} \Phi_{\nu}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}) + \bar{A}_D \bar{\Phi}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}). \quad (5.4)$$

Подстановка (5.4) в уравнение (5.3) с учетом (3.21) и (3.24) дает

$$\sum_{\nu} A_{\nu D} \frac{\varepsilon_{\nu}}{1+\varepsilon_{\nu}} \psi_{\nu}^{(i)}(\mathbf{r}) + \bar{A}_D \bar{\Psi} =$$

$$= \int k(\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\rho}') \varphi^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}'. \quad (5.5) \quad \text{где}$$

Положим здесь $\mathbf{r}_i = \boldsymbol{\rho}$ и заменим индекс ν на μ :

$$\sum_{\mu} A_{\mu D} \frac{\varepsilon_{\mu}}{1 + \varepsilon_{\mu}} \Psi_{\mu}(\boldsymbol{\rho}) + \bar{A}_D \bar{\Psi} = \int K^{(i)}(\boldsymbol{\rho}, \boldsymbol{\rho}') \varphi^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}'. \quad (5.6)$$

Величина $K^{(i)}(\boldsymbol{\rho}, \boldsymbol{\rho}')$ определена в (3.18). Умножим соотношение (5.6) последовательно на $\Phi_{\nu}^{(e)}(\boldsymbol{\rho})$ и на $\bar{\Phi}^{(e)}(\boldsymbol{\rho})$, а затем проинтегрируем полученные равенства по всей площади поверхности тела. Используя выражение (3.39) найдем

$$\int K^{(i)}(\boldsymbol{\rho}, \boldsymbol{\rho}') \Phi_{\nu}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}) d\boldsymbol{\rho} = \frac{\varepsilon_{\nu}}{1 + \varepsilon_{\nu}} \Phi_{\nu}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}'), \quad (5.7.1)$$

$$\int K^{(i)}(\boldsymbol{\rho}, \boldsymbol{\rho}') \bar{\Phi}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}) d\boldsymbol{\rho} = \bar{\Phi}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}'), \quad (5.7.2)$$

так что

$$A_{\nu D} = - \int \Phi_{\nu}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') \varphi^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}', \quad (5.8.1)$$

$$\bar{A}_D = - \int \bar{\Phi}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') \varphi^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}'. \quad (5.8.2)$$

Здесь и далее применяются соотношения ортонормированности (2.24), (2.31), (2.35), (2.38). В результате получим

$$\begin{aligned} \chi^{(e)}(\boldsymbol{\rho}) = & - \int \left\{ \sum_{\nu} \Phi_{\nu}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}) \Phi_{\nu}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') + \bar{\Phi}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}) \bar{\Phi}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') \right\} \times \\ & \times \varphi^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}'. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Подстановка этого выражения в равенство (5.2) дает

$$\begin{aligned} \varphi^{(e)}(\mathbf{r}) = & - \int \left\{ k(\mathbf{r}_e, \boldsymbol{\rho}') + \sum_{\nu} \frac{\varepsilon_{\nu}}{1 + \varepsilon_{\nu}} \times \right. \\ & \times \psi_{\nu}^{(e)}(\mathbf{r}) \Phi_{\nu}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') + \bar{\psi}^{(e)}(\mathbf{r}) \bar{\Phi}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') \left. \right\} \times \\ & \times \varphi^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}'. \end{aligned} \quad (5.10)$$

При выводе этого выражения использовались равенства (3.20) и (3.23). Из соотношения (5.10) с учетом выражения (3.36) для величины $k(\mathbf{r}_e, \boldsymbol{\rho}')$, получим решение внешней задачи Дирихле в следующем виде

$$\varphi_D^{(e)}(\mathbf{r}) = \int F_D^{(e)}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\rho}') \varphi^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}', \quad (5.11)$$

$$F_D^{(e)}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\rho}') =$$

$$= - \left\{ \sum_{\nu} \psi_{\nu}^{(e)}(\mathbf{r}) \Phi_{\nu}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') + \bar{\psi}^{(e)}(\mathbf{r}) \bar{\Phi}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') \right\}. \quad (5.12)$$

Потенциал $\varphi_D^{(e)}(\mathbf{r})$ вне тела очевидным образом удовлетворяет уравнению Лапласа. На поверхности тела ($\mathbf{r}_e = \boldsymbol{\rho}$) в силу соотношения полноты (2.41) имеем

$$F_D^{(e)}(\boldsymbol{\rho}, \boldsymbol{\rho}') = \delta(\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}'),$$

так что равенство (5.11) превращается в тождество

$$\varphi_D^{(e)}(\boldsymbol{\rho}) = \varphi^{(e)}(\boldsymbol{\rho}).$$

5.2. Внешняя задача Неймана

В этом случае на границе тела S задается нормальная производная потенциала $\chi^{(e)}(\boldsymbol{\rho})$. Следует поэтому, используя уравнение (5.3), выразить поверхностный потенциал $\varphi^{(e)}(\boldsymbol{\rho})$ через величину $\chi^{(e)}(\boldsymbol{\rho})$. Ищем $\varphi^{(e)}(\boldsymbol{\rho})$ в виде

$$\varphi^{(e)}(\boldsymbol{\rho}) = \sum_{\nu} A_{\nu N} \Psi_{\nu}(\boldsymbol{\rho}) + \bar{A}_N \bar{\Psi}(\boldsymbol{\rho}). \quad (5.13)$$

Подстановка (5.13) в уравнение (5.3) с учетом (3.15) и (3.8) дает

$$\begin{aligned} \sum_{\nu} A_{\nu N} \frac{\varepsilon_{\nu}}{1 + \varepsilon_{\nu}} \psi_{\nu}^{(i)}(\mathbf{r}) + \bar{A}_N \bar{\Psi} = & \int G_0(\mathbf{r}_i - \boldsymbol{\rho}') \chi^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}'. \end{aligned} \quad (5.14)$$

Положим здесь $\mathbf{r}_i = \boldsymbol{\rho}$ и заменим индекс ν на μ . Преобразованное таким образом равенство (5.14), умножим на $\Phi_{\nu}^{(e)}(\boldsymbol{\rho})$, а затем на $\bar{\Phi}^{(e)}(\boldsymbol{\rho})$. Проинтегрировав полученные соотношения по всей площади поверхности тела, найдем коэффициенты разложения (5.13):

$$A_{\nu N} = - \int \Psi_{\nu}(\boldsymbol{\rho}') \chi^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}', \quad (5.15.1)$$

$$\bar{A}_N = - \int \bar{\Psi}(\boldsymbol{\rho}') \chi^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}'. \quad (5.15.2)$$

Поэтому для $\varphi^{(e)}(\boldsymbol{\rho})$ из (5.13) получим

$$\begin{aligned} \varphi^{(e)}(\boldsymbol{\rho}) = & - \int \left\{ \sum_{\nu} \Psi_{\nu}(\boldsymbol{\rho}) \Psi_{\nu}(\boldsymbol{\rho}') + \bar{\Psi}(\boldsymbol{\rho}) \bar{\Psi}(\boldsymbol{\rho}') \right\} \chi^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}'. \end{aligned} \quad (5.16)$$

Здесь

$$\bar{\Psi}(\boldsymbol{\rho}) = \bar{\Psi}(\boldsymbol{\rho}') = \bar{\Psi}.$$

Подстановка $\varphi^{(e)}(\boldsymbol{\rho})$ из (5.16) в (5.2) дает

$$\begin{aligned} \varphi^{(e)}(\mathbf{r}) = & \\ = - \int \left\{ \sum_{\nu} \frac{1}{1 + \varepsilon_{\nu}} \psi_{\nu}^{(e)}(\mathbf{r}) \Psi_{\nu}(\boldsymbol{\rho}') - G_0(\mathbf{r}_e - \boldsymbol{\rho}') \right\} \times & \\ \times \chi^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}'. & \quad (5.17) \end{aligned}$$

При выводе (5.17) учтены соотношения (3.14) и (3.7). Используя в (5.17) явное выражение (3.31) для $G_0(\mathbf{r}_e - \boldsymbol{\rho}')$ получим решение внешней задачи Неймана в следующем виде

$$\varphi_N^{(e)}(\mathbf{r}) = \int F_N^{(e)}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\rho}') \chi^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}', \quad (5.18)$$

где

$$F_N^{(e)}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\rho}') = - \left\{ \sum_{\nu} \psi_{\nu}^{(e)}(\mathbf{r}) \Psi_{\nu}(\boldsymbol{\rho}') + \bar{\psi}^{(e)}(\mathbf{r}) \bar{\Psi}(\boldsymbol{\rho}') \right\}. \quad (5.19)$$

Потенциал $\varphi_N^{(e)}(\mathbf{r})$ вне тела удовлетворяет уравнению Лапласа. Вычислив нормальную производную $\chi_N^{(e)}(\boldsymbol{\rho})$ потенциала (5.18), (5.19), убедимся, что она совпадает с $\chi^{(e)}(\boldsymbol{\rho})$.

Целью внутренних краевых (граничных) задач является отыскание решения уравнения Лапласа внутри некоторой полости, на поверхности которой задано значение самого потенциала $\varphi^{(i)}(\boldsymbol{\rho})$, либо его нормальной производной $\chi^{(i)}(\boldsymbol{\rho})$. Для вывода уравнений, необходимых для решения внутренних задач, проинтегрируем соотношение (5.1) по объему v . В результате при $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i$ и $\mathbf{r} = \mathbf{r}_e$ получим соответственно

$$\begin{aligned} \varphi^{(i)}(\mathbf{r}) = \int k(\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\rho}') \varphi^{(i)}(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}' - & \\ - \int G_0(\mathbf{r}_i - \boldsymbol{\rho}') \chi^{(i)}(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}', & \quad (5.20) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \int k(\mathbf{r}_e, \boldsymbol{\rho}') \varphi^{(i)}(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}' = & \\ = \int G_0(\mathbf{r}_e - \boldsymbol{\rho}') \chi^{(i)}(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}'. & \quad (5.21) \end{aligned}$$

5.3. Внутренняя задача Дирихле

В этом случае задается само значение потенциала $\varphi^{(i)}(\boldsymbol{\rho})$ на поверхности S полости. Следует поэтому, решая уравнение (5.21), выразить нормальную производную $\chi^{(i)}(\boldsymbol{\rho})$ через поверхностный потенциал $\varphi^{(i)}(\boldsymbol{\rho})$. Величину $\chi^{(i)}(\boldsymbol{\rho})$ ищем в виде

$$\chi^{(i)}(\boldsymbol{\rho}) = \sum_{\nu} B_{\nu D} \Phi_{\nu}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}) + \bar{B}_D \bar{\Phi}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}). \quad (5.22)$$

Подстановка (5.22) в (5.21) с учетом (3.20) и (3.23) дает

$$\begin{aligned} \sum_{\nu} B_{\nu D} \frac{\varepsilon_{\nu}}{1 + \varepsilon_{\nu}} \psi_{\nu}^{(e)}(\mathbf{r}) + \bar{B}_D \bar{\psi}^{(e)}(\mathbf{r}) = & \\ = \int k(\mathbf{r}_e, \boldsymbol{\rho}') \varphi^{(i)}(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}'. & \quad (5.23) \end{aligned}$$

Положим здесь $\mathbf{r}_e = \boldsymbol{\rho}$ и заменим индекс ν на μ , так что (5.23) примет вид

$$\begin{aligned} \sum_{\mu} B_{\mu D} \frac{\varepsilon_{\mu}}{1 + \varepsilon_{\mu}} \Psi_{\mu}(\boldsymbol{\rho}) + \bar{B}_D \bar{\Psi} = & \\ = \int K^{(e)}(\boldsymbol{\rho}, \boldsymbol{\rho}') \varphi^{(i)}(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}'. & \quad (5.24) \end{aligned}$$

Умножим (5.24) на $\Phi_{\nu}^{(e)}(\boldsymbol{\rho})$ и проинтегрируем по всей площади поверхности S . Затем умножим (5.24) на $\bar{\Phi}^{(e)}(\boldsymbol{\rho})$ и также проинтегрируем по площади S . Так как, в согласии с (3.38),

$$\int K^{(e)}(\boldsymbol{\rho}, \boldsymbol{\rho}') \Phi_{\nu}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}) d\boldsymbol{\rho} = \frac{1}{1 + \varepsilon_{\nu}} \Phi_{\nu}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}'), \quad (5.25.1)$$

$$\int K^{(e)}(\boldsymbol{\rho}, \boldsymbol{\rho}') \bar{\Phi}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}) d\boldsymbol{\rho} = 0, \quad (5.25.2)$$

то

$$B_{\nu D} = \frac{1}{\varepsilon_{\nu}} \int \Phi_{\nu}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') \varphi^{(i)}(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}', \quad \bar{B}_D = 0. \quad (5.26)$$

Поэтому из (5.22) и (5.26) следует

$$\chi^{(i)}(\boldsymbol{\rho}) = \sum_{\nu} \frac{1}{\varepsilon_{\nu}} \Phi_{\nu}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}) \int \Phi_{\nu}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') \varphi^{(i)}(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}'. \quad (5.27)$$

Подстановка $\chi^{(i)}(\boldsymbol{\rho})$ из (5.27) в (5.20) дает

$$\begin{aligned} \varphi^{(i)}(\mathbf{r}) = & \\ = \int \left\{ k(\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\rho}') - \sum_{\nu} \frac{1}{1 + \varepsilon_{\nu}} \psi_{\nu}^{(i)}(\mathbf{r}) \Phi_{\nu}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') \right\} \times & \\ \times \varphi^{(i)}(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}'. & \quad (5.28) \end{aligned}$$

Наконец, используя выражение (3.37) для $k(\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\rho}')$, получим решение внутренней задачи Дирихле в следующем виде

$$\varphi_D^{(i)}(\mathbf{r}) = \int F_D^{(i)}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\rho}') \varphi^{(i)}(\boldsymbol{\rho}') d\boldsymbol{\rho}', \quad (5.29)$$

где

$$F_D^{(i)}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\rho}') = - \left\{ \sum_{\nu} \psi_{\nu}^{(i)}(\mathbf{r}) \Phi_{\nu}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') + \bar{\psi}^{(i)}(\mathbf{r}) \bar{\Phi}^{(e)}(\boldsymbol{\rho}') \right\}. \quad (5.30)$$

Потенциал $\varphi_D^{(i)}(\mathbf{r})$ удовлетворяет уравнению Лапласа внутри полости, а на ее поверхности выполняется граничное условие

$$\varphi_D^{(i)}(\boldsymbol{\rho}) = \varphi^{(i)}(\boldsymbol{\rho}).$$

5.4. Внутренняя задача Неймана

В этой задаче на поверхности полости задается нормальная производная потенциала $\chi^{(i)}(\rho)$. Следует поэтому при решении уравнения (5.21) выразить поверхностный потенциал $\varphi^{(i)}(\rho)$ через величину $\chi^{(i)}(\rho)$.

Потенциал $\varphi^{(i)}(\rho)$ ищем в виде разложения

$$\varphi^{(i)}(\rho) = \sum_{\nu} B_{\nu N} \Psi_{\nu}(\rho) + \bar{B}_N \bar{\Psi}. \quad (5.31)$$

Подстановка (5.31) в (5.21) с учетом (3.14) приводит к соотношению

$$-\sum_{\nu} B_{\nu N} \frac{1}{1 + \varepsilon_{\nu}} \psi_{\nu}^{(e)}(\mathbf{r}) = \int G_0(\mathbf{r}_e - \rho') \chi^{(i)}(\rho') d\rho'. \quad (5.32)$$

В силу соотношения (3.7) коэффициент $\bar{B}_N$ в это выражение не входит. Положим в (5.32) $\mathbf{r}_e = \rho$, заменим индекс ν на μ , умножим на $\Phi_{\nu}^{(e)}(\rho)$ и проинтегрируем по всей площади поверхности S полости. Найдя таким образом коэффициент $B_{\nu N}$, для поверхностного потенциала $\varphi^{(i)}(\rho)$ из (5.31) получим

$$\varphi^{(i)}(\rho) = \sum_{\nu} \varepsilon_{\nu} \Psi_{\nu}(\rho) \int \Psi_{\nu}(\rho') \chi^{(i)}(\rho') d\rho'. \quad (5.33)$$

Подстановка $\varphi^{(i)}(\rho)$ из (5.33) в соотношение (5.20) дает

$$\begin{aligned} \varphi^{(i)}(\mathbf{r}) = & \int \left\{ \sum_{\nu} \frac{\varepsilon_{\nu}^2}{1 + \varepsilon_{\nu}} \psi_{\nu}^{(i)}(\mathbf{r}) \Psi_{\nu}(\rho') - G_0(\mathbf{r}_i - \rho') \right\} \times \\ & \times \chi^{(i)}(\rho') d\rho'. \end{aligned} \quad (5.34)$$

Используя выражение (3.32) для $G_0(\mathbf{r}_i - \rho')$, получим решение внутренней задачи Неймана в виде

$$\varphi_N^{(i)}(\mathbf{r}) = \int F_N^{(i)}(\mathbf{r}, \rho') \chi^{(i)}(\rho') d\rho', \quad (5.35)$$

где

$$F_N^{(i)}(\mathbf{r}, \rho') = \sum_{\nu} \varepsilon_{\nu} \psi_{\nu}^{(i)}(\mathbf{r}) \Psi_{\nu}(\rho') + \bar{\psi}^{(i)}(\mathbf{r}) \bar{\Psi}(\rho'). \quad (5.36)$$

Заметим, что интегрирование уравнения Лапласа для потенциала по объему v полости дает

$$\int_v \nabla^2 \varphi^{(i)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \chi^{(i)}(\rho) d\rho = 0. \quad (5.37)$$

Так как $\bar{\Psi}(\rho') = \bar{\Psi} = \text{const}$, то в силу (5.37) имеем

$$\int \bar{\Psi}(\rho') \chi^{(i)}(\rho') d\rho' = \bar{\Psi} \int \chi^{(i)}(\rho') d\rho' = 0. \quad (5.38)$$

Поэтому произведение $\bar{\psi}^{(i)}(\mathbf{r}) \bar{\Psi}(\rho')$ в (5.36) следует опустить.

Так что для потенциала $\varphi_N^{(i)}(\mathbf{r})$ получаем окончательно

$$\varphi_N^{(i)}(\mathbf{r}) = \int \left\{ \sum_{\nu} \varepsilon_{\nu} \psi_{\nu}^{(i)}(\mathbf{r}) \Psi_{\nu}(\rho') \right\} \chi^{(i)}(\rho') d\rho'. \quad (5.39)$$

Потенциал $\varphi_N^{(i)}(\mathbf{r})$ внутри полости удовлетворяет уравнению Лапласа. Для нормальной производной потенциала $\chi_N^{(i)}(\rho)$ из (5.39) находим

$$\chi_N^{(i)}(\rho) = - \int \left\{ \sum_{\nu} \Phi_{\nu}^{(e)}(\rho) \Psi_{\nu}(\rho') \right\} \chi^{(i)}(\rho') d\rho', \quad (5.40)$$

где учтено соотношение (2.10). Добавив и вычтя в фигурных скобках $\bar{\Phi}^{(e)}(\rho) \bar{\Psi}(\rho')$, приведем (5.40) к виду

$$\begin{aligned} \chi_N^{(i)}(\rho) = & - \int \left\{ \sum_{\nu} \Phi_{\nu}^{(e)}(\rho) \Psi_{\nu}(\rho') + \bar{\Phi}^{(e)}(\rho) \bar{\Psi}(\rho') \right\} \chi^{(i)}(\rho') d\rho' + \\ & + \bar{\Phi}^{(e)}(\rho) \int \bar{\Psi}(\rho') \chi^{(i)}(\rho') d\rho'. \end{aligned} \quad (5.41)$$

Здесь интеграл во втором слагаемом согласно (5.38) равен нулю. Поэтому в силу соотношения полноты (2.41) из (5.41) следует

$$\chi_N^{(i)}(\rho) = \chi^{(i)}(\rho),$$

так что граничные условия задачи выполняются.

6. ТЕНЗОР ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ

Рассмотрим следующую электростатическую задачу. В среде с диэлектрической проницаемостью $\epsilon^{(e)}$ находится макроскопическое тело с диэлектрической проницаемостью $\epsilon^{(i)}$. На эту систему наложено однородное электрическое поле напряженностью $\mathbf{E}_0$. В этом случае внешний (вне тела) потенциал $\varphi^{(e)}(\mathbf{r})$, подчиняющийся уравнению Лапласа, может быть представлен в виде

$$\varphi^{(e)}(\mathbf{r}) = -\mathbf{r} \mathbf{E}_0 + \delta\varphi^{(e)}(\mathbf{r}), \quad (6.1)$$

где величина $\delta\varphi^{(e)}(\mathbf{r})$ также подчиняется уравнению Лапласа. На больших расстояниях от тела «усеченный» потенциал $\delta\varphi^{(e)}(\mathbf{r})$ имеет следующую асимптотику

$$r \rightarrow \infty: \quad \delta\varphi^{(e)}(\mathbf{r}) \simeq \frac{\mathbf{p} \mathbf{r}}{r^3} + \dots, \quad (6.2)$$

где

$$\mathbf{p} = \hat{\Lambda} \mathbf{E}_0 \quad (6.3)$$

— дипольный момент тела, $\hat{\Lambda}$ — тензор поляризуемости. Требуется, решив эту задачу, найти выражение для тензора поляризуемости $\hat{\Lambda}$ в случае тела произвольной формы.

Сформулированную задачу решаем с помощью метода собственных функций. Оказывается, что в этой задаче зарядовое состояние вклада не дает. Поэтому зарядовую функцию с самого начала будем опускать. Для отыскания потенциала $\varphi^{(i)}(\mathbf{r})$ внутри тела воспользуемся результатами решения внутренней задачи Дирихле, согласно которому задание поверхностного потенциала $\varphi^{(i)}(\rho)$ позволяет определить его нормальную производную $\chi^{(i)}(\rho)$ по соотношению (5.27), а саму функцию $\varphi^{(i)}(\mathbf{r})$ — по формулам (5.29), (5.30). Поэтому, положив

$$\varphi^{(i)}(\rho) = \sum_{\nu} B_{\nu} \Psi_{\nu}(\rho), \quad (6.4)$$

найдем

$$\begin{aligned} \chi^{(i)}(\rho) &= \sum_{\nu} \frac{1}{\varepsilon_{\nu}} \Phi_{\nu}^{(e)}(\rho) \int \Phi_{\nu}^{(e)}(\rho') \varphi^{(i)}(\rho') d\rho' = \\ &= - \sum_{\nu} \frac{1}{\varepsilon_{\nu}} B_{\nu} \Phi_{\nu}^{(e)}(\rho); \end{aligned} \quad (6.5)$$

$$\begin{aligned} \varphi^{(i)}(\mathbf{r}) &= - \sum_{\nu} \psi_{\nu}^{(i)}(\mathbf{r}) \int \Phi_{\nu}^{(e)}(\rho') \varphi^{(i)}(\rho') d\rho' = \\ &= \sum_{\nu} B_{\nu} \psi_{\nu}^{(i)}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (6.6)$$

Для полного потенциала $\varphi^{(e)}(\mathbf{r})$ вне тела результаты решения внешней задачи Дирихле непригодны из-за расходимости при $r \rightarrow \infty$ члена $-\mathbf{r}\mathbf{E}_0$. В то же время их можно применить для усеченного потенциала $\delta\varphi^{(e)}(\mathbf{r})$. Если задать поверхностный потенциал $\delta\varphi^{(e)}(\rho)$, то его нормальную производную $\delta\chi^{(e)}(\rho)$ можно определить по равенству (5.9), а саму функцию $\delta\varphi^{(e)}(\mathbf{r})$ — по формулам (5.11), (5.12). Положив поэтому

$$\delta\varphi^{(e)}(\rho) = \sum_{\nu} A_{\nu} \Psi_{\nu}(\rho), \quad (6.7)$$

найдем

$$\begin{aligned} \delta\chi^{(e)}(\rho) &= - \sum_{\nu} \Phi_{\nu}^{(e)}(\rho) \int \Phi_{\nu}^{(e)}(\rho') \delta\varphi^{(e)}(\rho') d\rho' = \\ &= \sum_{\nu} A_{\nu} \Phi_{\nu}^{(e)}(\rho); \end{aligned} \quad (6.8)$$

$$\begin{aligned} \delta\varphi^{(e)}(\mathbf{r}) &= - \sum_{\nu} \psi_{\nu}^{(e)}(\mathbf{r}) \int \Phi_{\nu}^{(e)}(\rho') \delta\varphi^{(e)}(\rho') d\rho' = \\ &= \sum_{\nu} A_{\nu} \psi_{\nu}^{(e)}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (6.9)$$

Полный потенциал $\varphi^{(e)}(\mathbf{r})$ дается формулой (6.1) с $\delta\varphi^{(e)}(\mathbf{r})$ из (6.9), а для его нормальной производной имеем

$$\chi^{(e)}(\rho) = -\mathbf{n}\mathbf{E}_0 + \delta\chi^{(e)}(\rho), \quad (6.10)$$

где $\mathbf{n}$ — орт внешней нормали и $\delta\chi^{(e)}(\rho)$ определено в (6.8).

Для потенциалов $\varphi^{(e)}(\mathbf{r})$ и $\varphi^{(i)}(\mathbf{r})$ должны выполняться граничные условия (2.6), так что

$$-\rho\mathbf{E}_0 + \sum_{\nu} A_{\nu} \Psi_{\nu}(\rho) = \sum_{\nu} B_{\nu} \Psi_{\nu}(\rho), \quad (6.11)$$

$$-\mathbf{n}\mathbf{E}_0 + \sum_{\nu} A_{\nu} \Phi_{\nu}^{(e)}(\rho) = -h \sum_{\nu} \frac{1}{\varepsilon_{\nu}} B_{\nu} \Phi_{\nu}^{(e)}(\rho), \quad (6.12)$$

где

$$h = \frac{\epsilon^{(i)}}{\epsilon^{(e)}}.$$

Заменим в (6.11), (6.12) индекс ν на μ , умножим (6.11) на $\Phi_{\nu}^{(e)}(\rho)$, а (6.12) — на $\Psi_{\nu}(\rho)$. Проинтегрировав полученные равенства по всей площади поверхности тела, найдем

$$\mathbf{E}_0 \int \rho \Phi_{\nu}^{(e)}(\rho) d\rho + A_{\nu} = B_{\nu}, \quad (6.13)$$

$$\mathbf{E}_0 \int \mathbf{n} \Psi_{\nu}(\rho) d\rho + A_{\nu} = -\frac{h}{\varepsilon_{\nu}} B_{\nu}. \quad (6.14)$$

Заметим, что

$$\begin{aligned} \int \rho \Phi_{\nu}^{(i)}(\rho) d\rho &= \int \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} \left\{ \mathbf{r} \frac{\partial \psi_{\nu}^{(i)}(\mathbf{r})}{\partial x_{\alpha}} \right\} d\mathbf{r} = \\ &= \int \nabla \psi_{\nu}^{(i)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \mathbf{n} \Psi_{\nu}(\rho) d\rho, \end{aligned} \quad (6.15)$$

так что

$$\int \mathbf{n} \Psi_{\nu}(\rho) d\rho = -\frac{1}{\varepsilon_{\nu}} \int \rho \Phi_{\nu}^{(e)}(\rho) d\rho. \quad (6.16)$$

Поэтому равенство (6.14) принимает вид

$$-\mathbf{E}_0 \int \rho \Phi_{\nu}^{(e)}(\rho) d\rho + \varepsilon_{\nu} A_{\nu} = -h B_{\nu}. \quad (6.17)$$

Из (6.13) и (6.17) находим

$$A_{\nu} = \frac{1-h}{h+\varepsilon_{\nu}} \mathbf{E}_0 \int \rho \Phi_{\nu}^{(e)}(\rho) d\rho, \quad (6.18)$$

где, согласно (3.29), (3.30),

$$\int \rho \Phi_{\nu}^{(e)}(\rho) d\rho = -4\pi \mathbf{d}_{\nu} \frac{\varepsilon_{\nu}}{1+\varepsilon_{\nu}}. \quad (6.19)$$

На больших расстояниях от тела выражение (6.9) с учетом асимптотики (3.28) принимает вид (6.2), где

$$\mathbf{p} = \sum_{\nu} A_{\nu} \mathbf{d}_{\nu}. \quad (6.20)$$

Подставив коэффициент A_{ν} из (6.18), (6.19) в формулу (6.20) и сравнив с (6.3) получаем выражение для тензора поляризуемости

$$\Lambda_{\alpha\beta} = -4\pi(1-h) \sum_{\nu} \gamma_{\nu} \frac{d_{\nu\alpha} d_{\nu\beta}}{h + \varepsilon_{\nu}}, \quad (6.21)$$

где

$$\gamma_{\nu} = \frac{\varepsilon_{\nu}}{1 + \varepsilon_{\nu}}.$$

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выше метод собственных функций изложен в рамках макроскопической электростатики. В то же время собственные функции и собственные значения определяются геометрией рассматриваемой задачи, а не ее физическим содержанием. Поэтому этот метод может применяться во всех тех случаях, когда исходная проблема сводится к решению уравнения Лапласа. Такие задачи возникают, как известно, в гидродинамике идеальной жидкости [12], аэродинамике [13], в стационарных теориях теплопроводности, диффузии, проводимости и т. д. Так, в работах [10, 11, 14] обсуждаемый метод использовался при рассмотрении проводимости двумерной модели Рэлея — тонкой пленки с периодическим распределением включений круговой формы. Применение метода дало возможность найти точное выражение для эффективной проводимости модели в наиболее трудной для изучения области — окрестности точки фазового перехода металл–диэлектрик.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва (1992).
2. Ф. М. Морс, Г. Фешбах, *Методы теоретической физики*, т. II, ИИЛ, Москва (1960).
3. В. Смайт, *Электростатика и электродинамика*, ИИЛ, Москва (1954).
4. В. В. Батыгин, И. Н. Топтыгин, *Сборник задач по электродинамике*, Наука, Москва (1970).
5. Н. С. Кошляков, Э. Б. Глинер, М. М. Смирнов, *Основные дифференциальные уравнения математической физики*, Физматгиз, Москва (1962).
6. *Линейные уравнения математической физики*, (СМБ), Наука, Москва (1964).
7. Г. А. Гринберг, *Избранные вопросы математической теории электрических и магнитных явлений*, Изд. АН СССР, Москва–Ленинград (1948).
8. Б. Я. Балагуров, ЖЭТФ **94**, 95 (1988).
9. Б. Я. Балагуров, *Метод собственных функций в макроскопической электростатике*, URSS, Москва (2016).
10. Б. Я. Балагуров, ЖЭТФ **157**, 669 (2020).
11. Б. Я. Балагуров, ЖЭТФ **159**, 553 (2021).
12. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Гидродинамика*, Наука, Москва (1988).
13. Л. Г. Лойцянский, *Механика жидкости и газа*, Наука, Москва (1988).
14. Б. Я. Балагуров, ЖЭТФ **161**, 358 (2022).

СИЛЬНО НЕЛИНЕЙНЫЙ ЭФФЕКТ ХОЛЛА В МАКРОСКОПИЧЕСКИ НЕОДНОРОДНОЙ ДВУМЕРНОЙ СИСТЕМЕ

А. В. Шуплецов^{a}, М. С. Нунупаров^b, К. Е. Приходько^{c,d}, А. Ю. Кунцевич^a*

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

^b Лаборатория квантомоделей
125493, Москва, Россия

^c Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия

^d Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
115409, Москва, Россия

Поступила в редакцию 21 ноября 2023 г.,
после переработки 21 ноября 2023 г.
Принята к публикации 23 ноября 2023 г.

Экспериментально исследуются низкотемпературные проводящие свойства пространственно-модулированного двумерного газа в структуре металл–оксид–полупроводник (кремний) с двумя затворами, независимо управляющими концентрацией в двумерном газе и периодическом массиве круглых островков. Показано, что исследуемая система представляет собой перестраиваемый двумерный метаматериал с диффузным транспортом и макроскопической модуляцией. Выявлено несколько эффектов в зависимостях коэффициента Холла данного метаматериала от магнитного поля и напряжений на затворах, а также в осцилляциях Шубникова–де Гааза. В умеренных магнитных полях порядка 1 Тл концентрация носителей, полученная из эффекта Холла, демонстрирует, казалось бы, нелогичное немонотонное поведение в зависимости от напряжения на затворе. Это поведение, однако, может быть качественно описано с помощью теории среднего поля для эффективной среды. В малых магнитных полях возникает сильнейшая неожиданная нелинейность магнитолевой зависимости эффекта Холла, зависящая от температуры и напряжений на затворах, которая не может быть описана теорией эффективной среды в методе среднего поля. Мы считаем, что этот эффект может быть связан с явлением слабой локализации и вызван перераспределением тока в неоднородной среде. В квантованном магнитном поле наблюдается необычное расщепление минимума удельного сопротивления Шубникова–де Гааза. Приведенные результаты должны стимулировать дальнейшие исследования перестраиваемых модулированных двумерных систем.

DOI: 10.31857/S0044451024040114

1. ВВЕДЕНИЕ

Пространственно-модулированные двумерные метаматериалы интересны как с точки зрения наблюдения новых физических явлений, так и с точки зрения приложений. Начиная с 1990-х годов прово-

дились обширные экспериментальные исследования проводящих свойств двумерных (2D) систем с предварительно созданными вырезами (антиточками), охватывающие такие аспекты, как баллистический транспорт [1–3], нарушения симметрии [4], переходы локализация–делокализация [5–9], мезоскопические эффекты [10–12]. Помимо массива пустот, в двумерном газе можно сформировать периодическую двумерную структуру из двух типов областей с различными свойствами: например, сверхпроводящие островки, окруженные двумер-

* E-mail: husderbec@mail.ru

ной системой [13], или поверхность трехмерного топологического изолятора с небольшой модуляцией беспорядка [14]. С развитием технологии двумерных материалов появилась возможность создания двумерных сверхрешеток с муаровской модуляцией, где естественным образом формируется идеальная модуляция свойств на нанометровом масштабе [15–17].

Принято считать, что периодичность модуляции имеет значение только в том случае, если период сверхрешетки меньше масштабов длин рассеяния. Лишь в нескольких экспериментах исследовались транспортные свойства систем, в которых длины рассеяния меньше периода модуляции [6, 18].

В нашей статье мы исследуем низкотемпературные проводящие свойства и, в частности, эффект Холла, в неупорядоченной, но еще не изолирующей двумерной системе, макроскопически модулированной квадратной решеткой круглых островков. Мы показываем, что низкотемпературный магнитотранспорт в такой системе довольно необычен и демонстрирует новые эффекты.

Для однородной (не модулированной) системы эффект Холла не должен зависеть от геометрии образца в рамках классической теории транспорта. Это означает, что пустоты внутри двумерной системы не должны изменять холловское напряжение при фиксированном полном токе через образец. С экспериментальной точки зрения эффект Холла в двумерных системах с пустотами был изучен в различных режимах в работах [18–20]. Во всех случаях были обнаружены отклонения от классического поведения. Зависимость от поля возникала либо из-за квантовых эффектов, либо из-за появления дополнительных масштабов длины.

Если вместо пустот окажется двумерный газ, то очевидно, что транспортные свойства еще обогатятся. Наивно можно считать, что величина эффекта Холла двухкомпонентной модулированной системы должна находиться между величинами эффектов Холла подсистем (двумерного газа в однородной матрице и двумерного газа в материале островков). Это представление соответствует теоретическим предсказаниям [21–25]. Резкой зависимости коэффициента Холла от магнитного поля не ожидается.

Чтобы проверить роль макроскопической модуляции, мы взяли наиболее исследованную на сегодняшний день 2D-систему: кремниевую структуру металл–оксид–полупроводник (МОП) с электронным 2D-газом в инверсионном канале. Две подсистемы — массив островков и остальной 2D-

газ — независимо управляются пространственно-разделенными электродами затвора. Эта система чем-то похожа на гранулированные материалы, активно изучавшиеся в 1960–1970 годы [26]. Тем не менее, данный массив островков имеет ряд отличий от гранулированных систем: система полностью двумерная и обладает возможностью подстройки как островков, так и окружающего газа; система периодичная, т. е. отсутствует фактор случайности в расположении островков; отсутствуют резкие границы между окружающим газом и островками из-за электростатической природы затвора.

Мы показываем, что в фиксированном магнитном поле порядка 1 Тл при гелиевых температурах эффект Холла массива таких островков может быть хорошо описан в рамках теории эффективной среды для двухкомпонентной системы. В меньшем магнитном поле наблюдается сильная нелинейность эффекта Холла, т. е. зависящий от поля коэффициент Холла. Эта нелинейность уменьшается с повышением температуры и является немонотонной функцией напряжений на затворах. Мы связываем данное поведение с эффектом слабой локализации (СЛ) и качественно описываем его с помощью простых соображений о перераспределении тока.

2. ОБРАЗЦЫ

Мы использовали кремниевые МОП-структуры с литографически созданным массивом островков (МО). Напряжения, приложенные к двум электрически-развязанным затворным электродам, независимо управляют электронной концентрацией в островках (V_i) и в окружающем двумерном газе (ОГ) (V_g). На панелях *a*, *b* на рис. 1 показаны фотографии образца. МО имеет форму мостика Холла с пространственными размерами $0.4\text{ мкм} \times 0.4\text{ мкм}$, диаметром островков 2.5 мкм и периодом $d=5\text{ мкм}$. Таким образом, транспорт между островками является диффузным ($l \ll d$, где длина свободного пробега $l \sim 50\text{ нм}$ в образцах с наибольшей подвижностью при гелиевых температурах), а возможные когерентные эффекты пренебрежимо малы ($l_\phi < d$, где длина когерентности $l_\phi < 500\text{ нм}$ в изучаемом температурном диапазоне).

Изображения сечения структуры были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) FEI «Titan 80-300» при энергии электронов 200 кэВ (см. рис. 1 *c* и *d*). Тонкая пластинка для ПЭМ-исследований была вырезана из области поверхности с помощью фокусированного ионного пучка FEI Helios NanoLab 650. Разрез был сделан

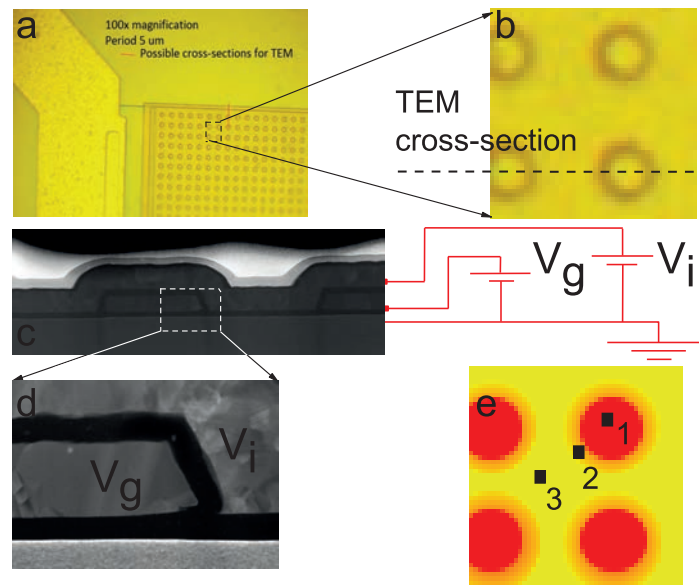


Рис. 1. *a* — Изображение угла МО в оптическом микроскопе (100-кратное увеличение); *b* — увеличение (*a*), показывающее направление среза ПЭМ; *c* — ПЭМ-изображение со схемой подключения затворов; *d* — увеличение (*c*), показывающее затворы островков (справа) и ОГ (слева); *e* — схематическая карта модулированной системы с цветовой индикацией (красный (1) для островков, оранжевый (2) для оболочки, желтый (3) для ОГ)

вдоль стороны квадратного образца по диаметрам островков (показан штриховой линией на панели *b* рис. 1).

На рис. 1 *c* и *d* показан профиль образца в направлении, перпендикулярном плоскости двумерного газа. Нижний серый слой представляет собой кристаллическую (001) подложку Si; темный цвет соответствует SiO₂. Исследуемый двумерный газ образуется на границе раздела между подложкой Si и оксидным слоем. Затворы изготовлены из поликристаллического сильно легированного Si (серые области над SiO₂). Слой, обозначенный как *V_g*, является затвором ОГ и имеет форму сита, как показано желтым цветом на рис. 1 *e*. Этот электрод покрыт другим слоем SiO₂. На ПЭМ-изображениях затвор ОГ представляет собой трапециевидную область, окруженную слоями оксида. Затвор островков *V_i* расположен выше и непрерывно покрывает всю структуру.

Двумерный газ за пределами островков экранирован затвором ОГ от напряжения *V_i*. Рисунок 1 *d* показывает увеличенное изображение края островка. Электроды затвора разделены оксидом таким образом, что между островками и ОГ имеется область (показанная как 2 на рис. 1 *e*), где слой оксида толще. Ожидается, что электронная плотность в таких областях, далее называемых *оболочками*, будет ниже.

Мостики Холла без модуляции были созданы на том же чипе и позволили изучить свойства исходного двумерного газа.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Магнитотранспортные измерения проводились в температурном диапазоне 0.3–8 К с использованием систем Cryogenics 21T/0.3K и CFMS 16T/1.8K. Все измерения проводились по стандартной 4-контактной схеме в диапазоне частот 13–18 Гц с использованием синхронного усилителя при фиксированном транспортном токе 100 нА, чтобы избежать перегрева. Для компенсации асимметрии контактов направление магнитного поля менялось. Данные магнитополевых разверток симметризовались (антисимметризовались) для выделения величин сопротивления на квадрат ρ (сопротивление Холла R_{xy}). Все измерения проводились в режиме $\rho < h/e^2$.

Эксперименты проводились на нескольких образцах с максимальной холловской подвижностью в диапазоне от 500 до 3000 см²/Вс. Подвижность влияла только на величину эффектов. В данной статье мы демонстрируем выборочные данные для образцов с высокой (МО1) и низкой (МО2) подвижностями.

3.1. Холловская концентрация

Эффективная Холловская концентрация,

$$n_{eff}^{exp} \equiv [eR_{xy}(B = 1\text{Тл})]^{-1},$$

и подвижность носителей,

$$\mu_{eff} \equiv (n_{eff}^{exp} e \rho)^{-1},$$

были рассчитаны из ρ и R_{xy} при $B = \pm 1\text{Тл}$. Данная величина магнитного поля представляется компромиссным значением, при котором квантовые эффекты не проявляются: СЛ уже подавлена, а осцилляции Шубникова–де Гааза (ШдГ) еще не возникли.

Мы проанализировали зависимости n_{eff}^{exp} от V_g и V_i . В однородных инверсионных слоях Si электронная плотность, как известно, определяется электростатикой конденсаторной структуры и примерно пропорциональна $(V_{gate} - V_{th})$. Здесь V_{th} — пороговое напряжение ($\sim 1\text{ В}$), которое определяется зарядом, накопленным в оксиде, и разностью работ выхода между затвором и двумерной системой [27]. Зависимости $n_{eff}^{exp}(V_g)$ (показаны на рис. 2 для различных значений V_i), очевидно, не соответствуют такому поведению.

При достаточно высоком значении V_g (см. рис. 2 а и б) ОГ обладает высокой проводимостью из-за большой плотности электронов. Островки окружены оболочками с меньшей электронной плотностью, т.е. плохо проводящими участками. В результате, транспортный ток протекает преимущественно через ОГ, т.е. $n_{eff}^{exp}(V_g)$ в основном определяется ОГ.

Тем не менее ток частично протекает через островки, что приводит к наличию зависимости $n_{eff}^{exp}(V_i)$. При достаточно высоком V_i (рис. 2 а) концентрация в островках выше, чем в ОГ. С увеличением V_i концентрация и проводимость в островках растут, что приводит к увеличению доли тока, протекающего через них. В результате n_{eff}^{exp} увеличивается с ростом V_i .

Одной из заметных особенностей зависимости $n_{eff}^{exp}(V_g)$ является пересечение кривых при низких V_i . Данный эффект можно объяснить, если учесть зависимость подвижности от затворного напряжения. Эта зависимость для однородного электронного 2D-газа в кремниевой МОП-структуре была измерена на отдельном однородном образце с того же чипа и показана на вставке к рис. 3. Подвижность резко растет с V_{gate} , когда V_{gate} малы и близки к пороговому значению [27]. Это приводит к тому, что доля тока, протекающего через области с низкой плотностью, увеличивается сильнее, чем увеличение их

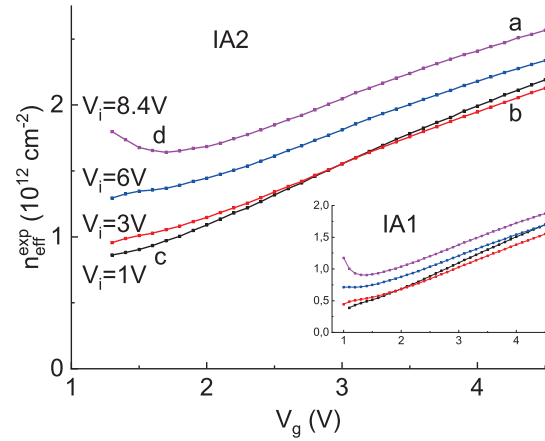


Рис. 2. Зависимость холловской плотности при $T=1.8\text{ К}$ для MO2 от затворного напряжения V_g , управляющего ОГ, для репрезентативных значений (указанных на панели) затворного напряжения V_i , управляющего островками. На вставке показаны аналогичные данные для MO1 для тех же значений V_i

плотности. Это приводит к уменьшению значения n_{eff}^{exp} с увеличением V_i . В пределе полностью пустых островков холловская концентрация n_{eff}^{exp} полностью определяется концентрацией в ОГ. По мере увеличения V_i островки становятся слабопроводящими, поэтому через них начинает протекать ток. Следовательно, n_{eff}^{exp} уменьшается.

Аналогичное рассуждение может быть применено к области малых значений V_g и больших значений V_i (рис. 2 d). Островки обладают гораздо большей проводимостью, чем ОГ, поэтому ток преимущественно протекает через них, минимизируя путь через ОГ. С ростом V_g концентрация в ОГ увеличивается, а подвижность в ОГ возрастает еще сильнее. Увеличение вклада ОГ низкой плотности в эффект Холла превышает увеличение концентрации в ОГ. Это приводит к уменьшению n_{eff}^{exp} с V_g . Вклад обедненного ОГ возрастает с уменьшением V_i , что приводит к исчезновению подьема (рис. 2 c).

Загиб кривых вверх для высоких значений V_i и низких значений V_g постепенно исчезает для более низкого V_i . Область с отличается от образца к образцу. Для некоторых образцов она даже переходит на загиб вниз.

Эффективная концентрация демонстрирует похожую зависимость от напряжения на затворах для образцов с различными подвижностями (см. вставку к рис. 2), т.е. является универсальным эффектом.

Наблюдаемые зависимости сравнивались с аналитическими выражениями, полученными по мето-

ду среднего поля [24]. Модельная система состоит из регулярного массива эквивалентных круговых областей с радиусом R и периодом a , встроенных в проводящую матрицу. Метод среднего поля работает тем лучше, чем меньше коэффициент заполнения p по сравнению с порогом перколяции p_c [28, 29]. Для изотропной двумерной системы $p_c = 0.5$, поэтому мы предполагаем, что использование модели среднего поля для нашей системы с

$$p = \frac{\pi R^2}{a^2} \approx 0.2$$

оправдано. Компоненты тензора эффективной проводимости σ_{xx}^e и σ_{xy}^e выражаются через σ_{xx}^i , σ_{xy}^i островков ($i = 1$) и ОГ ($i = 2$). Соответственно, эффективная концентрация n_{eff}^{th} равна

$$\frac{B}{e\rho_{xy}^e} = B \frac{(\sigma_{xx}^e)^2 + (\sigma_{xy}^e)^2}{e\sigma_{xy}^e}.$$

Тензоры проводимости подсистем подставляются в форму Друде в уравнение (A7) из работы [24]:

$$\sigma_{xx}^i = \frac{n_i e \mu_i}{1 + (\mu_i B)^2},$$

$$\sigma_{xy}^i = \mu_i B \sigma_{xx}^i,$$

$i=1$ соответствует островкам, а $i=2$ — ОГ.

В результате мы получаем

$$n_{eff}^{th} = f(n_1, \mu_1, n_2, \mu_2, B).$$

Зависимости $\mu(V_{gate})$ и $n(V_{gate})$ для чистого двумерного газа (показаны на вставке к рис. 3) получены из однородной МОП-структуры на том же чипе: $n(V)$ аппроксимируется линейной функцией, $\mu(V)$ — полиномиальной. Таким образом, эффективная концентрация зависит от трех переменных:

$$n_{eff}^{th}(V_g, V_i, B) = f(n(V_i), \mu(V_i), n(V_g), \mu(V_g), B),$$

где V_g — затворное напряжение для ОГ и V_i — для островков.

Теоретические зависимости $n_{eff}^{th}(V_g)$ для $B = 1$ Тл для трех различных значений V_i показаны на рис. 3. Результаты, полученные из теории среднего поля, хорошо воспроизводят все особенности экспериментальной зависимости $n_{eff}^{exp}(V_g)$ на рис. 2: линейное поведение при высоком V_g ; переход от линейной зависимости к загибу вверх с увеличением V_i при низком V_g и пересечение кривых при низком V_i и умеренном V_g .

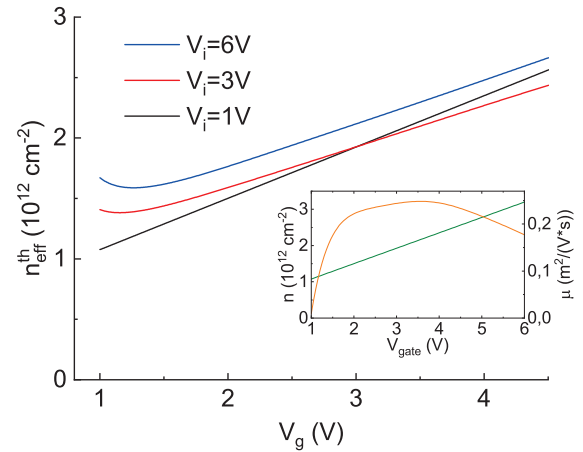


Рис. 3. Зависимость эффективной концентрации n_{eff}^{th} , полученной из теории среднего поля, от V_g для V_i (1В, 3В и 6В). Расчет проводился для магнитного поля $B = 1$ Тл. Вставка демонстрирует использованную в расчетах экспериментальную зависимость подвижности (оранжевая) и концентрации (зеленая) от затворного напряжения для однородного электронного газа при $T=1.8$ К

3.2. Магнитотранспорт

Также были проведены подробные измерения магнитотранспортных свойств в различных режимах протекания тока: b , c и d (здесь и далее обозначения взяты из рис. 2).

На рис. 4 a показаны удельное сопротивление и коэффициент Холла $R_H(B) \equiv R_{xy}(B)/B$ в режиме d , где преобладает транспорт через островки. Коэффициент Холла приобретает B -зависимость. Хотя ρ составляет около 15 кОм (т.е. $\sim e^2/h$), наблюдаются выраженные осцилляции ШдГ из-за высокой подвижности в островках. Концентрация электронов, полученная из осцилляций ШдГ ($n_{sdH} \approx 1.4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$), соответствует островкам и выше холловской концентрации ($n_{eff}^{exp} \lesssim 1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$), поскольку на последнюю влияют как островки, так и ОГ. Коэффициент Холла имеет максимум при $B = 0$ и плавный рост для средних и сильных магнитных полей. Интересно, что как особенность в нулевом поле, так и осцилляции ШдГ более ярко выражены в коэффициенте Холла, чем в ρ_{xx} .

На рис. 4 b показаны удельное сопротивление и R_H в режиме b с $V_i = 0$. Напряжением V_g было выбрано таким образом, чтобы установить n_{eff}^{exp} приблизительно равным значению на рис. 4 a . При этом величина $\rho \approx 3$ кОм оказалась примерно в 5 раз меньше, потому что ОГ обладает хорошей проводимостью, и ток обходит бедные электронами области

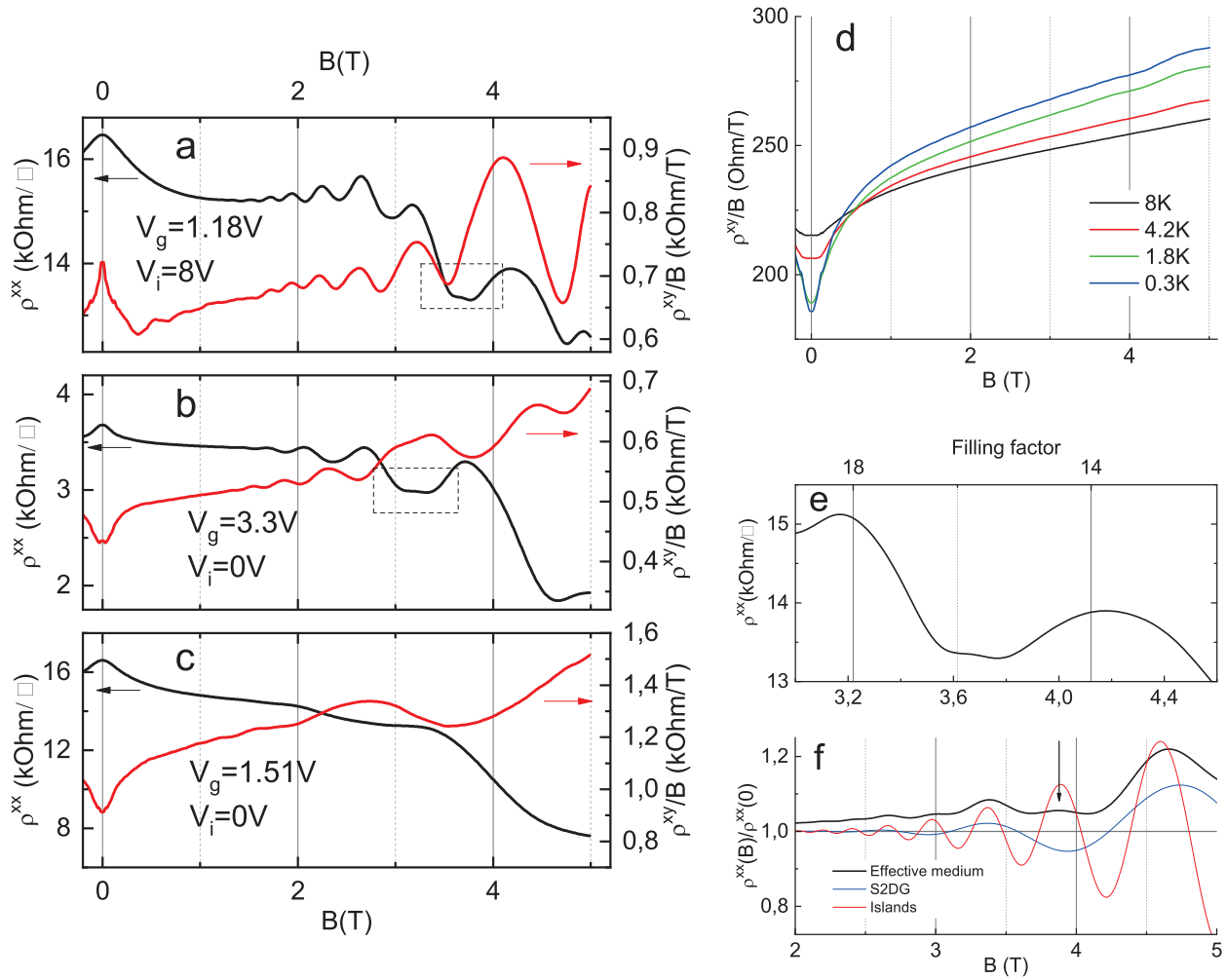


Рис. 4. *a-c* — Удельное сопротивление (черные кривые) и коэффициент Холла (красные кривые) МО1 при $T = 0.3K$: *a* — ток через островки; *b, c* — ток через ОГ с эффективной концентрацией (*b*) и $B = 0$, удельным сопротивлением (*c*), близкими к (*a*); *d* — зависимость коэффициента Холла МО2 ($V_g = 4V$ и $V_i = 2.5V$) от магнитного поля при различных температурах. *e* — Увеличенная область из (*a*), показанная пунктирным прямоугольником, демонстрирующая расщепление минимума удельного сопротивления; *f* — теоретическая зависимость относительного удельного сопротивления от магнитного поля для эффективной среды (черный), островков (красный) и ОГ (синий). Концентрация и подвижность в островках составляют $1.22 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ и $0.4 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, в ОГ — $0.56 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ и $0.28 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Стрелка указывает на область, аналогичную панели (*e*)

островков. Осцилляции ШдГ наблюдаются и соответствуют концентрации $n_{SdH} \approx 0.9 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, что сопоставимо с $n_{eff}^{exp} \lesssim 1.2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Из-за сильной зависимости $n_{eff}^{exp}(B)$ равенство $n_{eff}^{exp} = n_{SdH}$ достигается в поле порядка 3Тл, где уже наблюдаются осцилляции ШдГ. Коэффициент Холла имеет минимум при $B = 0$ и плавный рост для более высокого магнитного поля.

Наконец, на рис. 4 *c* показаны удельное сопротивление и R_H в режиме низкой плотности *c*. Напряжения на затворе были выбраны таким образом, чтобы сделать ρ приблизительно равным значению

из рис. 4 *a*. Поведение транспорта качественно аналогично рис. 4 *b* без осцилляций ШдГ. Коэффициент Холла имеет минимум при $B = 0$ и растет вместе с полем.

Общим признаком всех зависимостей $R_H(B)$ является рост с увеличением поля. В однородной системе коэффициент Холла должен быть постоянен: $R_H = 1/ne$. В исследуемой же системе есть области с разной плотностью. Для кремниевой МОП-структуры подвижность электронов зависит от плотности (см. вставку к рис. 3 или [27]). В магнитном поле продольная проводимость для од-

нородной системы дается выражением

$$\sigma_{xx} \propto (1 + (\mu B)^2)^{-1},$$

т.е. чем выше подвижность, тем быстрее проводимость уменьшается с B . Это означает, что проводимость областей с низкой концентрацией и подвижностью уменьшается медленнее с увеличением поля, чем проводимость областей с высокой плотностью. Таким образом, доля тока через области с низкой плотностью увеличивается, и R_H повышается.

В малых магнитных полях зависимость $R_H(B)$ приобретает резкую особенность. Чистый двумерный газ в кремниевых МОП-структурах имеет небольшую нелинейность Холла в слабом поле [30]. Однако его огромная амплитуда на рис. 4 а–с явно сигнализирует о том, что эта особенность связана с неоднородностью образца. Эта чрезвычайно большая нелинейность является одним из основных наблюдений данной статьи.

Ранее в искусственно неоднородных баллистических системах наблюдалось подавление поперечного магнитосопротивления в слабом поле (и даже изменение знака). Эксперименты Роукса с одномерными проводниками [19] были затем теоретически объяснены [31] путем многократного отражения электронов вблизи контактов. В дальнейших экспериментах с баллистическими массивами антиоточек [1] наблюдалось подавление эффекта Холла, хотя качественная картина описания электрона как шарика в бильярде этого эффекта не объясняла. В более поздних экспериментах [20] данное подавление было подтверждено численным моделированием, но никакого физического механизма предложено не было.

Наша система существенно отличается, поскольку транспорт является не баллистическим, а диффузионным, а неоднородности перестраиваются от низкого («точки», $V_i > V_g$) до высокого («антиоточки», $V_i < V_g$) потенциала. Коэффициент Холла в малых полях либо растет, либо падает с B в зависимости от V_g и V_i . Подавление особенности $R_H(B \rightarrow 0)$ с температурой (рис. 4 d для МО2) указывает на то, что это поведение может быть связано с СЛ. Это предположение нетривиально. Во-первых, известно, что в однородной среде СЛ не влияет на сопротивление Холла [32, 33]. Во-вторых, масштаб нелинейности в наблюдаемых эффектах довольно высок (несколько 10%), что больше, чем поправка СЛ в удельное сопротивление в чистом двумерном газе.

Из-за перераспределения тока с магнитным полем в эффекте Холла может возникнуть нелинейность, как было показано в нашей теоретической работе [24]. Действительно, из-за СЛ подвижность

приобретает зависимость от поля с минимумом при $B = 0$. Относительный эффект СЛ на подвижность зависит от концентрации носителей: для больших n он обратно пропорционален $n\mu$ (см. уравнение (3) в работе [24]). Следовательно, этот эффект сильнее при более низких плотностях. Однако, когда n становится низкой и проводимость приближается к кванту проводимости, амплитуда СЛ подавляется [34, 35].

Эти соображения могут качественно объяснить наблюдаемые зависимости на рис. 4. Например, рис. 4 а соответствует высокой концентрации в островках и частичному истощению ОГ. Полевая зависимость подвижности ОГ из-за СЛ подавлена, поэтому относительное увеличение подвижности в островках выше. Таким образом, перераспределение тока с полем происходит в пользу островков, т.е. коэффициент Холла уменьшается. На рис. 4 b, c островки не проводят, но окружены оболочками низкой плотности. Проводимость оболочек растет быстрее с увеличением поля, чем проводимость ОГ, поэтому ток перераспределяется в их пользу, что приводит к увеличению коэффициента Холла. На рис. 4 d проводимости островков и ОГ велики и различны, поэтому коэффициент Холла увеличивается с увеличением поля, как объяснено выше. Таким образом, нелинейность Холла в слабом поле может быть объяснена качественно, но ее огромная амплитуда и сильная температурная зависимость остаются непонятными.

Другим необычным магнитотранспортным эффектом, наблюдаемым в данной работе, является то, что в большом поле расщепляются минимумы ρ_{xx} для осцилляций ШдГ (см. штриховые прямоугольники на рис. 4 а, b и e). Как правило, в однородных системах расщепляются максимумы удельного сопротивления в достаточно высоком поле, когда энергия Зеемана превышает температуру и уширение уровней Ландау. Действительно, в однородных двумерных системах холловское сопротивление ρ_{xy} выше, чем ρ_{xx} в области, где наблюдаются осцилляции ШдГ. Следовательно, максимумы проводимости

$$\sigma_{xx} = \rho_{xx}/(\rho_{xx}^2 + \rho_{xy}^2) \approx \rho_{xx}/\rho_{xy}^2$$

при полуволновых коэффициентах заполнения (максимумы плотности состояний) соответствуют максимумам удельного сопротивления. Используя модель среднего поля с включенными осцилляциями ШдГ в тензоры проводимости подсистем (уравнения (3.24) и (3.25) в работе [36]), можно получить локально аналогичную картину (рис. 4 f), хотя фаза,

где наблюдаются осцилляции ШдГ, остается неизменной. Это означает, что расщепление минимумов не может быть объяснено изменением фазы колебаний и зеемановским расщеплением. Однако наблюдаемая особенность может проявляться из-за осцилляций в подсистеме низкой плотности на фоне основной подсистемы высокой плотности (т. е. высокочастотной). Примечательно, что минимум ρ_{xx} разделяется даже тогда, когда островки не являются проводящими (рис. 4 *b*). Это указывает на то, что оболочки имеют решающее значение для описания этой особенности.

Полная теория, объясняющая все наблюдаемые особенности, выходит за рамки двухкомпонентного подхода среднего поля [24] и должна учитывать транспорт через оболочки. Существует механизм магнитосопротивления, выходящий за рамки метода среднего поля. Он заключается в смешивании компонент тензора удельного сопротивления [37] для $\mu B \gg 1$. В нашем случае величина μB недостаточно высока.

Таким образом, приведенные результаты должны поспособствовать изучению магнитотранспорта в модулированных двумерных системах, и особенно в системах, где такая модуляция образуется спонтанно [38].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были экспериментально исследованы транспортные свойства макроскопически модулированного и перестраиваемого двумерного метаматериала, основанного на технологии кремниевой МОП-структуры, где концентрация и глубина модуляции контролируются независимо. Нелинейные зависимости эффективной холловской концентрации от напряжений на затворе могут быть хорошо объяснены качественно и количественно в рамках теории среднего поля. Также была исследована зависящая от температуры и неожиданно сильная нелинейность эффекта Холла в малых полях, которая может быть связана со слабой локализацией, и необычное расщепление минимумов удельного сопротивления в режиме осцилляций Шубникова–де Гааза. Полученные данные требуют теоретического объяснения и исследований в менее распространенных материальных системах.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (МД-1571.2022.1.2).

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Weiss, M. L. Roukes, A. Menschig et al., Phys. Rev. Lett. **66**, 2790 (1991).
2. D. Weiss, K. Richter, A. Menschig et al., Phys. Rev. Lett. **70**, 4118 (1993).
3. D. A. Kozlov, Z. D. Kvon, A. E. Plotnikov et al., JETP Lett. **89**, 80 (2009).
4. K. Tsukagoshi, S. Wakayama, K. Oto et al., Phys. Rev. B **52**, 8344 (1995).
5. A. Dorn, Th. Ihn, K. Ensslin et al., Phys. Rev. B **70**, 205306 (2004).
6. G. M. Minkov, A. A. Sherstobitov, A. V. Germanenko, and O. E. Rut, Phys. Rev. B **78**, 195319 (2008).
7. N. E. Staley, N. Ray, M. A. Kastner et al., Phys. Rev. B **90**, 195443 (2014).
8. S. Goswami, M. A. Aamir, C. Siegert et al., Phys. Rev. B **85**, 075427 (2012).
9. V. A. Tkachenko, O. A. Tkachenko, G. M. Minkov, and A. A. Sherstobitov, JETP Lett. **104**, 473 (2016).
10. F. Nihey, S. W. Hwang and K. Nakamura, Phys. Rev. B **51**, 4649 (1995).
11. Y. Iye, M. Ueki, A. Endo, and S. Katsumoto, J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 3370 (2004).
12. R. Yagi, M. Shimomura, F. Tahara et al., J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 063707 (2012).
13. Zh. Han, A. Allain, H. Arjmandi-Tash et al., Nat. Phys. **10**, 380 (2014).
14. H. Maier, J. Ziegler, R. Fischer et al., Nat. Comm. **8**, 2023 (2017).
15. C. R. Dean, L. Wang, P. Maher et al., Nature **497**, 598 (2013).
16. Y. Cao, V. Fatemi, A. Demir et al., Nature **556**, 80 (2018).
17. Y. Cao, V. Fatemi, Sh. Fang et al., Nature **556**, 43 (2018).
18. A. Yu. Kuntsevich, A. V. Shupletsov, and M. S. Nunuparov, Phys. Rev. B **93**, 205407 (2016).
19. M. L. Roukes, A. Scherer, S. J. Allen et al., Phys. Rev. Lett. **59**, 3011 (1987).
20. S. de Haan, A. Lorke, R. Hennig et al., Phys. Rev. B **60**, 8845 (1999).

21. R. H. Bube, App. Phys. Lett. **13**, 136 (1968).
22. J. Heleskivi and T. Salo, J. Appl. Phys. **43**, 740 (1972).
23. C. J. Adkins, J. Phys. C: Sol. St. Phys. **12**, 3389 (1979).
24. A. Yu. Kuntsevich, A. V. Shupletsov, and A. L. Rakhmanov, Phys. Rev. B **102**, 155426 (2020).
25. B. Sanvee, J. Schluck, M. Cerchez et al., Phys. Rev. B **108**, 035301 (2023).
26. B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts, and Y. Arie, Adv. in Phys. **24**, 407 (1975).
27. Ts. Ando, A. B. Fowler, and F. Stern, Rev. Mod. Phys. **54**, 437 (1982).
28. Л. Д. Ландау, Л. П. Питаевский, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Физматлит, Москва (1992).
29. А. П. Виноградов, *Электродинамика композитных материалов*, URSS, Москва (2001).
30. A. Yu. Kuntsevich, L. A. Morgun, and V. M. Pudalov, Phys. Rev. B **87**, 205406 (2013).
31. C. W. Beenakker and H. van Houten, Phys. Rev. Lett. **63**, 1857 (1989).
32. H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **49**, 644 (1980).
33. B. L. Altshuler, D. Khmel'nitzkii, A. I. Larkin, and P. A. Lee, Phys. Rev. B **22**, 5142 (1980).
34. M. Rahimi, S. Anissimova, M. R. Sakr et al., Phys. Rev. Lett. **91**, 116402 (2003).
35. G. M. Minkov, A. V. Germanenko, and I. V. Gornyi, Phys. Rev. B **70**, 245423 (2004).
36. A. Isihara and L. Smrcka, J. Phys. C: Sol. St. Phys. **19**, 6777 (1986).
37. M. M. Parish and P. B. Littlewood, Nature **426**, 162 (2003).
38. V. M. Pudalov, JETP Lett. **116**, 456 (2022)

ГЕНЕРАЦИЯ ПЛОСКОЙ СТАЦИОНАРНОЙ УДАРНОЙ ВОЛНЫ ПРИ ПРЕДЕЛЬНО ВЫСОКОЙ ПЕРЕДАЧЕ ДАВЛЕНИЯ ТВЕРДОМУ ВЕЩЕСТВУ ОТ МАЛОПЛОТНОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ ИЗЛУЧЕНИЯ ТЕРАВАТТНОГО ЛАЗЕРНОГО ИМПУЛЬСА

*И. А. Белов^а, С. А. Бельков^а, С. В. Бондаренко^а, Г. А. Вергунова^б, А. Ю. Воронин^а,
С. Г. Гаранин^а, С. Ю. Головкин^а, С. Ю. Гуськов^б, Н. Н. Демченко^б, В. Н. Деркач^а,
Н. В. Змитренко^с, А. В. Илюшечкина^а, А. Г. Кравченко^а, А. А. Кузина^а,
И. В. Кузьмин^а, П. А. Кучугов^{б,с}, А. Е. Мюсова^а, В. Г. Розачев^а, А. Н. Рукавишников^а,
Е. Ю. Соломатина^а, К. В. Стародубцев^а, П. В. Стародубцев^а, И. А. Чузров^а,
О. О. Шаров^а, Р. А. Яхин^{б*}*

^а Российский федеральный ядерный центр —
Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики
607188, Саров, Нижегородская обл., Россия

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

^с Институт прикладной математики им. М. В. Келдыша Российской академии наук
125047, Москва, Россия

Поступила в редакцию 18 октября 2023 г.,
после переработки 17 ноября 2023 г.
Принята к публикации 20 ноября 2023 г.

Экспериментально обоснована генерация в твердом веществе мощной лазерно-индуцированной ударной волны с длительным периодом стационарного распространения плоского фронта при предельно высокой передаче давления твердому веществу от малоплотного поглотителя излучения тераваттного лазерного импульса. Эксперименты выполнены с плоскими мишенями, содержащими слой алюминия различной формы и слой поглотителя лазерного излучения из пористого вещества с плотностью 0.01–0.025 г/см³. Мишени облучались импульсами излучения второй гармоники Nd-лазера с интенсивностью 10¹³–5·10¹³ Вт/см². Зарегистрировано стационарное распространение плоских ударных волн в алюминиевом слое со скоростью 20–30 км/с в течение времени более 1 нс при близком к предельному увеличении давления от 3–3.5 Мбар в слое поглотителя до 7–10 Мбар в слое алюминия. Результат в значительной степени развивает возможности прецизионного управления пространственно-временной динамикой ударных волн в исследованиях уравнения состояния вещества.

DOI: 10.31857/S0044451024040126

1. ВВЕДЕНИЕ

Один из эффективных способов генерации мощной лазерно-индуцированной ударной волны (УВ)

в твердом веществе состоит в использовании мишени, содержащей малоплотный поглотитель излучения лазерного импульса в виде слоя пористого вещества. В основе такого подхода лежит универсальный метод увеличения давления УВ при ее переходе из менее плотной среды в более плотную [1]. В свою очередь, само пористое вещество, не требующее в отличие от газообразной среды специальных технических усилий для его использования в каче-

* E-mail: yakhin.rafael@gmail.com

стве элемента мишени, обладает набором важных достоинств, относящихся к поглощению лазерного излучения и образованию абляционного давления. К ним относится установленная во многих экспериментах [2–7] высокая доля поглощенной энергии первой – третьей гармоник Nd-лазера: 80–90% в пористых средах легких элементов с плотностью как меньшей, так и большей критической плотности образующейся плазмы. Кроме того, поглощение излучения в веществе со сверхкритической плотностью является предпосылкой образования давления более высокого, чем при воздействии лазерного импульса на твердое вещество, когда излучение имеет возможность поглощаться только в плазме докритической плотности [8, 9].

Эксперименты показали высокую эффективность использования пористого вещества в качестве малоплотного поглотителя, в котором происходят поглощение излучения тераваттного лазерного импульса и первоначальная генерация УВ. В работах [10–13] было зарегистрировано 2.5–3-кратное увеличение давления в алюминиевом слое по сравнению с давлением в пористом поглотителе. Мишени в виде слоя алюминия, покрытого слоем пористого ТМРТА-вещества ($C_{15}H_{20}O_6$) в широком диапазоне плотностей последнего (2–10 мг/см³), облучались лазерными импульсами субнаносекундной длительности (400–600 пс) излучения второй гармоники Nd-лазера и третьей гармоники I-лазера с интенсивностью около 10^{14} Вт/см². В экспериментах [14, 15] при облучении лазерным импульсом со значительно большей длительностью (3–4 нс) мишеней с более протяженными слоями пористого поглотителя из ТАЦ-вещества ($C_{12}H_{16}O_8$) с плотностями в диапазоне 5–25 мг/см³ было достигнуто еще более высокое, рекордное на сегодняшний день превышение давления в 3–3.5 раза, близкое к предельному (около 4 раз [12, 16]). Эксперименты были выполнены на установке «Луч» в Институте лазерно-физических исследований Российского федерального ядерного центра ВНИИЭФ (ИЛФИ РФЯЦ-ВНИИЭФ) при облучении мишеней с ТАЦ-материалом пучком излучения второй гармоники Nd-лазера с энергией 200–600 Дж [17]. Применялась известная методика определения скорости УВ в слое алюминия. Мишень представляла собой плоский слой поглотителя, комбинированный со слоем алюминия толщиной около 20 мкм (эта конструкция называется базовой), на тыльной стороне алюминиевого слоя напылялась дополнительно ступень того же материала толщиной 10–20 мкм. В эксперименте измерялась разность моментов

времени выхода УВ на тыльную сторону базового слоя и на тыльную сторону ступени. Скорость УВ определялась как отношение толщины ступени к этой разности моментов времени.

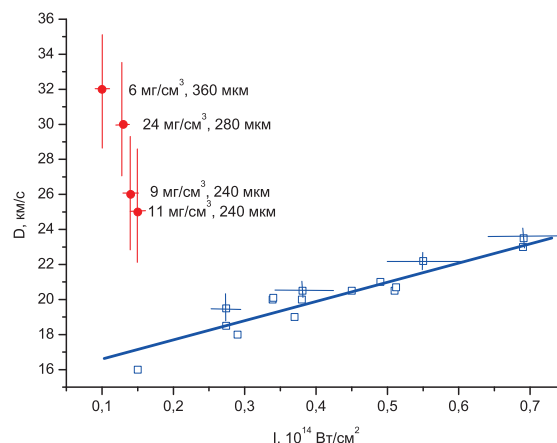


Рис. 1. (В цвете онлайн.) Средние скорости УВ в алюминии, измеренные в опытах с мишенями, содержащими поглотитель в виде слоя пористого ТАЦ-вещества с толщинами от 240 до 360 мкм (красные точки) и в виде слоя лавсана толщиной 4 мкм (синие квадраты)

На рис. 1 показаны сводные данные по измерению скорости УВ в одноступенчатом слое алюминия в мишенях, содержащих слой пористого ТАЦ-поглотителя с плотностями 5–25 мг/см³ и толщинами от 200 до 400 мкм (часть этих данных приведена в работах [14, 15]), и в мишенях, содержащих поглотитель из твердого лавсана с плотностью около 1.3 г/см³ и толщиной 4 мкм.

Данная работа посвящена исследованию пространственно-временной динамики лазерно-индуцированных УВ в мишенях, обеспечивающих предельно высокую передачу давления твердому веществу от малоплотного поглотителя излучения тераваттного лазерного импульса. Контроль длительности стационарного распространения УВ и формы ее фронта имеет принципиальное значение для практических приложений, связанных с исследованием уравнения состояния (УРС) вещества и лазерного термоядерного синтеза. Так, требования ударно-волнового эксперимента по исследованию УРС состоят в том, что УВ должна оставаться плоской и квазистационарной в течение всего периода проведения измерений. Кроме того, волна должна распространяться по мишени на расстояние, превышающее по крайней мере пространственное разрешение используемых методов диагностики, за время, превышающее по крайней мере их временное разрешение.

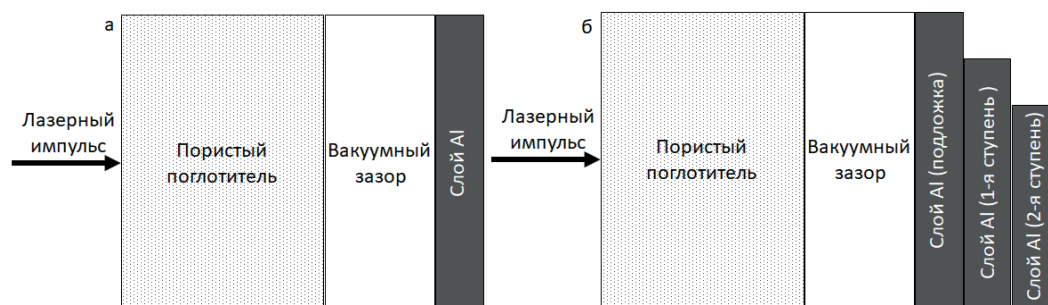


Рис. 2. Схема мишени для измерения разновременности выхода УВ на тыльную поверхность слоя алюминия (а) и схема мишени для исследования временной динамики УВ (б)

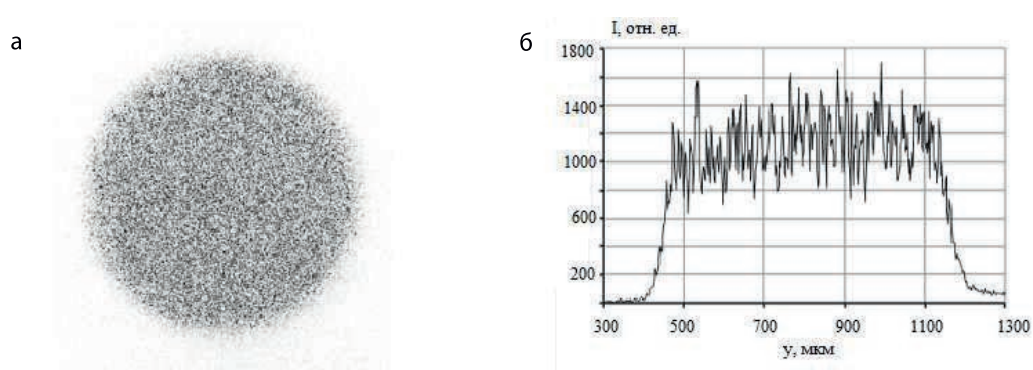


Рис. 3. Пятно фокусировки (а) и его пространственное распределение (б) на поверхности мишени

2. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты выполнены на установке «Луч» ИЛФИ РФЯЦ-ВНИИЭФ в условиях облучения, которые применялись в работах [14, 15]. Так же, как и в этих работах, использовались мишени, которые содержали слой пористого ТАЦ-поглотителя лазерного излучения и твердотельную часть мишени из алюминия (рис. 2). Эти части мишени были разделены вакуумным промежутком, наличие которого являлось результатом использования выбранной технологии сборки мишени. Пористый ТАЦ-поглотитель представлял собой мелкопористую среду со смешанной мембранно-нитевидной структурой твердых элементов в составе открытых пор размером около 0.5 мкм. Средняя плотность и толщина поглотителя варьировались соответственно в пределах 0.01–0.025 г/см³ и 200–400 мкм. Толщины слоя поглотителя значительно превышали длину геометрической прозрачности ТАЦ-вещества с указанной плотностью. Использовались два типа мишеней, которые различались устройством твердотельной части: плоский слой применялся для исследова-

ния пространственной однородности (разновременности) УВ в поперечном сечении (рис. 2а), плоский слой, дополненный двумя ступенями, — для измерения средней скорости УВ на разной глубине алюминиевого материала (рис. 2б). Регистрировались моменты выхода УВ из базового слоя и ступеней алюминия.

Толщина плоского слоя из алюминия во всех мишенях составляла примерно 20 мкм, максимальная толщина с учетом толщин ступеней — около 50 мкм. В текущей серии экспериментов выход УВ из мишени определялся по свечению плазмы при разгрузке в вакуум. Регистрация проводилась с помощью щелевого фотохронографа [18] на основе время-анализирующего электронно-оптического преобразователя с размером рабочего поля фотокатода 8 мм, усилителем яркости с микроканальной пластиной и цифровой ПЗС-камерой с матрицей 1000 × 1000 элементов. Методика регистрации подробно описана в работе [14], временное разрешение составляло около 30 пс, пространственное — около 20 мкм.

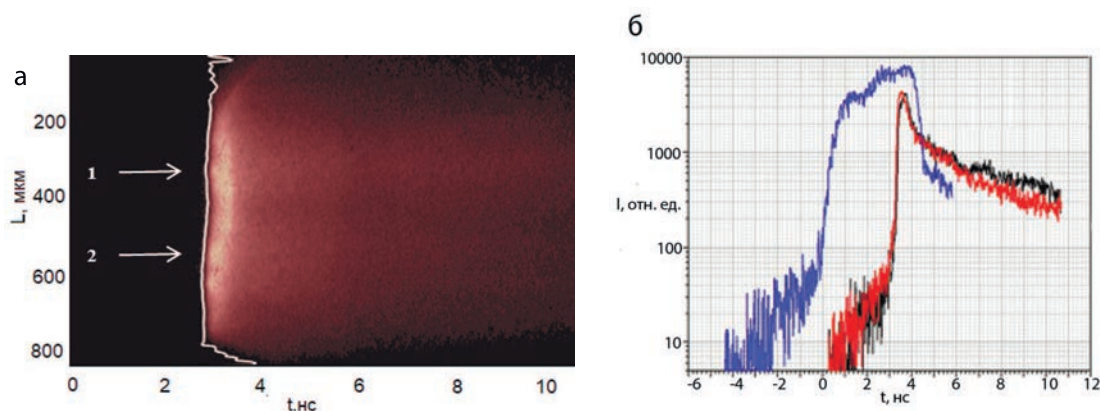


Рис. 4. (В цвете онлайн) а) Хронограмма свечения УВ в эксперименте №3 из табл. 1: кривая белого цвета — изолиния выхода фронта УВ. б) Временные зависимости свечения для разных поперечных координат мишени плоского типа: кривая черного цвета — сечение 1, кривая красного цвета — сечение 2, кривая синего цвета — сечение 3 (метка лазерного импульса)

Методика определения пространственно-временной структуры фронта УВ на выходе базового слоя заключалась в следующем. Проводились коррекция сигнала с вычетом фона и свертка сигнала свечения с аппаратной функцией. Массив координат формировал изолинию сигнала, определяемую как фронт УВ.

Мишени по нормали облучались импульсами излучения второй гармоники Nd-лазера с энергией в диапазоне 200–400 Дж, с длительностью около 4 нс, что так же, как ранее [14, 15], обеспечивало генерацию УВ в условиях практически предельного увеличения давления при переходе УВ из малоплотного поглотителя в твердое вещество. Временная форма импульса представляла собой трапецию с длительностью на полувысоте интенсивности от 3.4 до 3.8 нс и длительностями нарастающей и спадающей частей соответственно около 1.5–2.2 нс и около 1 нс. Для обеспечения равномерного распределения интенсивности излучения в пятне фокусировки пучка на поверхности мишени применялась фазовая пластина, которая формировала пятно диаметром 700 мкм с диаметром однородной части около 600 мкм (рис. 3). Интенсивность излучения на поверхности мишени в различных опытах составляла от 10^{13} до $2 \cdot 10^{13}$ Вт/см². Максимальная неоднородность облучения в центральной части пятна с учетом пространственных масштабов более 50 мкм составляла не более 14%, среднеквадратическая — около 3–4%.

Численное моделирование проводилось по односторонней программе лагранжовой гидродинамики СНД [19, 20] и двумерной программе эйлеровой гидродинамики NUTCY [21] расчета взаимодействия

тераваттного лазерного импульса с плазмой. Для данных исследований программы были дополнены блоками расчета взаимодействия лазерного излучения с частично-гомогенизированной плазмой пористого вещества. Поглощение излучения рассчитывалось как результат обратного тормозного процесса в объеме плазмы на глубине геометрической прозрачности [22], зависящей от длительности гомогенизации плазмы в ион-ионных столкновениях в данной точке плазмы в данный момент времени [23, 24]. В уравнении движения и уравнении энергии использовались операторы ограничения соответственно градиента давления и потока электронной теплопроводности, которые также являются функциями длительности гомогенизации [8, 24]. Для мелкопористого поглотителя, используемого в обсуждаемых экспериментах, результаты расчетов незначительно отличались от случая эквивалентного (по плотности и химическому составу) сплошного вещества. Скорость распространения УВ в пористом поглотителе, характерное время гомогенизации поры в котором составляло около 20 пс, снижалась по сравнению со сплошным веществом не более чем на 10%.

3. ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ УДАРНОЙ ВОЛНЫ В МАЛОПЛОТНОМ ПОРИСТОМ ВЕЩЕСТВЕ

В табл. 1 представлены условия проведения и результаты экспериментов, а также результаты численных расчетов, относящиеся к исследованию пространственной структуры УВ в поперечном направлении. Измеренные значения разновременности Δt

Таблица 1. Условия проведения и результаты экспериментов, а также результаты численных расчетов по исследованию пространственного распределения скорости УВ: h_p и ρ — толщина и средняя плотность пористого поглотителя; h_g — толщина вакуумного промежутка между слоем пористого поглотителя и слоем алюминия; h_0 — толщина слоя алюминия; $E_{2\omega}$ — энергия лазерного импульса второй гармоники в пятне облучения; I — интенсивность лазерного излучения в центральной однородной части пятна; $\Delta\tau$ — разновременность выхода УВ в центре и на краю пятна; $\delta V_{ex}/V_c$ — разность скоростей УВ в центре и на краю пятна, рассчитанная по разновременности $\Delta\tau$ и отнесенная к скорости УВ в центре пятна двумерного численного расчета; V_c — скорость УВ в центре пятна фокусировки в двумерном численном расчете; $\delta V_s/V_c$ — разность скоростей УВ в центре и на краю пятна, отнесенная к скорости УВ в центре пятна фокусировки в двумерном численном расчете V_c

№	h_p , мкм	ρ , мг/см ³	h_g , мкм	h_0 , мкм	$E_{2\omega}$, Дж	I , 10 ¹³ Вт/см ²	$\Delta\tau$, пс	$\delta V_{ex}/V_c$	V_c , км/с	$\delta V_s/V_c$
1	304	10	47	20	260	1.5	40	0.055	28	0.07
2	361	9	43	20	210	1.2	20	0.024	24	0.06
3	222	9	64	20	200	1.2	50	0.052	21	0.08

выхода УВ на поверхность слоя алюминия с толщиной 20 мкм в середине и на краю пятна фокусировки лазерного пучка составляют от 20 до 50 пс.

На рис. 4 в качестве примера представлена регистрация фронта УВ и результаты ее обработки в эксперименте №3 из табл. 1. На рис. 4б представлены пространственные распределения сигналов свечения для разных фрагментов УВ. На рисунке также показана форма импульса облучения мишени (сечение 3), его временная привязка к хронограмме УВ осуществлена с использованием данных калибровочного эксперимента (без мишени).

Измеренные значения разновременности $\Delta\tau$ использованы для расчета относительного уменьшения скорости УВ в поперечном сечении пятна. Для этого были использованы данные двумерных численных расчетов, выполненных по программе NUTCY. В табл. 1 приведены значения отношения разности скоростей УВ в центре и на краю пятна на тыльной поверхности слоя алюминия к средней скорости УВ V_c в алюминии вдоль оси лазерного пучка, полученной в расчете по программе NUTCY: $\delta V_{ex}/V_c = V_c \Delta\tau / h_0$. Определенное таким образом относительное уменьшение скорости УВ на краю пятна не превышает 6%, что свидетельствует о плоском фронте УВ в пределах пятна фокусировки лазерного пучка установки «Луч». Приведенные в табл. 1 значения $\delta V_c/V_c$ численного расчета близки к значениям $\delta V_{ex}/V_c$, определенным по измеренным значениям разновременности $\Delta\tau$.

Наибольшая скорость УВ в слое алюминия $V_c = 28$ км/с имеет место в расчете эксперимента №1 при максимальной интенсивности лазерного импульса $1.5 \cdot 10^{13}$ Вт/см². Скорость V_c незначительно

снижается до 24 км/с в расчете эксперимента №2 при уменьшении интенсивности до $1.2 \cdot 10^{13}$ Вт/см². Мишень эксперимента №2 имела, как и мишень эксперимента №1, достаточно толстый слой поглотителя и близкое отношение толщины поглотителя к толщине вакуумного промежутка, $h_p/h_g = 8.4$. В расчете эксперимента №3 скорость V_c снижалась до значения 21 км/с при прочих равных условиях по сравнению с расчетом №2 за исключением соотношения h_p/h_g , которое в эксперименте №3 составляло значительно меньшую величину — 3.4. Наличие более тонкого слоя пористого поглотителя (при увеличенном зазоре) обуславливает уменьшение в эксперименте №3 скорости УВ в алюминии вследствие раннего прихода волны разгрузки со стороны слоя малоплотного вещества. Результаты эксперимента №2 показывают, что в нем получена наилучшая степень однородности распределения скорости $\delta V_{ex}/V_c = 0.024$, в то время как численный расчет не выделяет в значительной степени эксперимент №2 по сравнению с экспериментами №1 и №3 по величине $\delta V_c/V_c$. Эксперимент №2 отличался от экспериментов №1 и №3 тем, что в нем было наибольшее отношение h_p/h_g .

На рис. 5 в качестве примера результатов численных расчетов по программе NUTCY показаны для условий эксперимента №1 распределения плотности и давления в момент времени 3 нс, когда фронт УВ в центре пучка выходит на тыльную поверхность слоя алюминия. Лазерный пучок падает по нормали (на рис. 5 сверху вниз) на поверхность слоя поглотителя с плотностью 10 мг/см³, который в начальный момент занимал область с координатой z от 167 до 471 мкм и после которого располагались вакуумный

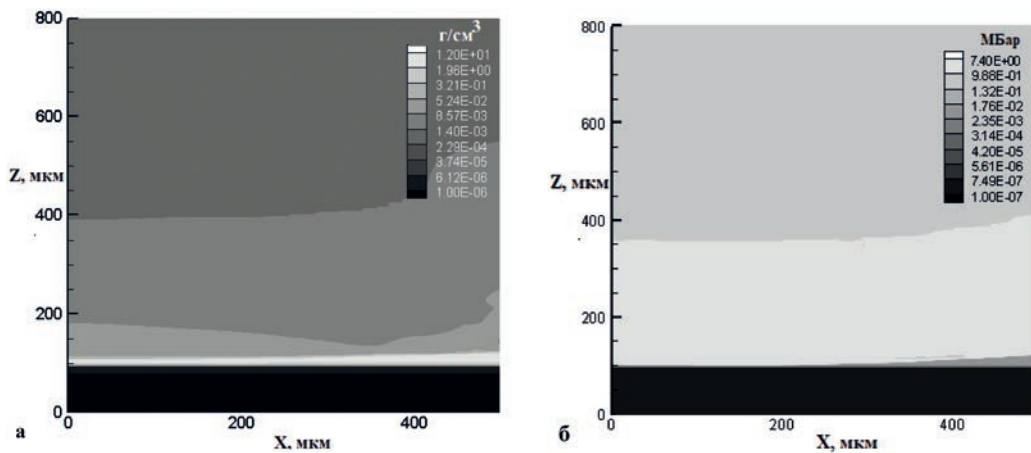


Рис. 5. Распределения плотности (а) и давления (б) в момент времени 3 нс (расчет по программе NUTCY)

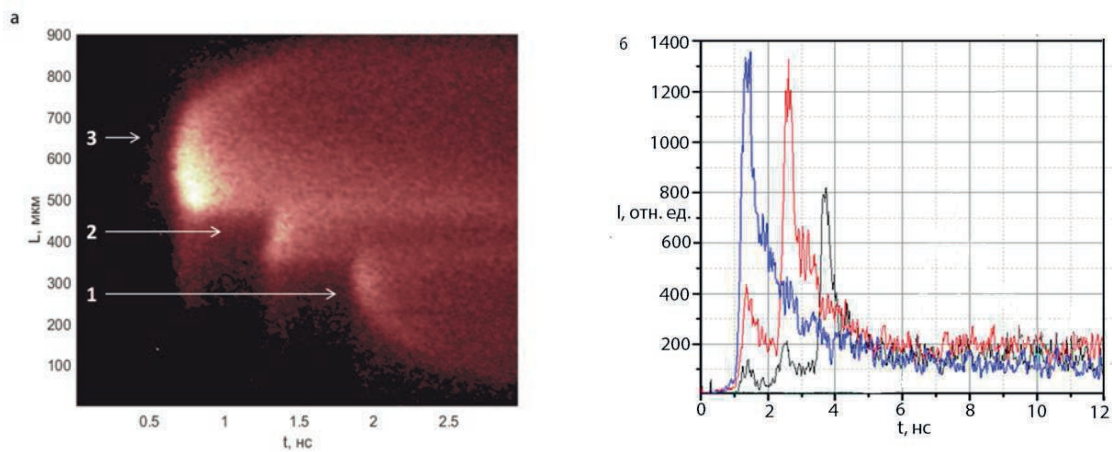


Рис. 6. (В цвете онлайн) Хронограмма свечения УВ в эксперименте №6 из табл. 2 (а) и временные зависимости свечения для разных поперечных координат мишени плоского типа (б). Кривая черного цвета — сечение 1, кривая красного цвета — сечение 2, кривая синего цвета — сечение 3

зазор с плотностью 10^{-6} г/см³ — при z от 120 до 167 мкм, а затем слой алюминия — при z от 100 до 120 мкм. К моменту времени 3 нс в центре пучка средняя скорость УВ составляет 28 км/с, давление за ее фронтом — около 7.5 Мбар, что примерно в 3 раза превышает давление за фронтом УВ в период ее распространения в слое пористого вещества. Разница в положении фронта волны в центре и на краю лазерного пучка составляет около 2 мкм, что соответствует запаздыванию около 70 пс.

Для оценки значения абляционного давления в малоплотном поглотителе может быть использован известный скейлинг [25, 26] для случая воздействия лазерного импульса на вещество со сверхкритической плотностью $\rho > \rho_{cr}$. Это связано с тем, что плотности поглотителей 10 мг/см³ и 9 мг/см³ мень-

ше критической плотности всего лишь соответственно в 1.2 и 1.4 раза и после генерации УВ лазерное излучение будет воздействовать на вещество со сверхкритической плотностью. Скейлинг для абляционного давления имеет вид

$$P_{ab}[\text{Мбар}] \approx \rho_{cr} \left[\frac{2(\gamma-1)}{3\gamma-1} \frac{I}{\rho_{cr}} \right]^{2/3} \approx 12 \left[\frac{2(\gamma-1)}{3\gamma-1} \right]^{2/3} \left(\frac{A}{Z} \right)^{1/3} \frac{I_{(14)}^{2/3}}{\lambda_{\mu}^{2/3}}, \quad (1)$$

где $\rho_{cr} \approx 1.8 \cdot 10^{-3} A/Z \lambda_{\mu}^2$ — критическая плотность в г/см³, A и Z — атомное число и степень ионизации плазмы, λ_{μ} — длина волны в мкм, $I_{(14)}$ — интенсивность в единицах 10^{14} Вт/см², γ — показатель адиабаты.

Таблица 2. Условия проведения и результаты экспериментов, а также результаты численных расчетов по исследованию временной динамики скорости УВ: h_p и ρ — толщина и средняя плотность пористого поглотителя; h_g — толщина вакуумного промежутка между слоем пористого поглотителя и слоем алюминия; h_0 , h_1 и h_2 — толщина базового слоя и ступеней слоя алюминия; $E_{2\omega}$ — энергия лазерного импульса второй гармоники в пятне облучения; I — интенсивность лазерного излучения в центральной однородной части пятна; Δt_1 и Δt_2 — разновременность между выходом УВ соответственно из базового слоя и первой ступени и из первой и второй ступеней; $V_{1(ex)}$ и $V_{2(ex)}$ — средние скорости УВ соответственно в первой и второй ступенях, измеренные в эксперименте; $V_{1(c)}$ и $V_{2(c)}$ — средние скорости УВ в первой и второй ступенях в расчете по программе СНД

№	h_p , мкм	ρ , мг/см ³	h_g , мкм	h_0 ; h_1 ; h_2 , мкм	$E_{2\omega}$, Дж	I , 10 ¹³ Вт/см ²	Δt_1 ; Δt_2 , пс	$V_{1(ex)}$; $V_{2(ex)}$, км/с	$V_{1(c)}$; $V_{2(c)}$, км/с
1	348	10	53	20; 13; 12	210	1.3	580; 540	23.3; 22.6	23; 20
2	339	10	41	20; 14; 16	180	1.1	630; 740	23.2; 21.5	22; 19
3	323	20	23	20; 12; 10	190	1.1	510; 550	22.9; 21.3	23; 21
4	280	24	22	20; 16; 16	310	1.3	720; 710	21.9; 22.8	23; 21
5	283	24	22	20; 11; 11	320	1.6	390; 470	29.7; 25.1	25; 23
6	300	25	38	20; 16; 13	420	1.8	580; 590	27.4; 22.2	23; 21

В приближении полностью ионизованной плазмы поглотителя ($A/Z \approx 2$, $\gamma = 5/3$) при $\lambda_\mu = 0.53$ мкм для $I = 0.15 \cdot 10^{14}$ Вт/см² оценка по формуле (1) дает значение $P_{ab} = 3.2$ Мбар, которая находится в хорошем согласии с результатами численных расчетов. Приближенная оценка увеличения давления при переходе УВ из поглотителя с плотностью ρ_a в слой твердого вещества с плотностью ρ_s дается выражением [12, 16]

$$G \approx \left[\frac{(1 + \beta^{1/2})}{\left(1 + \beta^{1/2} \frac{\rho_a}{\rho_s}\right)} \right]^2, \tag{2}$$

в котором $\beta = (1 + \gamma_a) / (1 + \gamma_s)$, γ_a и γ_s — показатели адиабаты в поглотителе и твердой части мишени. При плотности поглотителя, много меньшей плотности твердой части мишени, $\rho_a \ll \rho_s$, выражение (2) дает масштаб предельного увеличения давления около 4. Давление УВ в алюминии 7.5 Мбар, полученное в численных расчетах, выполненных с учетом реального УРС алюминия, соответствует увеличению давления по сравнению с давлением в поглотителе (3.5 Мбар) примерно в 3 раза, что близко к предельному.

В табл. 2 представлены условия проведения и результаты экспериментов, а также численные расчеты, относящиеся к исследованию временной динамики УВ, выполненного с использованием мишеней, содержащих двухступенчатый слой алюминия.

На рис. 6 в качестве примера представлена хронограмма эксперимента №6 из табл. 2, которая по-

казывает распространение УВ по ступенькам.

Результаты экспериментов свидетельствуют о высокой степени стационарности распространения УВ на дистанции около 30 мкм в течение времени до 1.5 нс. Снижение скорости УВ во второй ступеньке алюминия составляло не более 10–15% от скорости УВ в первой ступеньке. Столь высокая степень стационарности УВ и столь незначительное искажение пространственной формы ее фронта с большим запасом удовлетворяют возможностям пространственного и временного разрешения методов диагностики, применяемых в современных экспериментах по исследованию УРС. Численные расчеты были выполнены по одномерной программе СНД, использование которой обосновано результатами, свидетельствующими о плоском фронте УВ. Результаты расчетов показывают хорошее согласие с результатами экспериментов.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально обоснована высокая эффективность использования малоплотного поглотителя излучения тераваттного лазерного импульса наносекундной длительности для генерации плоской стационарной УВ при предельно высокой передаче давления твердому веществу от поглотителя. Для условий актуальных для исследования УРС установлены длительность стационарного распространения УВ в твердом веществе и степень сохранения плоского фронта такой волны.

При облучении мишеней, содержащих слой пористого поглотителя с плотностью 0.01–0.025 г/см³ и толщиной от 200 до 400 мкм, импульсом излучения второй гармоники Nd-лазера с интенсивностью около 10¹³ Вт/см² зарегистрировано стационарное распространение плоских УВ в алюминиевом слое со скоростью 20–30 км/с, изменение которой в поперечном направлении составило не более 5%, в течение периода времени, превышающего 1 нс, при близком к предельному увеличению давления от 3–3.5 Мбар в слое поглотителя до 7–10 Мбар в слое алюминия. Столь высокая степень стационарности УВ и незначительное искажение пространственной формы ее фронта с большим запасом удовлетворяют требованиям современного эксперимента по исследованию УРС.

Имея в виду известную зависимость давления, инициирующего УВ, от интенсивности и длины волны воздействующего лазерного излучения $P \propto (I/\lambda)^{2/3}$ [25, 26], при увеличении интенсивности импульса на порядок можно прогнозировать увеличение давления стационарной плоской УВ в 4.5 раза — до 40 Мбар для второй гармоники излучения Nd-лазера и в 6 раз — до 50 Мбар для третьей гармоники.

Финансирование. Исследование выполнено в рамках научной программы Национального центра физики и математики (проект «Физика высоких плотностей энергии. Этап 2023-2025»).

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений*, Физматлит, Москва (2008).
2. A. E. Bugrov, I. N. Burdonskii, V. V. Gavrilov et al., *Laser and Part. Beams* **17**, 415 (1999).
3. A. Caruso, C. Strangio, S. Yu. Gus'kov, V. B. Rozanov, *Laser and Part. Beams* **18**, 25 (2000).
4. T. Hall, D. Batani, W. Nazarov et al., *Laser and Part. Beams* **20**, 303 (2002).
5. Ph. Nicolaï, M. Olazabal-Loumé, S. Fujioka et al., *Phys. Plasmas* **19**, 113105 (2012).
6. S. Depierreux, C. Labaune, D. T. Michel et al., *Phys. Rev. Lett.* **102**, 195005 (2009).
7. M. Tanabe, H. Nishimura, S. Fujioka et al., *Appl. Phys. Lett.* **93**, 051505 (2008).
8. S. Yu. Gus'kov, M. Cipriani, R. De Angelis et al., *Plasma Phys. Controll. Fusion* **57**, 125004 (2015).
9. R. De Angelis, F. Consoli, S. Yu. Gus'kov et al., *Phys. Plasmas* **22**, 072701 (2015).
10. A. Benuzzi, M. Koenig, J. Krishnan et al., *Phys. Plasmas* **5**, 2827 (1998).
11. M. Temporal, S. Atzeni, D. Batani, and M. Koenig, *Euro. Phys. J. D* **12**, 509 (2000).
12. D. Batani, A. Balducci, W. Nazarov et al., *Phys. Rev. E* **63**, 046410 (2001).
13. J. Limpouch, N. N. Demchenko, S. Yu. Gus'kov et al., *Plasma Phys. Controll. Fusion* **46**, 1831 (2004).
14. И. А. Белов, С. А. Бельков, С. В. Бондаренко и др., *ЖЭТФ* **161**, 403 (2022).
15. С. А. Бельков, С. Г. Гаранин, В. Г. Рогачев, С. Ю. Гуськов, *Мощные лазеры, исследования в области физики высоких плотностей энергии*, Сборник тезисов докладов XLVIII Международной (Звенигородской) конференции по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу (2021).
16. S. Yu. Gus'kov, H. Azechi, N. N. Demchenko et al., *Plasma Phys. Controll. Fusion* **51**, 095001 (2009).
17. С. Г. Гаранин, А. И. Зарецкий, Р. И. Ильяев и др., *КЭ* **35**, 299 (2005).
18. Д. С. Корниенко, А. Г. Кравченко, Д. Н. Литвин и др., *ПТЭ* **2**, 78 (2014).
19. С. А. Бельков, Г. В. Долголева, *Вопросы атомной науки и техники, сер. Мат. моделирование физ. процессов* **1**, 59 (1992).
20. С. А. Бельков, С. В. Бондаренко, Е. И. Митрофанов, *КЭ* **30**, 963 (2000).
21. В. Ф. Тишкин, В. В. Никишин, И. В. Попов, А. П. Фаворский, *Матем. моделирование* **7**, 15 (1995).
22. С. Ю. Гуськов, В. Б. Розанов, *КЭ* **24**, 715 (1997).
23. S. Yu. Gus'kov, *J. Russian Laser Res.* **31**, 574 (2010).
24. M. Cipriani, S. Yu. Gus'kov, R. De Angelis et al., *Laser and Part. Beams* **36**, 121 (2018).
25. Yu. V. Afanasiev and S. Yu. Gus'kov, in: *Nuclear Fusion by Inertial Confinement. A Comprehensive Treatise*, ed. by G. Velarde et al., CRC Press (1992), p. 99.
26. J. Lindl, *Phys. Plasmas* **2**, 3933 (1995).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ КРИТЕРИЙ НЕЙТРАЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ УДАРНЫХ ВОЛН В ГИДРОДИНАМИКЕ И ЕГО СЛЕДСТВИЯ

А. В. Конюхов*

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

Поступила в редакцию 30 октября 2023 г.,
после переработки 16 декабря 2023 г.
Принята к публикации 17 декабря 2023 г.

Показано, что критерий Конторовича нейтральной устойчивости релятивистских ударных волн (релятивистский аналог критерия Дьякова–Конторовича в классической гидродинамике), после исключения производной вдоль ударной адиабаты Тауба–Гюгонио с использованием соотношений на релятивистском ударно-волновом разрыве, сводится к ограничению на изоэнтальпийную производную внутренней энергии по удельному объему в системе покоя: $p > -(\partial\varepsilon/\partial v)_w > p_0$. Полученная формулировка справедлива и в классической гидродинамике. Выведены следствия данной формулировки для ударных волн с однофазным и двухфазным конечными состояниями в среде с фазовым переходом первого рода. Показано влияние параметра Риделя и изохорной теплоемкости на реализуемость нейтрально устойчивых ударных волн. В модельной постановке задачи исследовано влияние локальной термодинамической неравновесности на затухание возмущений нейтрально устойчивой ударной волны.

DOI: 10.31857/S0044451024040138

1. ВВЕДЕНИЕ

Линейная теория устойчивости ударных волн в средах с произвольными термодинамическими свойствами выделяет диапазон параметров ударной волны, в котором в рамках анализа линеаризованной задачи для уравнений, описывающих эволюцию возмущений, последние не растут и не затухают. Поток энергии акустической составляющей вторичных волн в этом случае направлен от ударной волны в сторону ударно-сжатого вещества, т. е. ударная волна является источником вынужденного излучения звука, если имеет место нелинейная устойчивость, или спонтанного в противном случае. Для обозначения этого диапазона в литературе используются термины: неустойчивость Дьякова–Конторовича, спонтанное излучение звука ударной волной, нейтральная (в рамках линейной теории) устойчивость ударной волны. С выполнением условий нейтраль-

ной устойчивости связывают сложное поведение ударных волн, состоящее в аномально медленном затухании возмущений и связанной с этим неоднородностью параметров за ее фронтом.

Впервые анализ устойчивости нерелятивистской ударной волны к малым двумерным возмущениям в среде с произвольными термодинамическими свойствами был выполнен С. П. Дьяковым [1] с использованием метода нормальных мод и позднее уточнен В. М. Конторовичем [2]. В рамках проведенного исследования были получены критерии неустойчивости ударной волны, связывающие безразмерную производную вдоль ударной адиабаты $L = j^2(\partial V/\partial p)_H$, $j = \rho v$ — плотность потока массы через поверхность ударной волны, число Маха течения за фронтом ударной волны (M) и степень сжатия вещества в ударной волне:

$$L < -1 \quad \text{или} \quad L > 1 + 2M \quad (1)$$

(неустойчивость),

$$L > \frac{1 - M^2(1 + V_0/V)}{1 - M^2(1 - V_0/V)} \quad (2)$$

(нейтральная устойчивость).

* E-mail: konyukhov_av@mail.ru

Впоследствии эти условия были вновь получены на основе более общего математического подхода [3]. В работе Конторовича [4] анализ был обобщен на случай релятивистской гидродинамики и получена релятивистская формулировка критериев устойчивости, которые в нерелятивистском пределе переходят в (1), (2). В [5] введен релятивистский аналог параметра L и предложена формулировка критериев устойчивости ударной волны, полученных в [4], посредством этого параметра. До настоящего времени выполнение (2) фиксировалось для ударных волн в металлах [6–8], в условиях неравновесной ионизации в газах [9, 10], в реальном газе [11–13]. Установлено выполнение этого условия в горячей плазме углерода, кремния, алюминия, ниобия [14], в неадиабатических условиях при протекании реакций [15, 16]. В большинстве случаев реализация условия обнаруживалась в результате непосредственной проверки выполнения (2) на ударной адиабате.

Впервые на тот факт, что условие нейтральной устойчивости ударной волны, после исключения из него параметра L с использованием соотношений на ударно-волновом разрыве, существенно упрощается, было указано в [17] для случая нерелятивистской ударной волны. Позднее устойчивость релятивистских ударных волн в линейном приближении была повторно исследована в [18, 19] на основе метода, аналогичного [3]. Исследование корректности смешанной задачи для уравнений, описывающих эволюцию возмущений с использованием условия Лопатинского, привело к формулировке критерия нейтральной устойчивости ударной волны в виде ограничения на производные уравнения состояния. На основе полученных результатов был рассмотрен вопрос устойчивости ударных волн для некоторых уравнений состояния [11, 20]. Термодинамическая формулировка в виде ограничения на термодинамические производные обладает преимуществом непосредственной, без построения ударных адиабат для конкретного уравнения состояния, связи между термодинамическими свойствами среды и устойчивостью ударной волны и является удобным инструментом для анализа реализуемости нейтрально устойчивых ударных волн в рамках релятивистской и классической гидродинамики.

Изучению этой связи для сред с фазовыми переходами посвящена данная работа. В разд. 2 на основе результата Конторовича [4] получена эквивалентная термодинамическая формулировка критерия нейтральной устойчивости релятивистской ударной волны в виде ограничения на изоэнтальпийную производную внутренней энергии по удельному

объему. В разд. 3 даны примеры применения этого термодинамического критерия для оценки реализуемости нейтральной устойчивости ударных волн в средах с различными уравнениями состояния. В разд. 4 показано, что в термодинамической формулировке критерия нейтральной устойчивости ударных волн одинаково записывается в релятивистском и нерелятивистском случаях. В разд. 5 выведены следствия данной формулировки для ударных волн с однофазным и двухфазным конечными состояниями в среде с фазовым переходом первого рода. Показано влияние параметра Риделя и изохорной теплоемкости на реализуемость нейтрально устойчивых ударных волн. В разд. 6 в рамках модельной постановки задачи, которая опирается на результаты предыдущих разделов, показано влияние неравновесности внутренних степеней свободы молекул на затухание возмущений нейтрально устойчивой ударной волны.

2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ КРИТЕРИЙ НЕЙТРАЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ УДАРНЫХ ВОЛН

Критерий нейтральной устойчивости релятивистской ударной волны в рамках специальной теории относительности впервые получен Конторовичем на основе исследования устойчивости методом нормальных мод. Результат представлен в системе отсчета, связанной с ударно-волновым разрывом, с использованием системы единиц, в которой скорость света равна 1. Критерий сформулирован в виде следующей цепочки неравенств [4]:

$$-\frac{1}{u_y^2} \left(1 + 2\gamma \frac{u_y}{c} \right) < \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_H < -\frac{1}{u_y^2} \frac{1 - M^2 - (1 + 2u_y^2) M^2 / (u_y^2 \alpha)}{1 - M^2 + M^2 / (u_y^2 \alpha)}. \quad (3)$$

Здесь

$$\gamma = 1/\sqrt{1 - v^2},$$

$$\alpha = [h]/[p] - 2,$$

где $[\cdot]$ обозначает скачок соответствующей величины на ударно-волновом разрыве; $u_y = \gamma v$ — компонента 4-вектора скорости, нормальная к поверхности ударной волны; v — соответствующая компонента гидродинамической скорости, $M = v/c$ — число Маха течения за фронтом ударной волны, c — скорость звука:

$$c^2 = (\partial p / \partial e)_S;$$

e — плотность внутренней энергии; p — давление; $h = e + p$ — плотность энтальпии; производная $(\partial h / \partial p)_H$ берется вдоль ударной адиабаты Тауба–Гюгонио [21]:

$$h_0^2 V_0^2 - h^2 V^2 + (p - p_0)(h_0 V_0^2 + h V^2) = 0, \quad (4)$$

где индекс «0» относится к состоянию перед ударной волной; V — удельный объем в связанной системе отсчета. В зависимости от рассматриваемой системы удельные величины приходятся на частицу, единицу барионного числа или единицу массы.

Левое неравенство в (3) для определения границы нейтральной устойчивости ударной волны не существенно, поскольку участок неустойчивости

$$-\frac{1}{u_y^2} \left(1 + 2\gamma \frac{u_y}{c} \right) > \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_H, \quad (5)$$

соответствующий экспоненциальному росту возмущений, на ударной адиабате всегда перекрывается областью структурной неустойчивости или метастабильного поведения ударной волны. Интерес представляет правое неравенство, так как оно определяет границу области устойчивых ударных волн и области нейтральной устойчивости. Рассмотрим условия, которым должно удовлетворять уравнение состояния вещества, чтобы в нем были возможны ударные волны, отвечающие (3). Для этого преобразуем правое неравенство (3), исключив производную вдоль ударной адиабаты и скорость, с использованием соотношений на релятивистском ударно-волновом разрыве. Запишем это неравенство в эквивалентном виде

$$\frac{1 + u_y^2 q}{2(1 + u_y^2)} < \frac{1}{1 + (M^{-2} - 1)u_y^2 \alpha}, \quad (6)$$

где по определению

$$q = \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_H,$$

и преобразуем отдельно левую и правую части (6). Согласно (4) приращения плотности энергии, давления и удельного объема вдоль ударной адиабаты Тауба–Гюгонио связаны соотношением

$$\frac{X_0}{X} dp + \frac{[p] - h}{X} dX = de, \quad (7)$$

где $X \equiv hV^2$. Используя соотношение на ударно-волновом разрыве

$$\frac{X_0}{X} = u_y^{-2} \frac{[p]}{h} + 1, \quad (8)$$

тождество

$$v^2 = \frac{u_y^2}{1 + u_y^2}$$

и вводя обозначения

$$g = \frac{[p]}{h} - 1, \quad \bar{V}_p = \frac{h}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_e, \quad \bar{V}_e = \frac{h}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial e} \right)_p, \quad (9)$$

получим выражение для левой части (6):

$$\frac{1 + u_y^2 q}{2(1 + u_y^2)} = \frac{1 + g(\bar{V}_p v^2 - \bar{V}_e)}{1 + g(\bar{V}_p c^2 - \bar{V}_e)}. \quad (10)$$

Из соотношений на релятивистском ударно-волновом разрыве следует выражение для параметра α :

$$\alpha = \left(1 - \frac{[p]}{h} \right) / \left(u_y^2 + \frac{[p]}{h} \right). \quad (11)$$

С учетом (11) правая часть (6) приводится к виду

$$\frac{1}{1 + (M^{-2} - 1)u_y^2 \alpha} = \frac{1 + g(1 - v^2)}{1 + g(1 - c^2)}. \quad (12)$$

После подстановки преобразованных выражений (10) и (12) в (6) имеем

$$\frac{1 + g(\bar{V}_p v^2 - \bar{V}_e)}{1 + g(\bar{V}_p c^2 - \bar{V}_e)} < \frac{1 + g(1 - v^2)}{1 + g(1 - c^2)}. \quad (13)$$

Из соотношения для квадрата скорости звука

$$c^2 = -(1 + \bar{V}_e) / \bar{V}_p > 0,$$

ограничения на параметр g , которое следует из соотношений на ударно-волновом разрыве:

$$-1 < g < -1/2,$$

принципа причинности $c < 1$ и условия эволюционности ударно-волнового разрыва $v < c$ следует, что знаменатель правой части (13) положителен, а знак знаменателя левой части неравенства противоположен знаку $\bar{V}_p$. После приведения к общему знаменателю, деления на g , $\bar{V}_p$ и $v^2 - c^2$, приходим к неравенству, эквивалентному (13),

$$[p] (1 - \bar{V}_e / \bar{V}_p) > hc^2. \quad (14)$$

С учетом тождества

$$1 - \bar{V}_e / \bar{V}_p = w_\varepsilon|_V,$$

где

$$w_\varepsilon|_V = \left(\frac{\partial w}{\partial \varepsilon} \right)_V,$$

$\varepsilon = Ve$ — внутренняя энергия, $w = \varepsilon + pV$ — энтальпия, (14) принимает вид

$$hc^2 - w_\varepsilon|_V[p] < 0. \quad (15)$$

Условие (15) равносильно критерию нейтральной устойчивости ударной волны в формулировке Конторовича. Термодинамическое тождество

$$w_\varepsilon|_V(\varepsilon_V|_w + p) = hc^2,$$

доказательство которого дано в Приложении, можно записать в виде

$$w_\varepsilon|_V(G + [p]) = hc^2, \quad (16)$$

где

$$G = \varepsilon_V|_w + p_0.$$

Выразив производную $w_\varepsilon|_V$ из (16), после подстановки в (15) получим эквивалентную запись условия нейтральной устойчивости ударной волны:

$$\frac{G}{G + [p]} hc^2 < 0, \quad (17)$$

из которой следует, что условие нейтральной устойчивости выполняется тогда и только тогда, когда параметр G заключен в диапазоне $-[p] < G < 0$, что равносильно ограничению на производную внутренней энергии:

$$p > -\varepsilon_V|_w > p_0. \quad (18)$$

Левое неравенство в (18) равносильно условию $w_\varepsilon|_V > 0$, другая запись которого имеет вид $\Gamma > -1$, где

$$\Gamma = V p_T|_V / \varepsilon_T|_V$$

— параметр Грюнайзена. Невыполнение этого условия представляется экзотичным, хотя не противоречит законам термодинамики. В этих условиях силу критерия приобретает правое неравенство

$$-\varepsilon_V|_w > p_0, \quad (19)$$

которое чаще всего не выполняется и выполнение которого в ограниченной области фазовой диаграммы означает реализуемость нейтральной устойчивости ударных волн. Это условие выполняется при отрицательной производной в левой части (19) в первую очередь для ударных волн высокой интенсивности. Приведем ряд примеров.

3. ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО КРИТЕРИЯ

Релятивистское уравнение состояния газа невзаимодействующих частиц [22],

$$w = \frac{K_3(1/(w - \varepsilon))}{K_2(1/(w - \varepsilon))}, \quad (20)$$

где K_2 и K_3 — модифицированные функции Бесселя второго рода второго и третьего порядка, не допускает выполнение (19) в силу того, что левая часть неравенства равна нулю. Аналогично уравнения состояния ультрарелятивистского газа, излучения, нерелятивистского идеального газа, а также любое калорическое уравнение состояния, связывающее энтальпию и внутреннюю энергию функциональной зависимостью вида $f(w, \varepsilon) = 0$, или в параметрической записи $pV = f(T)$, $\varepsilon = \varepsilon(T)$, допускают существование только устойчивых в рамках линейной теории [1–4] ударных волн. Одним из приложений релятивистской гидродинамики является моделирование ударного сжатия ядерной материи при столкновении релятивистских ядер в коллайдерах, приводящего к образованию кварк-глюонной плазмы и последующему ее расширению и адронизации. На этапе столкновения параметры кварк-глюонной плазмы оцениваются из соотношений на ударно-волновом разрыве, и вопрос устойчивости ударной волны поднимался в литературе, см., например, [23–25]. Калорическое уравнение состояния кварк-глюонной плазмы в рамках модели мешков (M.I.T. bag model, см. [26]), при выводе которого пренебрегается массой кварков, имеет вид

$$w = \frac{4}{3}(\varepsilon - BV), \quad (21)$$

где $B > 0$ — константа модели мешков. Следовательно, выполнение (3) для ударных волн с конечным состоянием в области фазовой диаграммы ядерного вещества, соответствующей кварк-глюонной плазме, невозможно, если влияние корректирующих поправок к (21) не превысит стабилизирующее влияние константы B .

Пусть уравнение состояния вещества задано в параметрической форме

$$p = p(V, T), \quad \varepsilon = \varepsilon(V, T). \quad (22)$$

Перейдем в (19) от переменных (p, w) к переменным (V, T) . Такой переход является взаимно однозначным. В результате получим

$$(pV)_V|_T - \xi(Vp_V|_T + Tp_T|_V) > p_0, \quad (23)$$

$$\xi = \frac{1}{1 + \varepsilon_T|_V/(Vp_T|_V)}.$$

Необходимое условие реализуемости нейтральной устойчивости, соответствующее пределу ударных волн бесконечной интенсивности, $(p_0 \rightarrow 0)$ в (23), может быть записано в виде

$$(pV)_{V|T} c_V > Vp_T|_V \varepsilon_V|_T, \quad (24)$$

где

$$\varepsilon_V|_T = Tp_T|_V - p, \quad c_V = \varepsilon_T|_V.$$

Следовательно, для среды с положительным параметром Грюнайзена, что является наиболее распространенным случаем для реальных сред, независимость внутренней энергии от объема $\varepsilon = \varepsilon(T)$ либо отрицательность производной $\varepsilon_V|_T < 0$ при $(pV)_{V|T} > 0$ означает безусловную (независимо от c_V) реализуемость нейтрально устойчивых ударных волн. В этом случае существует пороговая интенсивность ударной волны, выше которой критерий Дьякова–Конторовича выполняется. В оставшихся случаях реализуемость нейтральной устойчивости определяется величиной изохорной теплоемкости. И, напротив, если $(pV)_{V|T} < 0$, неотрицательность $\varepsilon_V|_T$ влечет безусловную устойчивость ударных волн в соответствии с этим критерием. На таких примерах мы видим, как свойство вынужденного или спонтанного излучения звука ударной волной одновременно с фактом ее нейтральной устойчивости в рамках линейной теории определяется по уравнению состояния без построения ударных адиабат и проверки критерия в его первоначальном виде.

4. НЕРЕЛЯТИВИСТСКИЙ ПРЕДЕЛ

Полученная в рамках более общей теории форма записи условия нейтральной устойчивости ударной волны (18) одинаково справедлива для релятивистских и нерелятивистских ударных волн. В качестве иллюстрации этого утверждения выведем ее непосредственно из (2). Приращения переменных вдоль ударной адиабаты

$$\varepsilon - \varepsilon_0 + \frac{1}{2}(p + p_0)(V - V_0) = 0 \quad (25)$$

связаны соотношением

$$\varepsilon_V|_p dV + \varepsilon_p|_V dp + \frac{V - V_0}{2} dp + \frac{p + p_0}{2} dV = 0, \quad (26)$$

которое с учетом выражения для скорости звука и соотношений на ударно-волновом разрыве приводит к следующему выражению для параметра Дьякова:

$$L = -1 + \frac{1 - M^2}{1 - \frac{1}{2}(p - p_0)/(p + \varepsilon_V|_p)}. \quad (27)$$

Так как, с другой стороны, (2) равносильно

$$L > -1 + \frac{1 - M^2}{\frac{1}{2}(1 - M^2(V - V_0)/V)}, \quad (28)$$

условие Дьякова–Конторовича можно записать в виде

$$\frac{1 - M^2}{1 - \frac{1}{2}(p - p_0)/(p + \varepsilon_V|_p)} > \frac{1 - M^2}{\frac{1}{2}(1 - M^2(V - V_0)/V)}. \quad (29)$$

$M < 1$, $V_0 > V$, следовательно, обе дроби положительны и условие принимает вид

$$M^2 \frac{V_0 - V}{V} > 1 - \frac{p - p_0}{p + \varepsilon_V|_p}. \quad (30)$$

С учетом тождеств

$$\frac{c^2}{V^2} = \frac{p + \varepsilon_V|_p}{\varepsilon_p|_V}, \quad M^2 = \frac{p - p_0}{V_0 - V} \frac{V^2}{c^2} \quad (31)$$

имеем

$$w_\varepsilon|_V[p] > c^2/V, \quad (32)$$

что является нерелятивистским аналогом (15). Используя нерелятивистский предел тождества (16)

$$w_\varepsilon|_V(G + [p]) = c^2/V, \quad (33)$$

имеем окончательно

$$p > -\varepsilon_V|_w > p_0.$$

Ожидаемо приходим к результату, полученному в рамках релятивистской гидродинамики. Метод нормальных мод и метод исследования корректности смешанной задачи для возмущений одинаково определяют границы устойчивости, соответственно, ограничения на производные уравнения состояния за фронтом нейтрально устойчивой ударной волны [11]

$$\frac{\rho}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_\varepsilon < 1, \quad 1 + \frac{1}{\rho \varepsilon_p|_V} > 0 \quad (34)$$

эквивалентны (18). Действительно, соотношения

$$-\varepsilon_V|_w = \frac{w_V|_\varepsilon}{w_\varepsilon|_V} = \frac{p + Vp_V|_\varepsilon}{1 + V/\varepsilon_p|_V} > p_0,$$

$$p + \varepsilon_V|_w = \frac{hc^2}{w_\varepsilon|_V} = \frac{hc^2}{1 + V/\varepsilon_p|_V} > 0$$

показывают связь между (34) и (18). При этом (18) имеет простую термодинамическую трактовку: нейтрально устойчивые ударные волны возможны только в условиях, когда внутренняя энергия уменьшается при расширении в изохорном процессе, а границами нейтральной устойчивости в пространстве термодинамических переменных являются линии уровня производной внутренней энергии по объему $\varepsilon_V|_w$.

5. НЕЙТРАЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ УДАРНЫХ ВОЛН И ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПЕРВОГО РОДА

5.1. Двухфазные состояния за фронтом ударной волны

Для ударных волн с конечным состоянием в двухфазной области фазового перехода ($p = p_s(T)$ и $p_V|_T = 0$, где p_s — давление на линии насыщения) условие (24) принимает вид

$$\frac{c_V}{R} > \theta (\theta / (1 - I^{-1}) - 1) Z, \quad (35)$$

где

$$Z = \frac{pV}{RT}$$

— коэффициент сжимаемости,

$$\theta = \frac{d(\ln p_s)}{d(\ln T)}$$

— функция температуры, характеризующая наклон кривой фазового равновесия в плоскости переменных (p, T) , $I = p/p_0$ — перепад давления на фронте ударной волны. Необходимое условие реализуемости нейтрально устойчивых ударных волн, соответствующее пределу ударных волн бесконечной интенсивности, есть

$$\frac{c_V}{R} > \theta (\theta - 1) Z. \quad (36)$$

Из (36) следует безусловная (независимо от c_V) реализуемость нейтральной устойчивости сильных ударных волн при $0 < \theta < 1$. Ударная волна в этом случае является нейтрально устойчивой при перепаде давления на фронте $I > (1 - \theta)^{-1}$. В случае $\theta < 0$ и $\theta > 1$ реализуемость таких ударных волн определяется величиной изохорной теплоемкости. Фазовому переходу жидкость–газ для широкого круга веществ соответствует случай $\theta > 1$.

Значение θ в критической точке является параметром подобия термодинамических свойств различных веществ (параметр Риделя, $\alpha = (d(\ln p)/d(\ln T))_c$) и в рамках закона соответственных состояний аппроксимируется зависимостью

$$\alpha = 4.919\omega + 5.811,$$

где ω — ацентрический фактор Питцера, что с учетом корреляции для сжимаемости

$$Z_c = 0.291 - 0.080\omega$$

дает

$$(\theta (\theta - 1) Z)_c \approx 8.135 + 12.97\omega.$$

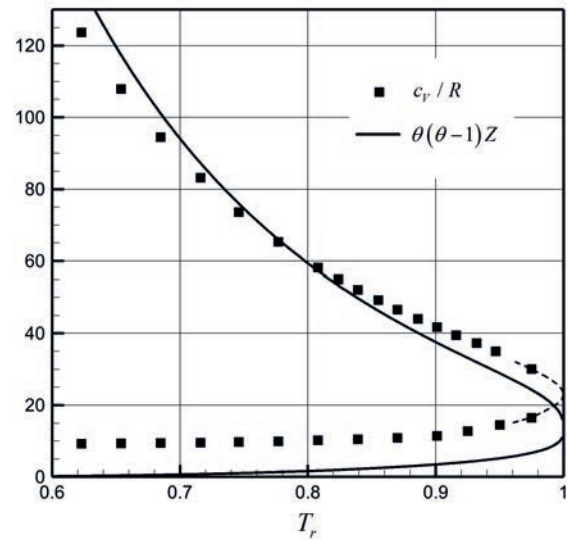


Рис. 1. Левая и правая части (36) для H_2O на границе двухфазной области в зависимости от приведенной температуры

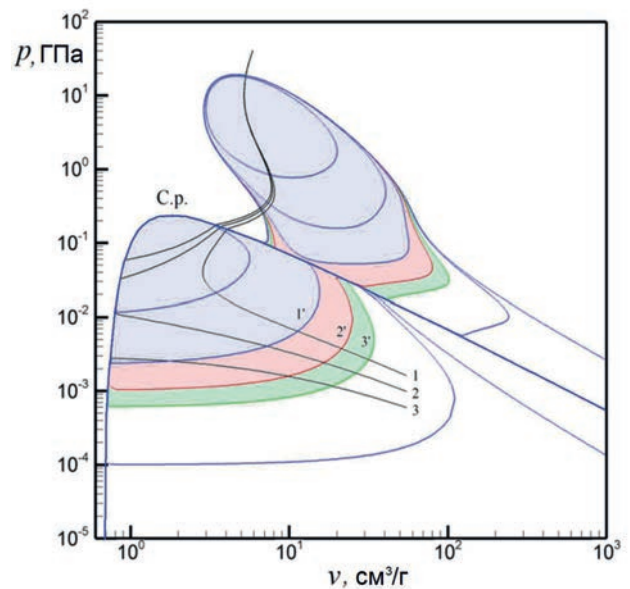


Рис. 2. Линии уровня $\varepsilon_V|_w$ для магнетита, k' — граница нейтральной устойчивости $\partial\Omega^{(p_k)}$, где p_k — начальное давление ударной адиабаты k , С.р. — критическая точка

На границе двухфазной области со стороны насыщенной жидкости и насыщенного пара правая часть (36) является функцией температуры. Эти зависимости, следующие из закона соответственных состояний для ацентрического фактора воды $\omega = 0.344$ [27], показаны на рис. 1, где также представлены данные о теплоемкости жидкой воды и пара на гра-

нице двухфазной области со стороны двухфазных состояний [28]. Правая и левая части (36) внутри двухфазной области на изотерме являются линейными функциями удельного объема, следовательно, выполнения неравенства на границах двухфазной области со стороны жидкости и газа достаточно, чтобы оно выполнялось во всех внутренних точках. Из рис. 1 следует, что (36) выполняется в околоритической области при температуре, превышающей приблизительно 0.78, при всех значениях удельного объема. При меньшей приведенной температуре появляются двухфазные состояния с преобладающей долей пара, для которых (36) не выполняется. Похожая картина имеет место и для других веществ. В [7] на основе широкодиапазонного уравнения состояния показана аналогичная картина нейтральной устойчивости ударных волн с конечным состоянием в двухфазной области металлов. На рис. 2 для широкодиапазонного уравнения состояния магния (см. [7]) показаны области нейтральной устойчивости ударных волн, построенные как линии уровня $\varepsilon_V|_w$. Обозначение k' соответствует границе области $\partial\Omega^{(p_k)}$, где p_k — начальное давление ударной адиабаты k . Каждая из показанных ударных адиабат имеет участки нейтральной устойчивости на пересечении с соответствующей областью $\Omega^{(p_k)}$ как в двухфазной, так и в однофазной области.

5.2. Однофазные состояния за фронтом ударной волны

Рассмотрим следствия (23) для ударных волн с конечным состоянием в однофазной области фазового перехода при положительном наклоне кривой фазового равновесия в критической точке $\theta_c > 0$. Из непрерывности $p_V|_T$ при переходе через критическую точку из двухфазной области в однофазную следует, что между бинодалью фазового перехода и кривой Бойля (определяемой условием $(pV)_V|_T = 0$) в переменных (V, p) выполняется $(pV)_V|_T > 0$. Из непрерывности производной $p_T|_V$ в критической точке (соотношение Планка–Гиббса $(p_T|_V)_c = (dp_s/dT)_c$, означающее, что в критической точке наклон линии насыщения в координатах (T, p) равен наклону критической изохоры) следует непрерывность $\varepsilon_V|_T$, а из тождества

$$(\partial(\varepsilon_V|_T)/\partial T)|_V = (\partial c_V/\partial V)|_T$$

— ограниченность ее производной по температуре. Заметим, что модели, в которых теплоемкость при постоянном объеме зависит только от температуры,

приводят к постоянству $\varepsilon_V|_T$ на изохоре. Следовательно, если наклон кривой фазового равновесия в плоскости переменных (T, p) заключен в интервале $0 < \theta_c < 1$, в окрестности критической точки со стороны однофазных состояний существует пересечение областей $(pV)_V|_T > 0$ и $\varepsilon_V|_T < 0$, соответствующее безусловной реализуемости (независимо от теплоемкости c_V) нейтральной устойчивости ударных волн.

Граница нейтральной устойчивости на (V, p) -диаграмме в этом случае расположена между кривой Бойля и кривой $\varepsilon_V|_T = 0$ и проходит через точки их пересечения, если такие имеются. Если наклон кривой фазового равновесия удовлетворяет условию $\theta_c > 1$, то в окрестности критической точки со стороны однофазных состояний выполняются условия $(pV)_V|_T > 0$ и $\varepsilon_V|_T > 0$. Фазовый переход жидкость–газ соответствует этому случаю. Пусть $\varepsilon_V|_T$ сохраняет знак во всей области над бинодалью, как это имеет место для рассмотренных ниже моделей реального газа. Тогда, в зависимости от величины изохорной теплоемкости, нейтральная устойчивость ударных волн возможна только для состояний за фронтом ударной волны, заключенных между бинодалью и кривой Бойля. Так как предел большой теплоемкости соответствует выполнению условия нейтральной устойчивости ударных волн для всех состояний между бинодалью и кривой Бойля, а предел низкой теплоемкости — его невыполнению (в этом пределе (23) принимает вид $-\varepsilon_V|_T > 0$), существует пороговое значение теплоемкости, при котором нейтрально устойчивые ударные волны становятся возможны. Оценим этот порог на основе термодинамического критерия нейтральной устойчивости ударных волн для некоторых моделей реального газа.

5.3. Влияние теплоемкости

Пусть состояние жидкости и газа описывается единым уравнением состояния $\varepsilon = \varepsilon(p, V)$, как в случае уравнения Ван дер Ваальса. Из (29) заключаем, что граница $\partial\Omega^{(p_0)}$ области нейтральной устойчивости проходит через точки пересечения прямой $p = p_0$ и границы гиперболичности, определяемой условием $c = 0$, где c — адиабатическая скорость звука. Эти точки расположены на плоскости (V, p) ниже спинодали и соответствуют термодинамически неустойчивым состояниям. Рассмотрим уравнение состояния общего вида:

$$p = r(V)RT - A(V), \quad (37)$$

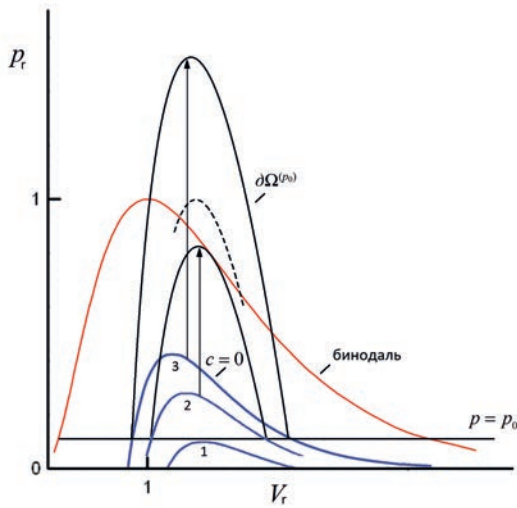


Рис. 3. Схема, показывающая зависимость области нейтральной устойчивости $\partial\Omega^{(p_0)}$ в реальных газах от изохорной теплоемкости. Кривые 1–3 — адиабатическая спинодаль для трех значений теплоемкости $c_{V3} > c_{V2} > c_{V1}$. $\Omega^{(p_0)}$ для каждого значения c_V определяется неравенством (43)

где $r(V)$, $A(V)$ — функции удельного объема. Зависимость (37) обобщает уравнение состояния газа Ван дер Ваальса, второе уравнение Дитеричи, различные приближения модели твердых сфер, уточняющие функцию $r(V)$, и модели члена притяжения $A(V)$. Для оценки реализуемости нейтральной устойчивости ударной волны в однофазной области слабую температурную зависимость этого члена, которая учитывается в полуэмпирических уравнениях состояния, можно линеаризовать в окрестности бинодали. При известной зависимости изохорной теплоемкости от температуры вида $\varepsilon_T|_V = c_V(T)$ фундаментальное уравнение такого газа записывается в параметрической форме:

$$\begin{aligned}\varepsilon(V, T) &= \varepsilon_0 + \int_0^T c_V(t') dt' + \int_{-\infty}^V A(v') dv', \\ s(V, T) &= s_0 + \int_0^T \frac{c_V(t')}{t'} dt' + R \int_{-\infty}^V r(v') dv'.\end{aligned}\quad (38)$$

Квадрат адиабатической скорости звука в такой среде есть

$$c^2 = V^2 \left(\left(\frac{rR}{c_V} - \frac{r'}{r} \right) (p + A) + A' \right), \quad (39)$$

$$r' = dr/dV, \quad A' = dA/dV.$$

Используя (39), выразим квадрат скорости звука через давление при $c = 0$, представив его как функцию объема $p|_{c=0} = \mathcal{H}(V, c_V)$:

$$c^2 = V^2 \left(\frac{rR}{c_V} - \frac{r'}{r} \right) (p - \mathcal{H}(V, c_V)), \quad (40)$$

$$\mathcal{H}(V, c_V) = -A' / \left(\frac{rR}{c_V} - \frac{r'}{r} \right) - A. \quad (41)$$

Для данной среды

$$e_p|_V = \frac{1}{V} \frac{\varepsilon_T|_V}{p_T|_V} = \frac{1}{rV} \frac{c_V}{R}. \quad (42)$$

Подстановка (40) и (42) в (32) приводит к условию нейтральной устойчивости ударной волны:

$$p - p_0 < \lambda (\mathcal{H}(V, c_V) - p_0), \quad (43)$$

$$\lambda = V \left(\frac{r'}{r} - \frac{R}{c_V} r \right) / \left(1 + V \frac{r'}{r} \right). \quad (44)$$

В случае газа с постоянной изохорной теплоемкостью кривая $p = \mathcal{H}(V, c_V)$ — адиабатическая спинодаль. Граница области нейтральной устойчивости $\partial\Omega^{(p_0)}$ в плоскости переменных (V, p) , в соответствии с (43), есть образ адиабатической спинодали при растяжении относительно прямой $p = p_0$ в направлении оси p с коэффициентом, зависящим от объема и теплоемкости. Это дает простую качественную картину положения области нейтральной устойчивости относительно бинодали, показанную на рис. 3, из которой следует, что если p_0 превышает максимум давления на адиабатической спинодали (кривая 1), (18) не выполняется даже в области метастабильных и нестабильных состояний. При повышении теплоемкости адиабатическая спинодаль смещается в область более высоких давлений и при некотором значении теплоемкости $\partial\Omega^{(p_0)}$ выходит в область термодинамически стабильных однофазных состояний (кривая 2). При дальнейшем увеличении теплоемкости становятся возможными сверхкритические давления за фронтом нейтрально устойчивой ударной волны (показана штриховой линией). При еще большей теплоемкости $\partial\Omega^{(p_0)}$ проходит через критическую точку фазового перехода и становятся возможными нейтрально устойчивые ударные волны со сверхкритической плотностью за фронтом ударной волны (кривая 3). Чтобы показать чувствительность пороговых значений теплоемкости к параметру θ_c , который согласно (36) играет важную роль в вопросе реализуемости нейтрально устойчивых ударных волн в околоскритической области, количественные оценки пороговых значений теплоемкости приведем для газов Ван дер Ва-

альса и Дитеричи. Согласно уравнению Ван дер Ваальса параметр подобия Риделя $\theta_c = 4$, в то время как для уравнения Дитеричи $\theta_c = 5$, что существенно ближе к экспериментальным значениям. Для газов Ван дер Ваальса и Дитеричи

$$r(V) = (V - b)^{-1}, \quad A(V) = \frac{a}{V^n},$$

и условие (43) имеет простой вид

$$\begin{aligned} p - p_0 &< \gamma \frac{V}{b} (\mathcal{H}(V, c_V) - p_0), \\ \mathcal{H}(V, c_V) &= \frac{a}{\gamma V^n} (n - \gamma - nb/V), \end{aligned} \quad (45)$$

где

$$\gamma = 1 + R/c_V.$$

Согласно (45) максимум давления на границе нейтральной устойчивости составляет

$$\max_{\partial\Omega^{(0)}}(p) = \frac{a}{b^n} \frac{(n - \gamma)^n (n - 1)^{n-1}}{n^{2n-1}}. \quad (46)$$

С учетом параметров критической точки

$$\begin{aligned} V_c &= \frac{n+1}{n-1}b, \quad p_c = \frac{a}{b^n} \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^{n+1}, \quad \theta_c = \frac{2n}{n-1}, \\ \frac{RT_c}{p_c V_c} &= \frac{4n}{(n-1)(n+1)} \end{aligned}$$

максимум давления на $\partial\Omega^{(0)}$, отнесенный к давлению в критической точке, есть

$$\max_{\partial\Omega^{(0)}}(p/p_c) = \frac{(n - \gamma)^n (n + 1)^{n+1}}{(n - 1)^2 n^{2n-1}}. \quad (47)$$

Согласно (47) граница нейтральной устойчивости ударных волн выходит в область сверхкритических давлений при условии

$$\gamma < n - \frac{(n-1)^{2/n} n^{(2n-1)/n}}{(n+1)^{(n+1)/n}}, \quad (48)$$

что дает

$$\gamma < 2 - (2/3)^{3/2} \approx 1.455$$

для газа Ван дер Ваальса ($n = 2$) и

$$\gamma < 5/3(1 - 5^{2/5}/2^{18/5}) \approx 1.405$$

для газа Дитеричи ($n = 5/3$).

Условие достижения в нейтрально устойчивой ударной волне сверхкритических плотностей получим, подставив в (45) параметры критической точки

$$\gamma < \left(\frac{2n}{n-1} - \frac{n-1}{n+1}(1-p_0) \right) / \left(p_0 + \frac{n+1}{n-1} \right). \quad (49)$$

Для уравнений состояния Ван дер Ваальса и Дитеричи имеем $\gamma < 1.222$ и $\gamma < 1.187$ соответственно. Следует отметить близость этих значений к условию реализуемости нейтрально устойчивых ударных волн с начальным состоянием в однофазной области. Согласно [13] реализация таких ударных волн становится возможной при $\gamma \approx 1.215$ и $\gamma \approx 1.199$ соответственно. Это условие отвечает касанию границы области нейтральной устойчивости $\partial\Omega^{(p_0)}$ ударной адиабатой с начальной точкой на бинодали фазового перехода при давлении p_0 .

Полученные оценки согласуются с общей тенденцией, вытекающей из (24) и непрерывности θ при переходе через критическую точку: чем выше значение параметра подобия Риделя для фазового перехода, тем выше пороговые значения изохорной теплоемкости, при которых реализуются нейтрально устойчивые ударные волны. Поскольку экспериментальные значения параметра Риделя ($\theta_c \approx 5.8$) превышают значения для уравнения Дитеричи ($\theta_c = 5$) и уравнения Ван дер Ваальса ($\theta_c = 4$), для реальных веществ можно ожидать еще более жестких ограничений, чем дают эти модели. В этом случае теплоемкости поступательных и вращательных степеней свободы молекул недостаточно для реализации нейтрально устойчивых ударных волн с конечным состоянием в однофазной области. Необходимо наличие термодинамических факторов, связанных с возбуждением внутренних степеней свободы, что привело бы к повышению теплоемкости или иных термодинамических факторов (поправок на неидеальность), приводящих к уменьшению величины изохорной производной внутренней энергии по удельному объему.

Модели сред, в которых до настоящего времени рядом авторов констатировалось выполнение условия нейтральной устойчивости ударных волн, дают представление о таких факторах. Для нейтрально устойчивых ударных волн с конечным состоянием в двухфазной области фазовой диаграммы таким фактором являются фазовые превращения. И здесь мы сталкиваемся со следующей проблемой.

Линейная теория устойчивости ударных волн с использованием метода нормальных мод или в рамках исследования корректности смешанной задачи для возмущений рассматривает ударную волну как поверхность разрыва, за которой выполняются условия локального термодинамического равновесия. В то же время факторы, которые приводят к выполнению условия нейтральной устойчивости, такие как возбуждение внутренних степеней свободы молекул, фазовые переходы в многофазной среде, иониза-

ция с установлением равновесия между электронной и ионной подсистемой и т. д., предполагают, что к узкой градиентной зоне с преимущественно вязкой структурой, которую можно рассматривать как ударно-волновой разрыв, примыкает протяженная зона релаксации среды к термодинамическому равновесию. При этом на вязком скачке в приближении замороженности процессов релаксации условие нейтральной устойчивости не выполняется. Ожидается, что взаимодействие ударно-волнового разрыва с зоной релаксации приведет к тем свойствам длинноволновых двумерных возмущений, которые предсказывает линейная теория, а именно: изменение закона затухания возмущений ударной волны по сравнению с тем случаем, когда ударная волна устойчива в линейном приближении; вынужденное (или спонтанное) излучение звука ударной волной. Здесь мы сошлемся на результат недавних работ [29, 30], в которых для ударной волны, удовлетворяющей условию (2), выполнен линейный анализ устойчивости с учетом релаксационной структуры и показано, что взаимодействие ударной волны и примыкающей к ней зоны релаксации согласуется с выводом классической теории об излучении звука ударной волной.

Вместе с тем линейный анализ не позволяет определить факт устойчивости или неустойчивости ударной волны при выполнении условия Дьякова–Конторовича и определить закон затухания (или роста) возмущений, который в этом случае определяется нелинейными членами разложения по амплитуде возмущений. Фактически выполнение этого условия просто сигнализирует о смене закона затухания возмущений по сравнению с устойчивой в рамках линейной теории ударной волной. Поэтому в следующем разделе мы рассмотрим влияние неравновесности внутренних степеней свободы на скорость затухания возмущений в рамках нелинейной задачи.

6. ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ НЕРАВНОВЕСНОСТИ

В качестве простой модели нейтрально устойчивой ударной волны рассматривается ударная волна с конечным состоянием в однофазной околоритической области фазового перехода жидкость–газ в газе с уравнением состояния

$$\begin{aligned} p(\rho, T) &= \frac{\rho RT}{1 - b\rho} - a\rho^2, \\ \varepsilon(\rho, T) &= c_V^0 T - a\rho + N \frac{R\Theta}{e^{\Theta/T} - 1}, \end{aligned} \quad (50)$$

где характеристическая температура Θ одинакова для N гармонических осцилляторов, приходящихся на одну частицу. Считается, что при изменении температуры система приходит в равновесие в течение характерного времени τ . Модельная кинетика постулировалась в виде

$$\tau d\Upsilon/dt = \Upsilon^{eq} - \Upsilon,$$

где

$$\Upsilon^{-1} = c_V^0/R + N \frac{\Theta/T}{e^{\Theta/T} - 1}. \quad (51)$$

Приведенная к безразмерному виду с использованием параметров критической точки фазового перехода система, описывающая течение такого газа, есть

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) &= 0, \\ \frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v} + \mathbf{I} p) &= 0, \\ \frac{\partial (e + \frac{1}{2} \rho \mathbf{v}^2)}{\partial t} + \nabla \cdot ((e + \frac{1}{2} \rho \mathbf{v}^2 + p) \mathbf{v}) &= 0, \\ p &= \frac{\Upsilon(e + 3\rho^2)}{1 - \rho/3} - 3\rho^2, \\ \frac{\partial \rho \Upsilon}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \Upsilon) &= \rho \tau^{-1} (\Upsilon^{eq}(p, \rho) - \Upsilon), \\ \Upsilon^{eq}(p, \rho) &= \left(c_V^0/R + \frac{N}{x(e^{1/x} - 1)} \right)^{-1}, \\ x &= \frac{(p + 3\rho^2)(\rho^{-1} - 1/3)}{(3/8)\Theta}, \end{aligned} \quad (52)$$

где $e = \rho \varepsilon$ — плотность внутренней энергии, $\mathbf{v}$ — вектор скорости. Для данной системы рассматривается задача об эволюции начального периодического возмущения фронта нейтрально устойчивой ударной волны.

Течение рассматривается в пространственной области

$$(x, y) \in [-l, L] \times [0, \Lambda]$$

в системе отсчета, в которой невозмущенная ударная волна неподвижна. Начальное возмущение задано искривлением формы ударно-волнового разрыва

$$x = f(y),$$

где

$$f(y) = (1/5)\Lambda \cos(\pi y/\Lambda),$$

Λ — полупериод возмущения. Начальные данные, соответствующие нейтрально устойчивой ударной волне:

$$\begin{aligned} (p, V) &= (0.1, 20) \quad \text{при } x < f(y); \\ p &= 1.2 \quad \text{при } x > f(y). \end{aligned}$$

Оставшиеся параметры определялись из соотношений на невозмущенном ударно-волновом разрыве в условиях равновесия внутренних степеней свободы $\Upsilon = \Upsilon^{eq}$.

На границах $y = 0$ и $y = \Lambda$ заданы условия симметрии. Условие на участке границы $x = -l$ фиксирует параметры течения перед ударной волной, на удаленной границе при $x = L$ ставились неотражающие граничные условия.

Выбирались следующие параметры модели, обеспечивающие выполнение условия нейтральной устойчивости ударной волны при заданных параметрах начального состояния и конечного давления:

$$c_V^0/R = 3/2, \quad N = 12, \quad \Theta = 3.$$

Затухание возмущений ударной волны определяется зависимостью от времени усредненных пульсаций давления на контуре C за ее фронтом. Контур усреднения расположен в зоне релаксации за ударно-волновым разрывом с постоянным смещением относительно его текущего положения, см. рис. 4. На рис. 5 показаны результаты расчета для трех значений полуширины зоны релаксации Δ , определяемой как расстояние от ударно-волнового разрыва, на котором разность $\Upsilon - \Upsilon^{eq}$ уменьшается в два раза по сравнению с максимальным значением. Масштаб времени t_Λ — время, за которое ударная волна проходит расстояние, равное половине пространственного периода возмущения Λ . Представленные расчеты показывают изменение характера затухания возмущений в зависимости от соотношения ширины зоны релаксации и пространственного периода возмущения. При $\Delta/\Lambda = 0.3$ наблюдается закон затухания, близкий к экспоненциальному, характерному для устойчивых ударных волн. При $\Delta/\Lambda = 0.005$ закон затухания изменяется на более слабый, который можно аппроксимировать степенной зависимостью.

Изменение закона затухания по сравнению с устойчивой ударной волной является вполне ожидаемым для нейтрально устойчивых в рамках линейного анализа ударных волн. Стабилизирующее влияние конечной ширины зоны релаксации проявляется в большей степени для коротковолновых возмущений. Следует отметить, что это влияние является достаточно сильным: уже при отношении длины волны возмущения к характерной ширине зоны релаксации порядка 20 мы видим существенное изменение в скорости затухания возмущений.

Из расчетов, представленных на рис. 5, можно заключить, что в отношении скорости затуха-

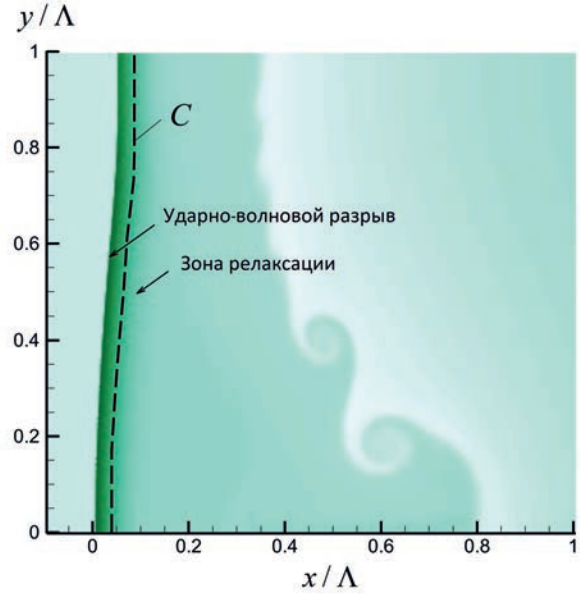


Рис. 4. Положение контура C , на котором вычисляют среднеквадратичные пульсации давления за фронтом ударной волны

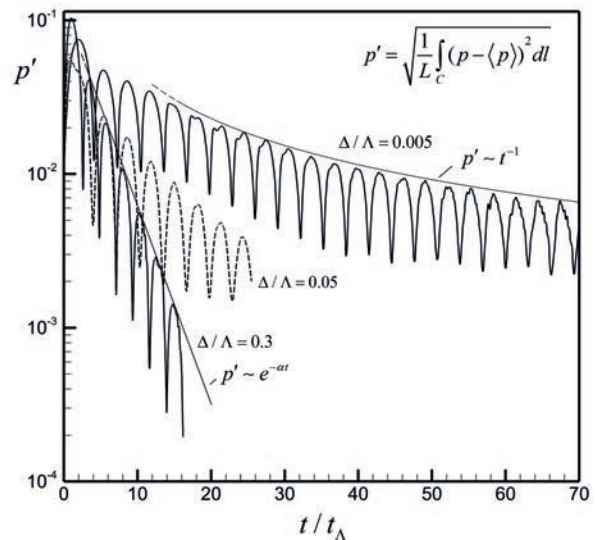


Рис. 5. Влияние зоны релаксации на затухание возмущений нейтрально устойчивой ударной волны; Λ — полупериод возмущения, Δ — полуширина зоны релаксации, t_Λ — время, за которое ударная волна проходит расстояние Λ

ния возмущений диапазон нейтральной устойчивости ударных волн остается выделенным при учете неравновесной структуры ударной волны. При этом практическая значимость будет определяться шириной релаксационной зоны и спектром возмущений в конкретной задаче.

Учет влияния структуры ударной волны, как известно, корректирует выводы линейной теории устойчивости ударных волн, рассматривающей ударную волну как поверхность разрыва. В частности, в диапазоне параметров (1), в котором линейная теория предсказывает развитие двумерной неустойчивости, вязкие ударные волны не реализуются, а сжатие вещества происходит в комбинированной волне [31–35]. В среде с фазовым переходом такая комбинированная волна сжатия может иметь двухволновую структуру, в которой предвестник соответствует сжатию вещества в исходной фазе, а следующая за ней ударная волна является волной фазового превращения. Теоретический пример дает ударное сжатие ядерной материи в условиях кварк-адронного фазового перехода [25]. Из термодинамической формулировки критерия нейтральной устойчивости (18) следует, что при распаде нейтрально устойчивой ударной волны вследствие структурной неустойчивости замыкающая ударная волна в комбинированной волне сжатия сохраняет свойство нейтральной устойчивости, если интенсивность предвестника не превышает порогового значения

$$\delta p < -(\varepsilon_V|_w + p_0).$$

В этом отношении влияние структурного фактора также является условным.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термодинамическая формулировка критерия нейтральной устойчивости ударной волны совпадает для релятивистских и нерелятивистских ударных волн и сводится к простому условию на производную внутренней энергии по удельному объему при постоянной энтальпии: $p > -\varepsilon_V|_w > p_0$, где индекс «0» соответствует начальному состоянию. Такая формулировка критерия позволяет рассматривать реализуемость нейтрально устойчивых ударных волн в средах с различными термодинамическими свойствами отдельно от анализа ударных адиабат. В частности, определяющее влияние на реализуемость нейтрально устойчивых ударных волн в среде с фазовым переходом первого рода оказывает наклон кривой фазового равновесия в плоскости (p, T) . При значениях параметра Риделя $\theta_c = d(\ln p_s)/d(\ln T)$, характерных для фазового перехода жидкость–газ, выполнение условия нейтральной устойчивости для ударных волн с конечным состоянием в однофазной области требует высокой теплоемкости среды, превышающей теплоемкость идеального газа с учетом

вращательных и поступательных степеней свободы молекул. Результаты для модельного уравнения состояния, обобщающего уравнения состояния Ван дер Ваальса и Дитеричи, показали, что при увеличении параметра Риделя пороговое значение теплоемкости, при котором становится возможна нейтральная устойчивость ударных волн, увеличивается. Выполнению условия нейтральной устойчивости для ударных волн с конечным состоянием в двухфазной области фазового перехода жидкость–газ способствует высокая изохорная теплоемкость, обусловленная теплотой фазового перехода. Рассмотрение термодинамических факторов, которые приводят к выполнению условия нейтральной устойчивости ударных волн, на основе термодинамического критерия и по литературным данным о случаях его выполнения, говорит о том, что условие нейтральной устойчивости выполняется в результате влияния зоны релаксации среды к локальному термодинамическому равновесию за фронтом ударной волны, поскольку вязкий скачок с возбуждением поступательных и вращательных степеней свободы не удовлетворяет этому условию. В неравновесной зоне протекают процессы, уменьшающие величину изоэнтальпийной производной внутренней энергии по удельному объему. На основе простой модели релаксации внутренних степеней свободы молекул для ударной волны с конечным состоянием в околокритической области фазового перехода жидкость–газ показано влияние зоны релаксации на скорость затухания возмущений ударной волны.

Финансирование. Работа поддержана министерством науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание № 075-01129-23-00).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Преобразуем правую часть термодинамического тождества

$$w_\varepsilon|_V \varepsilon_V|_w = -w_V|_\varepsilon \quad (53)$$

следующим образом:

$$\begin{aligned} -w_V|_\varepsilon &= -p - V p_V|_\varepsilon = \\ &= -p - V p_V|_S - V p_S|_V S_V|_\varepsilon = \\ &= -p - V p_V|_S - V \frac{p_T|_V}{S_T|_V} S_V|_\varepsilon = \\ &= -p - V p_V|_S - V \frac{p_T|_V}{\varepsilon_T|_V} p = hc^2 - p w_\varepsilon|_V. \end{aligned}$$

После подстановки в (53) и перегруппировки

$$w_\varepsilon|_V(\varepsilon_V|_w + p) = hc^2, \quad (54)$$

где

$$w_\varepsilon|_V = 1 + \Gamma = 1 - \bar{V}_e/\bar{V}_p,$$

$\Gamma = Vp_\varepsilon|_V$ — параметр Грюнайзена, определение безразмерных параметров $\bar{V}_e$ и $\bar{V}_p$ дано в (9). В нерелятивистском пределе, $h \rightarrow \rho$, (54) принимает вид

$$w_\varepsilon|_V(\varepsilon_V|_w + p) = \rho c^2. \quad (55)$$

ЛИТЕРАТУРА

1. S. P. D'yakov, *The Stability of Shockwaves: Investigation of the Problem of Stability of Shock Waves in Arbitrary Media*, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **27**, 288 (1954).
2. V. M. Kontorovich, *Concerning the Stability of Shock Waves*, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **33**, 1525 (1957).
3. J. J. Erpenbeck, *Stability of Step Shocks*, Phys. Fluids **5**, 1181 (1962); DOI:10.1063/1.1706503.
4. V. M. Kontorovich, *Stability of Shock Waves in Relativistic Hydrodynamics*, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **34**, 186 (1958).
5. P. V. Tytarenko and V. I. Zhdanov, *Existence and Stability of Shock Waves in Relativistic Hydrodynamics with General Equation of State*, Phys. Lett. A **240**, 295 (1998); DOI:10.1016/S0375-9601(97)00973-0.
6. I. V. Lomonosov, V. E. Fortov, K. V. Khishchenko, and P. R. Levashov, *Shock Wave Stability in Metals*, AIP Conf. Proc. **505**, 85 (2000); DOI:10.1063/1.1303427.
7. I. V. Lomonosov, V. E. Fortov, K. V. Khishchenko, and P. R. Levashov, *Theoretical Investigation of Shock Wave Stability in Metals*, AIP Conf. Proc. **706**, 91 (2004); DOI:10.1063/1.1780191.
8. I. V. Lomonosov and N. A. Tahir, *Theoretical Investigation of Shock Wave Stability in Metals*, Appl. Phys. Lett. **92**, 101905 (2008).
9. M. Mond and I. M. Rutkevich, *Spontaneous Acoustic Emission from Strong Ionizing Shocks*, J. Fluid Mech. **275**, 121 (1994).
10. M. Mond and I. M. Rutkevich, *Spontaneous Acoustic Emission from Strong Shocks in Diatomic Gases*, J. Fluid Mech. **14**, 1468 (2002); DOI:10.1063/1.1458005.
11. G. Russo, *Some Remarks on the Stability of Shock Waves*, Meccanica **25**, 83 (1990); DOI:10.1007/BF01566206.
12. J. Bates and D. Montgomery, *The D'yakov-Kontorovich Instability of Shock Waves in Real Gases*, Phys. Rev. Lett. **84**, 1180 (2000); DOI:10.1103/PhysRevLett.84.1180.
13. A. V. Konyukhov, A. P. Likhachev, V. E. Fortov, S. I. Anisimov, and A. M. Oparin, *On the Neutral Stability of a Shock Wave in Real Media*, JETP Lett. **90**, 18 (2009); DOI:10.1134/S0021364009130050.
14. N. Wetta, J.-C. Pain, and O. Heuzé, *D'yakov-Kontorovich Instability of Shock Waves in Hot Plasmas*, Phys. Rev. E **98**, 033205 (2018); DOI:10.1103/PhysRevE.98.033205.
15. C. Huete and M. Vera, *D'Yakov-Kontorovich Instability in Planar Reactive Shocks*, J. Fluid Mech. **879**, 54 (2019); DOI:10.1017/jfm.2019.942.
16. C. Huete, F. Cobos-Campos, E. Abdikamalov, and S. Bouquet, *Acoustic Stability of Nonadiabatic High-Energy-Density Shocks*, Phys. Rev. Fluids **5**, 113403 (2020); DOI:10.1103/PhysRevFluids.5.113403.
17. G. R. Fowles, *Stimulated and Spontaneous Emission of Acoustic Waves from Shock Fronts*, Phys. Fluids **24**, 220 (1981); DOI:10.1063/1.863369.
18. A. M. Anile and G. Russo, *Linear Stability for Plane Relativistic Shock Waves*, Phys. Fluids **30**, 1045 (1987); DOI:10.1063/1.866302.
19. G. Russo and A. M. Anile, *Stability Properties of Relativistic Shock Waves: Basic Results*, Phys. Fluids **30**, 2406 (1987).
20. G. Russo, *Stability Properties of Relativistic Shock Waves: Applications*, Astrophys. J. **334**, 707 (1988); DOI:10.1086/166872.
21. A. H. Taub, *Relativistic Rankine-Hugoniot Equations*, Phys. Rev. **74**, 328 (1948); DOI:10.1103/PhysRev.74.328.
22. J. L. Synge, *The Relativistic Gas*, Series in Physics, North-Holland Publ. Comp. (1957).
23. K. A. Bugaev and M. I. Gorenstein, *Relativistic Shocks in Baryonic Matter*, J. Phys. G: Nucl. Phys. **13**, 1231 (1987).
24. K. A. Bugaev, M. I. Gorenstein, B. Kämpfer, and V. I. Zhdanov, *Generalized Shock Adiabatics and Relativistic Nuclear Collisions*, Phys. Rev. D **40**, 2903 (1989); DOI:10.1103/PhysRevD.40.2903.

25. A. V. Konyukhov, A. P. Likhachev, and V. E. Fortov, *Behavior of Relativistic Shock Waves in Nuclear Matter*, High. Temp. **53**, 622 (2015); DOI:10.1134/S0018151X15050181.
26. J. Cleymans, R. V. Gavai, and E. Suhonen, *Quarks and Gluons at High Temperatures and Densities*, Phys. Rep. **130**, 217 (1986); DOI:10.1016/0370-1573(86)90169-9.
27. B. E. Poling, J. M. Prausnitz, and J. P. O'Connell, *Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill Education (2001).
28. М. Д. Вайсман, *Термодинамика парожидкостных потоков*, Энергия. Ленинградское отделение, Москва (1977).
29. A. G. Kulikovskii, A. T. Il'ichev, A. P. Chugainova, and V. A. Shargatov, *On the Structure Stability of a Neutrally Stable Shock Wave in a Gas and on Spontaneous Emission of Perturbations*, J. Exp. Theor. Phys. **131**, 481 (2020); DOI:10.1134/s1063776120090186.
30. A. G. Kulikovskii, A. T. Il'ichev, A. P. Chugainova, and V. A. Shargatov, *Spontaneously Radiating Shock Waves*, Doklady Physics **64**, 293 (2019); DOI:10.1134/s1028335819070036.
31. C. S. Gardner, *Comment on Stability of Step Shocks*, Phys. Fluids **6**, 1366 (1963); DOI:10.1063/1.1706917.
32. N. M. Kuznetsov, *The Theory of Shock-Wave Stability*, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **88**, 470 (1985).
33. N. M. Kuznetsov, *Stability of Shock Waves*, Sov. Phys. Usp. **32**, 993 (1989); DOI:10.1070/PU1989v032n11ABEH002777.
34. G. R. Fowles and A. F. P. Houwing, *Instabilities of Shock and Detonation Waves*, Phys. Fluids **27**, 1982 (1984); DOI:10.1063/1.864853.
35. A. V. Konyukhov, A. P. Likhachev, V. E. Fortov, S. I. Anisimov, and A. M. Oparin, *Stability and Ambiguous Representation of Shock Wave Discontinuity in Thermodynamically Nonideal Media*, JETP Lett. **90**, 25 (2009); DOI:10.1063/1.3295149.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

В ЖЭТФ публикуются статьи, содержащие изложение оригинальных научных результатов, не опубликованных и не предназначенных к публикации в другом месте. В отдельных случаях по заказу редколлегии публикуются актуальные статьи обзорного характера.

Редакция ЖЭТФ принимает статьи как на русском, так и на английском языках. С 1 сентября 2016 г. по требованию МАИК статьи, поступившие в редакцию на английском языке, будут переводиться на русский язык для русскоязычной версии журнала.

Редакция рекомендует направлять статьи в электронном виде по электронной почте или загружать их в режиме «on-line» через сайт журнала <http://jetp.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. СМЕРНОВ*

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

Свидетельство о регистрации средства массовой информации
№ПИ ФС 77 - 78167 от 27 марта 2020 г.,
выдано Министерством связи и массовых коммуникаций

Подписано к печати 17.06.2024. Дата выхода в свет 18.06.2024.
Формат 60 x 88 $\frac{1}{8}$. Усл. печ. л. 19,0. Уч.-изд. л. 19,0.
Тираж 94 экз. Заказ 489. Цена свободная.

Учредители: Российская академия наук,
Институт физических проблем им. П. Л. Капицы РАН

Издатель: Российская академия наук
119991, Москва, Ленинский проспект, 14
Исполнитель по контракту № 4У-ЕП-039-24 ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1.
Отпечатано в ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1

Журналы РАН, выходящие в свет на русском языке

Автоматика и телемеханика
 Агрохимия
 Азия и Африка сегодня
 Акустический журнал
 Астрономический вестник. Исследования солнечной системы
 Астрономический журнал
 Биологические мембраны
 Биология внутренних вод
 Биология моря
 Биоорганическая химия
 Биофизика
 Биохимия
 Ботанический журнал
 Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук
 Вестник древней истории
 Вестник Российской академии наук
 Вестник российской сельскохозяйственной науки
 Водные ресурсы
 Вопросы истории естествознания и техники
 Вопросы ихтиологии
 Вопросы языкознания
 Вулканология и сейсмология
 Высокомолекулярные соединения. Серия А
 Высокомолекулярные соединения. Серия Б
 Высокомолекулярные соединения. Серия С
 Генетика
 Геология рудных месторождений
 Геомагнетизм и аэрономия
 Геоморфология и палеогеография
 Геотектоника
 Геохимия
 Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология
 Государство и право
 Дефектоскопия
 Дифференциальные уравнения
 Доклады Российской академии наук. Математика, информатика, процессы управления
 Доклады Российской академии наук. Науки о жизни
 Доклады Российской академии наук. Науки о Земле
 Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки
 Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах
 Журнал аналитической химии
 Журнал высшей нервной деятельности им. И.П. Павлова
 Журнал вычислительной математики и математической физики
 Журнал неорганической химии
 Журнал общей биологии
 Журнал общей химии
 Журнал органической химии
 Журнал прикладной химии
 Журнал физической химии
 Журнал эволюционной биохимии и физиологии
 Журнал экспериментальной и теоретической физики
 Записки Российского минералогического общества
 Зоологический журнал
 Известия Российской академии наук. Механика жидкости и газа
 Известия Российской академии наук. Механика твердого тела
 Известия Российской академии наук. Серия биологическая
 Известия Российской академии наук. Серия географическая
 Известия Российской академии наук. Серия литературы и языка
 Известия Российской академии наук. Серия физическая
 Известия Российской академии наук. Теория и системы управления
 Известия Российской академии наук. Физика атмосферы и океана
 Известия Российской академии наук. Энергетика
 Известия Русского географического общества
 Исследование Земли из Космоса
 Кинетика и катализ
 Коллоидный журнал
 Координационная химия
 Космические исследования
 Кристаллография
 Латинская Америка
 Лёд и Снег
 Лесоведение
 Литология и полезные ископаемые
 Мембраны и мембранные технологии
 Металлы
 Микология и фитопатология
 Микробиология
 Микроэлектроника
 Молекулярная биология
 Нейрохимия
 Неорганические материалы
 Нефтехимия
 Новая и новейшая история
 Общественные науки и современность
 Общество и экономика
 Океанология
 Онтогенез
 Палеонтологический журнал
 Паразитология
 Петрология
 Письма в Астрономический журнал
 Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики
 Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования
 Почвоведение
 Приборы и техника эксперимента
 Прикладная биохимия и микробиология
 Прикладная математика и механика
 Проблемы Дальнего Востока
 Проблемы машиностроения и надежности машин
 Проблемы передачи информации
 Программирование
 Психологический журнал
 Радиационная биология. Радиоэкология
 Радиотехника и электроника
 Радиохимия
 Расплавы
 Растительные ресурсы
 Российская археология
 Российская история
 Российская сельскохозяйственная наука
 Российский физиологический журнал им. И.М. Сеченова
 Русская литература
 Русская речь
 Сенсорные системы
 Славяноведение
 Современная Европа
 Социологические исследования
 Стратиграфия. Геологическая корреляция
 США и Канада: экономика, политика, культура
 Теоретические основы химической технологии
 Теплофизика высоких температур
 Успехи современной биологии
 Успехи физиологических наук
 Физика Земли
 Физика и химия стекла
 Физика металлов и металловедение
 Физика плазмы
 Физикохимия поверхности и защита материалов
 Физиология растений
 Физиология человека
 Химическая физика
 Химия высоких энергий
 Химия твердого топлива
 Цитология
 Человек
 Экология
 Экономика и математические методы
 Электрохимия
 Энтомологическое обозрение
 Этнографическое обозрение
 Ядерная физика