



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ВЕДОМОСТИ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Физико-математические
науки

ТОМ 16, №2
2023

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ВЕДОМОСТИ САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ ЖУРНАЛА

Боровков А.И., проректор по перспективным проектам;
Глухих В.А., академик РАН;
Жуков А.Е., чл.-кор. РАН;
Индейцев Д.А., чл.-кор. РАН;
Рудской А.И., академик РАН;
Сулис Р.А., академик РАН.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА

Иванов В.К., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия, – главный редактор;
Фотиади А.Э., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия, – зам. главного редактора;
Капралова В.М., канд. физ.-мат. наук, доцент, СПбПУ, СПб., Россия – ответственный секретарь;
Антонов В.И., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Безпрозванный И.Б., д-р биол. наук, профессор, Юго-Западный медицинский центр
Техасского университета, Даллас, США;
Блинов А.В., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Донецкий Д.В., д-р физ.-мат. наук, профессор, университет штата Нью-Йорк в Стоуни-Брук, США;
Дубов В.В., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Карасёв П.А., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Лобода О.С., канд. физ.-мат. наук, доцент, СПбПУ, СПб., Россия;
Малерб Й.Б., Dr.Sc. (Physics), профессор, университет Претории, ЮАР;
Остряков В.М., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Привалов В.Е., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Смирнов Е.М., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Соловьёв А.В., д-р физ.-мат. наук, профессор, Научно-исследовательский центр мезобионаносистем (MBN),
Франкфурт-на-Майне, Германия;
Таганцев А.К., д-р физ.-мат. наук, профессор, Швейцарский федеральный институт технологий,
Лозанна, Швейцария;
Топтыгин И.Н., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Фирсов Д.А., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Хейфец А.С., Ph.D. (Physics), профессор, Австралийский национальный университет,
Канберра, Австралия;
Черепанов А.С., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия.

Журнал с 2002 г. входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук.

Сведения о публикациях представлены в Реферативном журнале ВИНТИ РАН, в международной справочной системе «Ulrich's Periodical Directory».

С 2008 года выпускается в составе сериального периодического издания «Научно-технические ведомости СПбГПУ».

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор). Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-52144 от 11 декабря 2012 г.

Распространяется по Каталогу стран СНГ, Объединенному каталогу «Пресса России» и по Интернет-каталогу «Пресса по подписке». Подписной индекс 71823.

Журнал индексируется в базах данных **Web of Science** (Emerging Sources Citation Index), **Scopus**, а также включен в базы данных «**Российский индекс научного цитирования**» (РИНЦ), размещенную на платформе Научной электронной библиотеки на сайте <http://www.elibrary.ru>, и «**Directory of Open Access Journals**» (DOAJ).

При перепечатке материалов ссылка на журнал обязательна.

Точка зрения редакции может не совпадать с мнением авторов статей.

Адрес редакции и издательства:

Россия, 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29.
Тел. редакции (812) 294-22-85.

<http://ntv.spbstu.ru/physics>

THE MINISTRY OF SCIENCE AND HIGHER EDUCATION OF THE RUSSIAN FEDERATION



ST. PETERSBURG STATE
POLYTECHNICAL UNIVERSITY
JOURNAL

Physics
and Mathematics

**VOLUME 16, No.2,
2023**

Peter the Great St. Petersburg
Polytechnic University
2023

ST. PETERSBURG STATE POLYTECHNICAL UNIVERSITY JOURNAL. PHYSICS AND MATHEMATICS

JOURNAL EDITORIAL COUNCIL

A.I. Borovkov – vice-rector for perspective projects;
V.A. Glukhikh – full member of RAS;
D.A. Indeitsev – corresponding member of RAS;
V.A.I. Rudskoy – full member of RAS;
R.A. Suris – full member of RAS;
A.E. Zhukov – corresponding member of RAS.

JOURNAL EDITORIAL BOARD

V.K. Ivanov – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia, – editor-in-chief;
A.E. Fotiadi – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia, – deputy editor-in-chief;
V.M. Kapralova – Candidate of Phys.-Math. Sci., associate prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia, – executive secretary;
V.I. Antonov – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
I.B. Bezprozvanny – Dr. Sci. (biology), prof., The University of Texas Southwestern Medical Center, Dallas, TX, USA;
A.V. Blinov – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
A.S. Cherepanov – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
D.V. Donetski – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., State University of New York at Stony Brook, NY, USA;
V.V. Dubov – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
D.A. Firsov – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
P.A. Karasev – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
A.S. Kheifets – Ph.D., prof., Australian National University, Canberra, Australia;
O.S. Loboda – Candidate of Phys.-Math. Sci., associate prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
J.B. Malherbe – Dr. Sci. (physics), prof., University of Pretoria, Republic of South Africa;
V.M. Ostryakov – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
V.E. Privalov – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
E.M. Smirnov – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
A.V. Solov'yov – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., MBN Research Center, Frankfurt am Main, Germany;
A.K. Tagantsev – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne, Switzerland;
I.N. Toptygin – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia.

The journal is included in the List of leading peer-reviewed scientific journals and other editions to publish major findings of theses for the research degrees of Doctor of Sciences and Candidate of Sciences.

The publications are presented in the VINITI RAS Abstract Journal and Ulrich's Periodical Directory International Database.

The journal is published since 2008 as part of the periodical edition 'Nauchno-tekhnicheskie vedomosti SPb-GPU'.

The journal is registered with the Federal Service for Supervision in the Sphere of Telecom, Information Technologies and Mass Communications (ROSKOMNADZOR). Certificate ПИ № ФС77-52144 issued December 11, 2012.

The journal is distributed through the CIS countries catalogue, the «Press of Russia» joint catalogue and the «Press by subscription» Internet catalogue. The subscription index is 71823.

The journal is in the **Web of Science** (Emerging Sources Citation Index), **Scopus**, the **Russian Science Citation Index** (RSCI) and the **Directory of Open Access Journals** (DOAJ) databases.

© Scientific Electronic Library (<http://www.elibrary.ru>).

No part of this publication may be reproduced without clear reference to the source.

The views of the authors may not represent the views of the Editorial Board.

Address: 195251 Politekhnicheskaya St. 29, St. Petersburg, Russia.

Phone: (812) 294-22-85.

<http://ntv.spbstu.ru/physics>

© Peter the Great St. Petersburg
Polytechnic University, 2023

Содержание

Физика конденсированного состояния

- Павлов А. В., Стукова Е. В., Барышников С. В. Фазовые переходы нитрата цезия, внедренного в нанопористые пленки оксида алюминия 9

Математическое моделирование физических процессов

- Гамзаев Х. М., Гамзаева Н. Х. Численная идентификация константы скорости химической реакции в модели идеального вытеснения 19

Атомная физика, физика кластеров и наноструктур

- Ипатов А. Н., Куприянов Г. А. Плазмонный резонанс в полупроводниковых нанокристаллах селенида кадмия с различным типом легирования 27

Физическая электроника

- Помозов Т. В., Мурадымов М. З., Ткач Е. А. Эффективность фокусирующей системы на основе тонких диафрагм в ионном источнике с коронным разрядом 52

Физическое материаловедение

- Нагпуре П. А., Херде Н. Д., Барде В. С. Синтез и фотолюминесцентное исследование люминофора $Sr_3(VO_4)_2:Eu^{3+}$ с целью применения в белых светоизлучающих диодах (статья на английском языке) 61

- Третьяков А. А., Капралова В. М., Сапурина И. Ю., Сударь Н. Т., Шишов М. А. Электрические и термоэлектрические свойства координационного полимера на основе феназиновых лигандов и серебра 68

- Бекпулатов И. Р., Лобода В. В., Нормурадов М. Т., Донаев Б. Д., Турапов И. Х. Получение пленок Mn_4Si методом магнетронного распыления и широкий спектр их термоэлектрических свойств (статья на английском языке) 78

- Ширинов Г. М., Донаев С. Б., Умирзаков Б. Е., Лобода В. В. Эмиссионные, оптические и электрофизические свойства нанопленок $GaInP/GaP$ (статья на английском языке) 89

Биофизика и медицинская физика

- Нассиф А., Сахьюни В., Зейдан О., Кафа Н. Определение условий получения радиоактивности изотопа азот-13, требуемой для медицинского применения при использовании устройства плазменной фокусировки NX2 (статья на английском языке) 98

Ядерная физика

- Лобанов А. А., Бердников Я. А., Митранков Ю. М. Модели машинного обучения для определения значений ненаблюдаемых параметров, связанных с центральностью, для широкого спектра ядерных систем при энергии 200 ГэВ 111

- Лобанов А. А., Бердников А. Я., Митранкова М. М. Модели машинного обучения для нахождения значений ненаблюдаемых параметров, описывающих центральность, при столкновениях различных ядер в энергетическом диапазоне от 40 до 200 ГэВ 121

Теоретическая физика

Акинцов Н. С., Невечеря А. П., Мартынов А. А. Анализ динамики интегрируемых интегралов движения незаряженной релятивистской частицы (статья на английском языке) 132

Математика

Бердников А. С., Соловьев К. В. Численный алгоритм для конструирования многочленов, наименее отклоняющихся от нуля с заданным весом 146

Contents

Condensed matter physics

Pavlov A. V., Stukova E. V., Baryshnikov S. V. <i>Phase transitions of caesium nitrate embedded in nanoporous alumina films</i>	9
--	---

Simulation of physical processes

Gamzaev Kh. M., Gamzaeva N. Kh. <i>Numerical identification of the chemical reaction rate constant in the ideal displacement model</i>	19
---	----

Atom physics and physics of clusters and nanostructures

Ipatov A. N., Kupriianov G. A. <i>The plasmon resonance in the cadmium selenide semiconductor nanocrystals with different doping types</i>	27
---	----

Physical electronics

Pomozov T. V., Muradymov M. Z., Tkach E. A. <i>The efficiency of a focusing system based on thin diaphragms in the ion source with a corona discharge</i>	52
--	----

Physical materials technology

Nagpure P. A., Kherde N. D., Barde W. S. <i>Synthesis and PL study of $Sr_3(VO_4)_2:Eu^{3+}$ phosphor for W-LED application</i>	61
---	----

Tretyakov A. A., Kapralova V. M., Sapurina I. Yu., Sudar N. T., Shishov M. A. <i>Electric and thermoelectric properties of a coordination polymer based on phenazine ligands and silver</i>	68
--	----

Bekpulatov I. R., Loboda V. V., Normuradov M. T., Donaev B. D., Turapov I. Kh. <i>Formation of Mn_4Si_7 films by magnetron sputtering and a wide range of their thermoelectric properties</i>	78
---	----

Shirinov G. M., Donaev S. B., Umirzakov B. Y., Loboda V. V. <i>Emission, optical and electrical properties of GaInP/GaP nanofilms</i>	89
--	----

Biophysics and medical physics

Nassif A., Sahyouni W., Zeidan O., Kafa N. <i>Determination of conditions for obtaining radioactivity of nitrogen-13 isotope for medical use by NX2 dense plasma focus device</i>	98
--	----

Nuclear physics

Lobanov A. A., Berdnikov Ya. A., Mitrankov Iu. M. <i>Machine learning models to determine unobservable centrality-related parameter values for a wide range of nuclear systems at the energy of 200 GeV</i>	111
--	-----

Lobanov A. A., Berdnikov A. Ya., Mitrankova M. M. <i>Machine learning models to find unobservable centrality-related parameter values in collisions of different nuclei in the initial energy range from 40 to 200 GeV</i>	121
---	-----

Theoretical physics

Akintsov N. S., Nevecheria A. P., Martynov A. A. <i>The motion of an uncharged relativistic particle: an analysis of its integrable motion integrals dynamics</i>	132
--	-----

Mathematics

Berdnikov A. S., Solovyev K. V. <i>A numerical algorithm for constructing polynomials deviating least from zero with a given weight</i>	146
--	-----

Физика конденсированного состояния

Научная статья

УДК 537.226.4

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16201>

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ НИТРАТА ЦЕЗИЯ, ВНЕДРЕННОГО В НАНОПОРИСТЫЕ ПЛЕНКИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

А. В. Павлов¹, Е. В. Стукова^{1✉}, С. В. Барышников²

¹ Амурский государственный университет, г. Благовещенск, Россия;

² Благовещенский государственный педагогический университет,
г. Благовещенск, Россия

✉ lenast@bk.ru

Аннотация. С целью создания материала с улучшенными сегнетоэлектрическими свойствами были изготовлены наноконпозиты на основе нанопористых пленок Al_2O_3 (с разным размером пор), заполненных сегнетоэлектриком — нитратом цезия CsNO_3 , и изучены их электрофизические свойства. Поверхность пленок контролировалась методом электронной микроскопии. Были измерены температурные зависимости эффективной диэлектрической проницаемости ϵ' и коэффициента третьей гармоники для наноконпозитов. Температура фазовых переходов определялась по максимальному значению производной $d\epsilon'/dT$. Обнаружено, что уменьшение размера пор ведет к снижению температуры Кюри (более чем на 30 К) и размытию фазового перехода, что связано с влиянием собственных размерных эффектов.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, нитрат цезия, диэлектрическая проницаемость, фазовый переход, наноконпозит

Для цитирования: Павлов А. В., Стукова Е. В., Барышников С. В. Фазовые переходы нитрата цезия, внедренного в нанопористые пленки оксида алюминия // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2023. Т. 16. № 2. С. 9–18. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16201>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16201>

PHASE TRANSITIONS OF CAESIUM NITRATE EMBEDDED IN NANOPOROUS ALUMINA FILMS

A. V. Pavlov¹, E. V. Stukova^{1✉}, S. V. Baryshnikov²

¹ Amur State University, Blagoveshchensk, Russia;

² Blagoveshchensk State Pedagogical University, Blagoveshchensk, Russia

✉ lenast@bk.ru

Abstract. In order to make material with improved properties, nanocomposites based on nanoporous Al_2O_3 films (having different pore sizes) filled with ferroelectric, namely, caesium nitrate CsNO_3 , have been fabricated, and their electrophysical characteristics have been investigated. The film surfaces were tested by electron microscopy. Temperature dependences of the effective permittivity ϵ' and of the third harmonic coefficient were measured for the nanocomposites. The phase-transition points were determined by the maximum value of the $d\epsilon'/dT$ derivative. The reduction in pore was found to lead to a decrease in the Curie temperature

(by more than 30 K) and a phase transition blur. This phenomenon is associated with the influence of intrinsic size effects.

Keywords: ferroelectric, caesium nitrate, permittivity, phase transition, nanocomposite

For citation: Pavlov A. V., Stukova E. V., Baryshnikov S. V., Phase transitions of caesium nitrate embedded in nanoporous alumina films, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 16 (2) (2023) 9–18. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16201>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

Композитные материалы на основе пористых наноразмерных матриц, таких как опал, пористое стекло, оксидные пленки металлов и другие, заполненных сегнетоэлектриками, представляют интерес для практического применения с целью получения разнообразных элементов нанoeлектроники [1 – 3]. При этом важное значение приобретают свойства частиц материалов, внедренных в матрицы, ввиду заметного влияния размерного эффекта, а также взаимодействия таких включений со стенками пор матрицы; эти частицы, как правило, отличаются от свойств объемных сегнетоэлектриков. Анализ экспериментальных данных показывает, что для нанокompозитов, полученных путем внедрения сегнетоэлектрика в нанопористые матрицы, размерные эффекты особенно заметно проявляются вблизи структурных сегнетоэлектрических фазовых переходов.

Изучению полярных наноразмерных структур, полученных путем внедрения частиц сегнетоэлектриков в поры оксидной пленки Al_2O_3 , посвящены статьи [4 – 11]. В работах [4, 5] сообщалось об обнаружении стабилизации сегнетоэлектрической фазы в наноразмерном композите сегнетовой соли $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, внедренной в пористую пленку оксида алюминия Al_2O_3 . Сегнетоэлектрическая фаза в композите удерживается вплоть до температуры разложения сегнетовой соли (328 K), которая в свою очередь выше температуры Кюри (примерно на 30 градусов) для фазового перехода сегнетовой соли (297 K). В исследовании [6] обнаружено, что для композита сегнетовой соли в пористой матрице Al_2O_3 наблюдается увеличение сегнетоэлектрической фазы за счет одновременного снижения температуры Кюри для первого фазового перехода (255 K), сопровождающегося увеличением температуры Кюри второго фазового перехода (297 K). У сегнетоэлектрических нанокompозитов в пористых матрицах наблюдалось смещение температур фазовых переходов для KNO_3 [8], TGS [4], $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ [7], NaNO_2 [9], KIO_3 [10], $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NBr}$ [11] и ряда других сегнетоэлектриков.

Нитрат цезия CsNO_3 обладает сегнетоэлектрическими свойствами с температурой Кюри $T_C = 425$ K. Величина спонтанной поляризации нитрата цезия невелика и, по разным данным, составляет от 2 мКл/см² [12] до 3,23 мКл/см² [13]. Исследованию сегнетоэлектрических свойств композитных структур на основе нитрата цезия посвящено на сегодняшний день несколько публикаций [14, 15]. Так, в работе [15] был получен и исследован нанокompозит нитрат цезия – пористое стекло. Для частиц нитрата цезия, внедренных в поры стекла, поверхностные механические напряжения, возникающие в нанокompозите со стороны матрицы, привели к повышению значения температуры Кюри композита на 3 K. Кроме того, в работе указывается на расширение на 9 K температурного гистерезиса фазового перехода в этом нанокompозите.

В настоящей работе представлены результаты исследования коэффициента третьей гармоники и диэлектрической проницаемости нанокompозитов, полученных путем внедрения частиц нитрата цезия CsNO_3 в пленки нанопористого оксида алюминия Al_2O_3 с размерами пор 300 и 240 нм.

Образцы и методика эксперимента

Нитрат цезия при комнатной температуре имеет тригональную решеточную структуру с параметрами $a = 10,950$ Å и $c = 7,716$ Å [12]. При температуре $T = 427$ K нитрат цезия



переходит в кубическую фазу с параметром решетки $a = 8,980 \text{ \AA}$. Стоит отметить, что, в отличие от нитрата калия, температурная предыстория не оказывает влияния на характер протекания структурного фазового перехода в нитрате цезия.

Наноккомпозиты были получены с использованием химически чистого нитрата цезия и нанопористых пленок оксида алюминия (производство китайской фирмы TopMembranes Technology). Размеры ячеек составляли 450 нм, толщина пленок — 50 мкм. В эксперименте использовались два вида пленок с разными диаметрами пор: 300 и 240 нм. Рис. 1 показывает электронные микрофотографии поверхностей исследуемых пленок Al_2O_3 .

Внедрение нитрата цезия в поры производилось из насыщенного раствора CsNO_3 при температуре 343 – 353 К. Растворимость нитрата цезия значительно ниже, чем у других нитратов, поэтому степени заполнения пор после 5 циклов внедрения и сушки составляли около 15 и 12 % соответственно для пленок с размерами пор 300 и 240 нм. В качестве эталонов использовали цилиндрические образцы поликристаллического нитрата цезия (их диаметр и толщина составляли 10,0 и 1,5 мм соответственно), которые получали путем прессования под давлением $8 \cdot 10^3 \text{ кг/см}^2$.

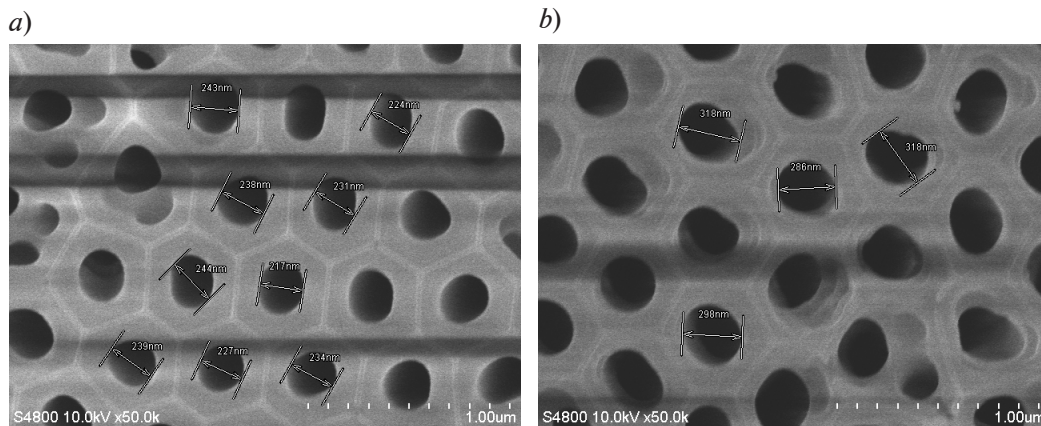


Рис. 1. Электронные микрофотографии пленок Al_2O_3 с размерами пор 330 нм (a) и 240 нм (b)

Для измерения эффективной диэлектрической проницаемости применялся цифровой иммитанс-метр Е7-25. Для обнаружения полярной фазы в нитрате цезия использовали методы нелинейной диэлектрической спектроскопии. На образец подавался гармонический сигнал частотой 2 кГц, и с помощью анализатора спектра фиксировались и записывались на компьютере сигналы кратных частот. По амплитуде и температурному ходу последних можно определять наличие полярной фазы. Напряженность электрического поля основного сигнала составляла примерно 10 В/мм для объемных образцов и порядка 10^4 В/мм для пленок.

Для дальнейшего анализа мы использовали коэффициент третьей гармоники ($\gamma_{3\omega} = U_{3\omega}/U_{\omega}$), который наиболее чувствителен к появлению сегнетоэлектрического состояния. Принципы измерений нелинейных диэлектрических свойств подробно изложены в статьях [15, 16].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Графики на рис. 2 и 3 представляют температурные зависимости диэлектрической проницаемости и коэффициента третьей гармоники для объемного нитрата цезия и наноккомпозитного образца на основе пористой оксидной пленки (размер пор 300 нм) с внедренным нитратом цезия. Температура фазовых переходов, определенных по максимальному значению производной $d\epsilon'/dT$, составляет 428 К при нагреве и 426 К при охлаждении. Коэффициент третьей гармоники проявляет аномалии при этих же температурах, что свидетельствует о переходе образца CsNO_3 из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу.

Как следует из графиков на рис. 3, для наноккомпозитного образца фазовый переход существенно размывается. Несмотря на данный факт, по аномалиям на зависимости $\gamma_{3\omega}(T)$ можно оценить значения температуры исчезновения и появления спонтанной

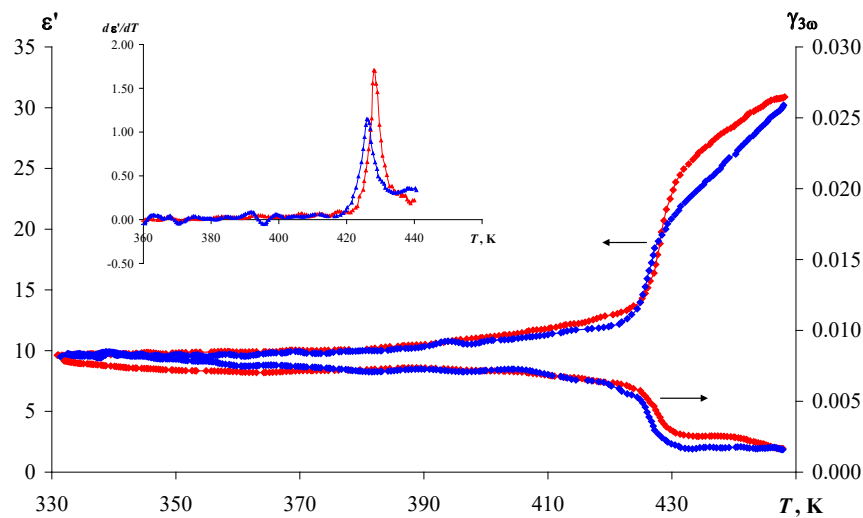


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и коэффициента третьей гармоники для объемного образца CsNO_3 при нагреве и охлаждении (красные и синие маркеры соответственно).

На вставке показаны температурные зависимости скорости изменения диэлектрической проницаемости при указанных условиях

поляризации в нитрате цезия. Для пленки с порами 300 нм они составляют 416 К при нагреве и 405 К при охлаждении. Таким образом, наблюдается увеличение температурного гистерезиса фазового перехода с 2 до 11 К.

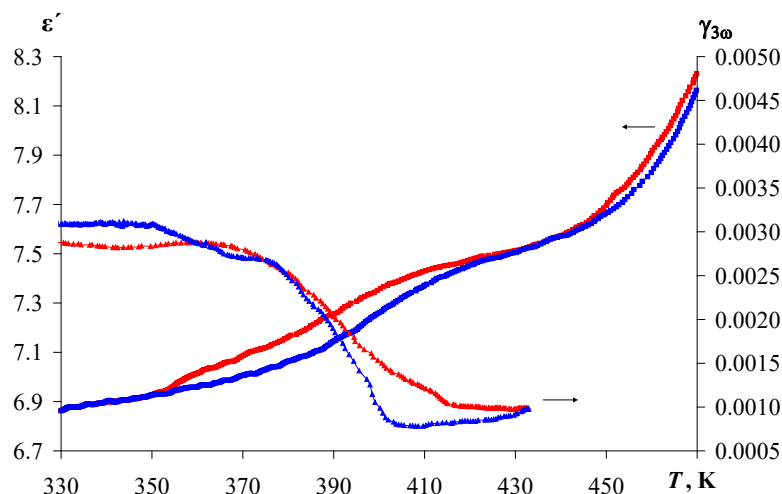


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и коэффициента третьей гармоники для образца нанокompозита $\text{CsNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ с размером пор нанопористой пленки 300 нм при нагреве и охлаждении (красные и синие маркеры соответственно)

Сигнал третьей гармоники у нанокompозита $\text{CsNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ с размером пор пленки 240 нм находился на уровне шумов в связи с меньшей долей нитрата цезия. Процесс фазового перехода размывался даже сильнее, но температура перехода, определенная по максимуму производной $d\varepsilon'/dT$, смещалась в низкотемпературную область (рис. 4). Как можно видеть на графиках, для пленки с размером пор 240 нм температура фазового перехода при нагреве составляет около $(393 \pm 1)\text{K}$, а при охлаждении – примерно $(387 \pm 1)\text{K}$.

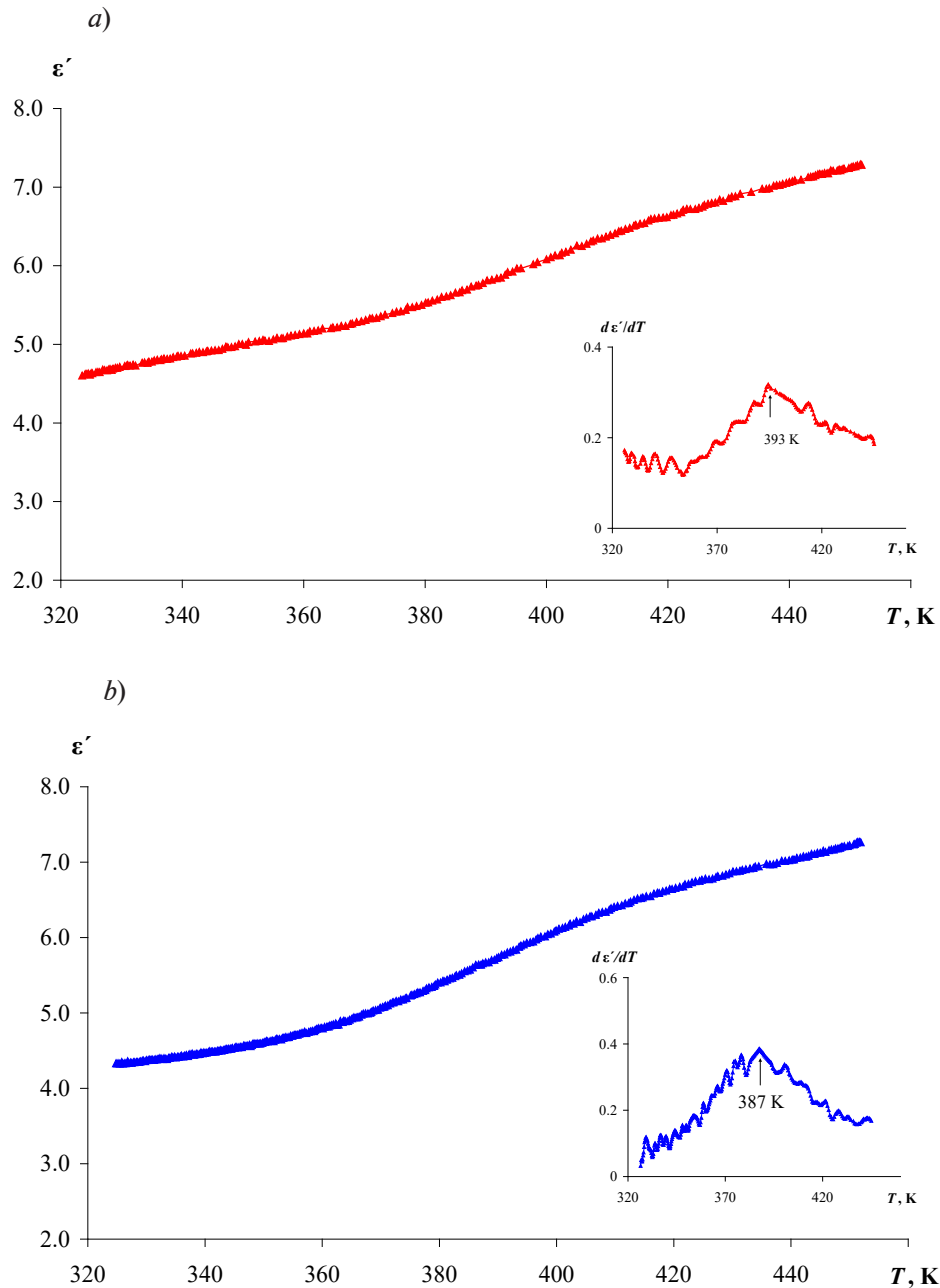


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для образца $\text{CsNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ с размером пор пленки 240 нм при нагреве (a) и охлаждении (b).

На вставках показаны соответствующие температурные зависимости $d\epsilon'/dT$

Размытие и смещение температуры фазового перехода в область более низких температур было ранее обнаружено у тонких пленок $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, что авторы объясняли наличием в пленках непереключаемых диэлектрических «мертвых слоев» [17, 18], вызванных пиннингом доменных стенок, т. е. экранированием внутреннего поля обедненным слоем [19 – 23]. Снижение температуры Кюри и размытие фазового перехода отмечались также для DTGS в пленках Al_2O_3 с порами 300 и 100 нм [24], где этот эффект объясняли собственным размерным эффектом. Для композита $\text{CsNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (300 и 240 нм), вероятно, реализуется подобная ситуация.

Уменьшение температуры фазового перехода в CsNO_3 , внедренного в пленку Al_2O_3 , соответствует предсказаниям, выведенным из теоретических моделей Ландау и Изинга

[25 – 27]. Эти модели основаны на концепции корреляционного объема, определяющего количество упорядоченных диполей, необходимых для возникновения сегнетоэлектричества. Сильные взаимодействия вдоль полярной оси и менее сильные перпендикулярно к ней ведут к анизотропии корреляционного объема.

Ранее в работах [25 – 27] было предсказано снижение температуры фазовых переходов с уменьшением размеров частиц. Эти утверждения были выведены из теоретических моделей Ландау и Изинга, базирующихся на концепции корреляционного объема. Последний задает число упорядоченных диполей, которое формирует сегнетоэлектрическое состояние.

Полученные нами экспериментальные данные для CsNO_3 , внедренного в пленку Al_2O_3 , доказывают правоту этих предсказаний. Наши результаты можно объяснить появлением анизотропии корреляционного объема ввиду того, что сильные взаимодействия направлены вдоль полярной оси, а менее сильные – перпендикулярно к ней.

Когда размеры частиц уменьшаются ниже критического значения, баланс между дальнедействующими и короткодействующими силами нарушается и происходит разрушение сегнетоэлектрического состояния; как следствие, имеет место формирование параэлектрической фазы. Эти модели указывают на смещение температуры фазового перехода вглубь сегнетоэлектрической фазы по мере уменьшения размеров изолированных сферических либо цилиндрических наночастиц. Подтверждением представленного объяснения могут служить результаты, полученные для изолированных малых частиц титаната бария (см. работу [28] и ссылки в ней).

Взаимодействия между полярными частицами и стенками пор, а также диполь-дипольные взаимодействия между частицами в соседних порах могут оказывать влияние на температуру фазового перехода сегнетоэлектрика, наряду с его собственным размерным эффектом [28 – 33]. Направления дипольных моментов частиц, находящихся в соседних порах матрицы, могут способствовать как повышению, так и понижению температуры Кюри.

В работах [29 – 31] рассматривалось влияние механических напряжений на сегнетоэлектрические свойства наночастиц. Было показано, что взаимодействие внедренного вещества со стенками матрицы, как правило, приводит к повышению температуры сегнетоэлектрического фазового перехода. В связи с этим можно предположить, что роль механических напряжений в нанокompозите $\text{CsNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ минимальна из-за частичного заполнения пор (не более 12 – 15 %). С другой стороны, низкий уровень спонтанной поляризации и значительные расстояния между порахми ослабляют влияние диполь-дипольного взаимодействия. Таким образом, можно исключить действие механических напряжений и роль диполь-дипольного взаимодействия на изменение температуры фазового перехода в композите $\text{CsNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Если же допустить, что в порах частицы внедренного вещества находятся в виде некоей совокупности мелких кристаллитов, размеры которых существенно меньше диаметра пор, то можно предположить, что снижение температуры фазового перехода в $\text{CsNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ вызвано собственным размерным эффектом.

Для сегнетоэлектрических наночастиц, внедренных в матричные материалы, характерно существенное размытие максимума фазового перехода, что обсуждалось в ряде теоретических исследований. Данное явление может быть вызвано целым рядом причин, связанных с неоднородностью распределения упругих деформаций и внутренних электрических полей. Аналогичные процессы характерны для разупорядоченных сегнетоэлектрических структур и твердых растворов. В широком температурном диапазоне, называемом областью Кюри, наблюдается постепенный переход от неупорядоченной к упорядоченной фазе. Для указанной области характерно постепенное изменение таких сегнетоэлектрических свойств, как спонтанная поляризация, значения пьезокоэффициентов, аномалия удельной теплоемкости и других.

Заключение

Результаты диэлектрических исследований частиц нитрата цезия, внедренных в нанопористые пленки оксида алюминия, показывают, что уменьшение размера пор ведет к снижению температуры Кюри и размытию фазового перехода, что скорее всего связано с влиянием собственных размерных эффектов.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stadlober B., Zirkel M., Irimia-Vladu M. Route towards sustainable smart sensors: ferroelectric polyvinylidene fluoride-based materials and their integration in flexible electronics // *Chemical Society Reviews*. 2019. Vol. 48. No. 6. Pp. 1787–1825.
2. Jin R. B., Cai N., Huang Y., Hao X.-Y., Wang S., Li F., Song H.-Zh., Zhou Q., Shimizu R. Theoretical investigation of a spectrally pure-state generation from isomorphs of KDP crystal at near-infrared and telecom wavelengths // *Physical Review Applied*. 2019. Vol. 11. No. 3. P. 034067.
3. Kasap S., Capper P. (Eds.) Springer handbook of electronic and photonic materials. New York: Springer-Verlag, USA, 2007. 1407 p.
4. Погазинская О. В., Миловидова С. Д., Сидоркин А. С., Чернышев В. В., Бабичева Н. Г. Свойства нанопористого оксида алюминия с включениями триглицинсульфата и сегнетовой соли // *Физика твердого тела*. 2009. Т. 51. № 7. С. 1430–1432.
5. Yadlovker D., Berger S. Uniform orientation and size of ferroelectric domains // *Physical Review B*. 2005. Vol. 71. No. 18. P. 184112.
6. Baryshnikov S. V., Stukova E. V., Milinskiy A. Yu., Charnaya E. V., Tien C. Ferroelectricity in Rochelle salt nanoparticles confined to porous alumina // *Ferroelectrics*. 2010. Vol. 396. No. 1. Pp. 3–9.
7. Милинский А. Ю., Барышников С. В., Антонов А. А. Исследование фазовых переходов сегнетоэлектрика $\text{SC}(\text{NH}_3)_2$ в нанопористых матрицах на основе Al_2O_3 // *Физика твердого тела*. 2017. Т. 59. № 9. С. 1759–1764.
8. Rogazinskaya O. V., Sidorkin A. S., Popravko N. G., Milovidova S. D., Naberezhnov A. A., Grokhotova E. V. Dielectric and repolarization properties of nanocomposites based on porous matrix with sodium nitrite // *Ferroelectrics*. 2014. Vol. 469. No. 1. Pp. 138–143.
9. Alekseeva O. A., Naberezhnov A. A., Stukova E. V., Baryshnikov S. V., Franz A. Temperature range broadening of the ferroelectric phase in KNO_3 nanoparticles embedded in the pores of the nanoporous Al_2O_3 matrix // *Ferroelectrics*. 2021. Vol. 574. No. 1. Pp. 8–15.
10. Милинский А. Ю., Барышников С. В. Исследование фазовых переходов сегнетоэлектрика KIO_3 в нанопористых матрицах на основе пленок Al_2O_3 // *Физика твердого тела*. 2018. Т. 60. № 3. С. 543–546.
11. Milinskiy A. Yu., Baryshnikov S. V., Egorova I. V., Charnaya E. V., Nguyen H. T. Dielectric properties of an organic ferroelectrics of bromide diisopropylammonium embedded into the pores of nanosized Al_2O_3 films // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2019. Vol. 31. No. 48. P. 485704.
12. Lucas B. W. The structure (neutron) of phase II caesium nitrate at 298 K, CsNO_3 // *Acta Crystallographica. Section C: Structural Chemistry*. 1983. Vol. C39. Part 12. Pp. 1591–1594.
13. Nautiyal A., Sekhar K. C., Pathak N. P., Nath R. Study of ferroelectric properties of spray pyrolysis deposited cesium nitrate films // *Thin Solid Films*. 2010. Vol. 518. No. 24, Supplement. Pp. e143–e145.
14. Rao M. V. M., Reddy S. N., Chary A. S. Enhancement of DC ionic conductivity in dispersed solid electrolyte system $\text{CsNO}_3:\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ // *Physica B: Condensed Matter*. 2007. Vol. 389. No. 2. Pp. 292–295.
15. Милинский А. Ю., Барышников С. В., Чернечкин И. А. Диэлектрические и тепловые свойства нанокompозита нитрат цезия – пористое стекло // *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2022. Т. 65. № 9. С. 15–19.
16. Ikeda S., Kominami H., Koyama K., Wada Y. J. Nonlinear dielectric constant and ferroelectric-to-paraelectric phase transition in copolymers of vinylidenefluoride and trifluoroethylene // *Journal of Applied Physics*. 1987. Vol. 62. No. 8. Pp. 3339–3342.
17. Vendik O. G., Zubko S. P. Ferroelectric phase transition and maximum dielectric permittivity of displacement type ferroelectrics ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$) // *Journal of Applied Physics*. 2000. Vol. 88. No. 9. Pp. 5343–5350.
18. Lookman A., Bowman R. M., Gregg J. M., Kut J., Rios S., Dawber M., Ruediger A., Scott J. F. Thickness independence of true phase transition temperatures in barium strontium titanate films // *Journal of Applied Physics*. 2004. Vol. 96. No. 1. Pp. 555–562.
19. Larsen P. K., Dormans G. J. M., Taylor D. J., van Yeldhoven P. J. Ferroelectric properties and fatigue of $\text{PbZr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49}\text{O}_3$ thin films of varying thickness: Blocking layer model // *Journal of Applied Physics*. 1994. Vol. 76. No. 4. Pp. 2405–2413.

20. Miller S. L., Nasby R. D., Schwank J. R., Rodgers M. S., Dressendorfer P. V. Device modeling of ferroelectric capacitors // Journal of Applied Physics. 1990. Vol. 68. No. 12. Pp. 6463–6471.
21. Tagantsev A. K., Landivar M., Colla E., Setter N. Identification of passive layer in ferroelectric thin films from their switching parameters // Journal of Applied Physics. 1995. Vol. 78. No. 4. Pp. 2623–2630.
22. Lebedev N. I., Sigov A. S. Surface inhomogeneities and coercive field of thin ferroelectric film // Integrated Ferroelectrics. 1994. Vol. 4. No. 1. Pp. 21–24.
23. Tagantsev A. K. Size effects in polarization switching in ferroelectric thin films // Integrated Ferroelectrics. 1997. Vol. 16. No 1–4. Pp. 237–244.
24. Stukova E., Baryshnikov S., Baryshnikova T., Solnyshkin A. Linear and non-linear dielectric properties of DTGS in porous Al_2O_3 films // Ferroelectrics. 2019. Vol. 543. No. 1. Pp. 184–190.
25. Zhong W. L., Wang Y. G., Zhang P. L., Qu B. D. Phenomenological study of the size effect on phase transitions in ferroelectric particles // Physical Review B. 1994. Vol. 50. No. 2. Pp. 698–703.
26. Wang Y. G., Zhong W. L., Zhang P. L. Size driven phase transition in ferroelectric particles // Solid State Communications. 1994. Vol. 90. No. 5. Pp. 329–332.
27. Wang C. L., Xin Y., Wang X. S., Zhong W. L. Size effects of ferroelectric particles described by the transverse Ising model // Physical Review B. 2000. Vol. 62. No. 17. Pp. 11423–11427.
28. Sedykh P., Michel D. Ferroelectric phase transition in barium titanate nanoparticles // Physical Review B. 2009. Vol. 79. No. 13. P. 134119.
29. Shchukin V. A., Bimberg D. Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces // Review of Modern Physics. 1999. Vol. 71. No. 4. Pp. 1125–1171.
30. Morozovska A. N., Glinchuk M. D., Eliseev E. A. Phase transitions induced by confinement of ferroic nanoparticles // Physical Review B. 2007. Vol. 76. No. 1. P. 014102.
31. Morozovska A. N., Eliseev E. A., Glinchuk M. D. Size effects and depolarization field influence on the phase diagrams of cylindrical ferroelectric nanoparticles // Physica B: Condensed Matter. 2007. Vol. 387. No. 1–2. Pp. 358–366.
32. Charnaya E. V., Pirozerskii A. L., Tien C., Lee M. K. Ferroelectricity in an array of electrically coupled confined small particles // Ferroelectrics. 2007. Vol. 350. No. 1. Pp. 75–80.

REFERENCES

1. Stadlober B., Zirkel M., Irimia-Vladu M., Route towards sustainable smart sensors: ferroelectric polyvinylidene fluoride-based materials and their integration in flexible electronics, Chem. Soc. Rev. 48 (6) (2019) 1787–1825.
2. Jin R. B., Cai N., Huang Y., et al., Theoretical investigation of a spectrally pure-state generation from isomorphs of KDP crystal at near-infrared and telecom wavelengths, Phys. Rev. Appl. 11 (3) (2019) 034067.
3. Kasap S., Capper P. (Eds.), Springer handbook of electronic and photonic materials, Springer-Verlag, USA, New York, 2007.
4. Rogazinskaya O. V., Milovidova S. D., Sidorkin A. S., et al., Properties of nanoporous aluminum oxide with triglycine sulfate and Rochelle salt inclusions, Phys. Solid State. 51 (7) (2009) 1518–1520.
5. Yadlovker D., Berger S., Uniform orientation and size of ferroelectric domains, Phys. Rev. B. 71 (18) (2005) 184112.
6. Baryshnikov S. V., Stukova E. V., Milinskiy A. Yu., et al., Ferroelectricity in Rochelle salt nanoparticles confined to porous alumina, Ferroelectrics. 396 (1) (2010) 3–9.
7. Milinskii A. Y., Baryshnikov S. V., Antonov A. A., Phase transitions of $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ferroelectrics in Al_2O_3 -based nanoporous matrices, Phys. Solid State. 59 (9) (2017) 1783–1788.
8. Rogazinskaya O. V., Sidorkin A. S., Popravko N. G., et al., Dielectric and repolarization properties of nanocomposites based on porous matrix with sodium nitrite, Ferroelectrics. 469 (1) (2014) 138–143.
9. Alekseeva O. A., Naberezhnov A. A., Stukova E. V., et al., Temperature range broadening of the ferroelectric phase in KNO_3 nanoparticles embedded in the pores of the nanoporous Al_2O_3 matrix, Ferroelectrics. 574 (1) (2021) 8–15.
10. Milinskii A. Y., Baryshnikov S. V., Phase transitions of KIO_3 ferroelectrics in Al_2O_3 -based nanoporous matrices, Phys. Solid State. 60 (3) (2018) 549–552.



11. Milinskiy A. Yu., Baryshnikov S. V., Egorova I. V., et al., Dielectric properties of an organic ferroelectrics of bromide diisopropylammonium embedded into the pores of nanosized Al_2O_3 films, J. Phys. Condens. 31 (48) (2019) 485704.
12. Lucas B. W., The structure (neutron) of phase II caesium nitrate at 298 K, CsNO_3 , Acta Crystallogr. C. Struct. Chem. C39 (12) (1983) 1591–1594.
13. Nautiyal A., Sekhar K. C., Pathak N. P., Nath R., Study of ferroelectric properties of spray pyrolysis deposited cesium nitrate films, Thin Solid Films. 518 (24, Suppl.) (2010) e143–e145.
14. Rao M. V. M., Reddy S. N., Chary A. S., Enhancement of DC ionic conductivity in dispersed solid electrolyte system CsNO_3 : $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Phys. B Condens. 389 (2) (2007) 292–295.
15. Milinskiy A. Y., Baryshnikov S. V., Chernechkin I. A., Dielectric and thermal properties of cesium nitrate – porous glass nanocomposite, Russ. Phys. J. 65 (9) (2023) 1431–1435.
16. Ikeda S., Kominami H., Koyama K., Wada Y. J., Nonlinear dielectric constant and ferroelectric-to-paraelectric phase transition in copolymers of vinylidene fluoride and trifluoroethylene, J. Appl. Phys. 62 (8) (1987) 3339–3342.
17. Vendik O. G., Zubko S. P., Ferroelectric phase transition and maximum dielectric permittivity of displacement type ferroelectrics ($\text{BaSr}_{1-x}\text{TiO}_3$), J. Appl. Phys. 88 (9) (2000) 5343–5350.
18. Lookman A., Bowman R. M., Gregg J. M., et al., Thickness independence of true phase transition temperatures in barium strontium titanate films. J. Appl. Phys. 96 (1) (2004) 555–562.
19. Larsen P. K., Dormans G. J. M., Taylor D. J., van Yeldhoven P. J., Ferroelectric properties and fatigue of $\text{PbZr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49}\text{O}_3$ thin films of varying thickness: Blocking layer model, J. Appl. Phys. 76 (4) (1994) 2405–2413.
20. Miller S. L., Nasbv R. D., Schwank J. R., et al., Device modeling of ferroelectric capacitors, J. Appl. Phys. 68 (12) (1990) 6463–6471.
21. Tagantsev A. K., Landivar M., Colla E., Setter N., Identification of passive layer in ferroelectric thin films from their switching parameters, J. Appl. Phys. 78 (4) (1995) 2623–2630.
22. Lebedev N. I., Sigov A. S., Surface inhomogeneties and coercive field of thin ferroelectric film, Integr. Ferroelectr. 4 (1) (1994) 21–24.
23. Tagantsev A. K., Size effects in polarization switching in ferroelectric thin films, Integr. Ferroelectr. 16 (1–4) (1997) 237–244.
24. Stukova E., Baryshnikov S., Baryshnikova T., Solnyshkin A., Linear and non-linear dielectric properties of DTGS in porous Al_2O_3 films, Ferroelectrics. 543 (1) (2019) 184–190.
25. Zhong W. L., Wang Y. G., Zhang P. L., Qu B. D., Phenomenological study of the size effect on phase transitions in ferroelectric particles, Phys. Rev. B. 50 (2) (1994) 698–703.
26. Wang Y. G., Zhong W. L., Zhang P. L., Size driven phase transition in ferroelectric particles, Solid State Commun. 90 (5) (1994) 329–332.
27. Wang C. L., Xin Y., Wang X. S., Zhong W. L., Size effects of ferroelectric particles described by the transverse Ising model, Phys. Rev. B. 62 (17) (2000) 11423–11427.
28. Sedykh P., Michel D., Ferroelectric phase transition in barium titanate nanoparticles, Phys. Rev. B. 79 (13) (2009) 134119.
29. Shchukin V. A., Bimberg D., Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces, Rev. Modern Phys. 71 (4) (1999) 1125–1171.
30. Morozovska A. N., Glinchuk M. D., Eliseev E. A., Phase transitions induced by confinement of ferroic nanoparticles, Phys. Rev. B. 76 (1) (2007) 014102.
31. Morozovska A. N., Eliseev E. A., Glinchuk M. D., Size effects and depolarization field influence on the phase diagrams of cylindrical ferroelectric nanoparticles, Phys. B. Cond. 387 (1–2) (2007) 358–366.
32. Charnaya E. V., Pirozerskii A. L., Tien C., Lee M. K., Ferroelectricity in an array of electrically coupled confined small particles, Ferroelectrics. 350 (1) (2007) 75–80.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ПАВЛОВ Алексей Владимирович — аспирант кафедры физики Амурского государственного университета, г. Благовещенск, Россия.

675027, Россия, Амурская область, г. Благовещенск, Игнатьевское шоссе, 21

katal75@yandex.ru

ORCID:0000-0002-7287-2006

СТУКОВА Елена Владимировна — доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики Амурского государственного университета, г. Благовещенск, Россия.
675027, Россия, Амурская область, г. Благовещенск, Игнатьевское шоссе, 21
lenast@bk.ru
ORCID:0000-0002-7981-7456

БАРЫШНИКОВ Сергей Васильевич — доктор физико-математических наук, профессор кафедры физического и математического образования Благовещенского государственного педагогического университета, г. Благовещенск, Россия.
675000, Россия, Амурская область, г. Благовещенск, ул. Ленина, 104
sybar2003@list.ru
ORCID:0000-0002-3362-8975

THE AUTHORS

PAVLOV Aleksei V.
Amur State University
21 Ignatievskoe Ave., Blagoveshchensk, 675027, Russia
katal75@yandex.ru
ORCID: 0000-0002-7287-2006

STUKOVA Elena V.
Amur State University
21 Ignatievskoe Ave., Blagoveshchensk, 675027, Russia
lenast@bk.ru
ORCID: 0000-0002-7981-7456

BARYSHNIKOV Sergey V.
Blagoveshchensk State Pedagogical University
104 Lenin St., Blagoveshchensk, 675000, Russia
sybar2003@list.ru
ORCID: 0000-0002-3362-8975

*Статья поступила в редакцию 09.03.2023. Одобрена после рецензирования 12.04.2023.
Принята 12.04.2023.
Received 09.03.2023. Approved after reviewing 12.04.2023. Accepted 12.04.2023.*

Математическое моделирование физических процессов

Научная статья

УДК 681.5:519.63

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16202>

ЧИСЛЕННАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В МОДЕЛИ ИДЕАЛЬНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ

Х. М. Гамзаев ✉, Н. Х. Гамзаева

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
г. Баку, Азербайджан

✉ xan.h@rambler.ru

Аннотация. Рассматривается химико-технологический процесс реакции второго порядка в химическом реакторе идеального вытеснения, описываемый нелинейным дифференциальным уравнением в частных производных первого порядка. В рамках предложенной модели поставлена обратная задача по определению константы скорости химической реакции. При этом задается дополнительное условие относительно концентрации реагента на выходе из реактора. Для решения поставленной обратной задачи строится ее дискретный аналог и предлагается специальное представление для решения полученной системы линейных алгебраических уравнений. В результате получена явная формула для определения приближенного значения константы скорости химической реакции. Возможности предложенного численного метода иллюстрируются численными расчетами на модельных задачах.

Ключевые слова: химический реактор идеального вытеснения, константа скорости химической реакции, задача идентификации, коэффициентная обратная задача

Для цитирования: Гамзаев Х. М., Гамзаева Н. Х. Численная идентификация константы скорости химической реакции в модели идеального вытеснения // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2023. Т. 16. № 2. С. 19–26. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16202>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16202>

NUMERICAL IDENTIFICATION OF THE CHEMICAL REACTION RATE CONSTANT IN THE IDEAL DISPLACEMENT MODEL

Kh. M. Gamzaev ✉, N. Kh. Gamzaeva

Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

✉ xan.h@rambler.ru

Abstract. A chemical-technological process of a second-order reaction in a chemical reactor of an ideal displacement, described by a nonlinear partial differential equation of the first order has been considered. Within the framework of the proposed model, the inverse problem of determining the rate constant of a chemical reaction was defined. In this case, an additional condition was set regarding the reagent concentration at the outlet from the reactor. To solve the inverse problem, its discrete analogue was constructed and a special representation was

proposed for solving the resulting system of linear algebraic equations. As a result, an explicit formula for determining the approximate value of the rate constant of a chemical reaction was obtained. The possibilities of the proposed numerical method were illustrated by numerical calculations on model problems.

Keywords: chemical reactor of ideal displacement, chemical reaction rate constant, identification problem, coefficient inverse problem

For citation: Gamzaev Kh. M., Gamzaeva N. Kh., Numerical identification of the chemical reaction rate constant in the ideal displacement model, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 16 (2) (2023) 19–26. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16202>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

Известно, что главным элементом в любой химико-технологической системе является химический реактор, в котором протекает химический процесс в соответствии с целью получения определенного реагента с заданными свойствами. В химической технологии применяется большое количество различных типов и конструкций химических реакторов [1 – 3]. Однако кинетику процесса, протекающего в реакторе, в основном определяют гидродинамический режим течения реакционной среды и температурный режим в реакторе. В связи с этим в основу классификации химических реакторов положены предельные гидродинамические режимы: идеального вытеснения и идеального смешения в изотермических, адиабатических или политермических условиях.

В настоящее время для исследования работы химических реакторов широко применяются методы математического моделирования [4 – 6]. При моделировании процессов, происходящих в химических реакторах, важным шагом считается снабжение моделей необходимой количественной информацией, т. е. идентификация параметров математических моделей.

Обычно параметры математической модели количественно характеризуют те или иные свойства химико-технологического процесса. Необходимо отметить, что параметры всех математических моделей химико-технологических процессов в основном определяют на основе экспериментальных исследований, что связано с определенными сложностями. В связи с этим возникает необходимость в использовании постановок и методов решения обратных задач [7 – 9] для идентификации параметров математических моделей химико-технологических процессов.

В настоящей работе для идентификации константы скорости химической реакции второго порядка предлагается численный метод, основанный на решении обратной задачи идеального вытеснения в химическом реакторе.

Постановка задачи и метод решения

Предположим, что рассматривается химический реактор идеального вытеснения, представляющий собой трубчатый аппарат с большим отношением длины трубки к ее диаметру. В реактор непрерывно поступают реагенты, и образующийся поток движется в режиме полного вытеснения только в одном направлении по длине реактора. При этом предполагается, что перемешивания реакционной смеси вдоль реактора, а также по его сечению не происходит и значения параметров реакционной смеси по сечению одинаковы. Реактор работает в изотермическом режиме, имеет место реакция второго порядка, и, в соответствии с закономерностями протекания этой реакции, по длине реактора устанавливается определенное распределение концентраций реагентов, участвующих в реакции.

Математическую модель процесса превращения одного из реагентов в результате химической реакции второго порядка, протекающего в данном химическом реакторе идеального вытеснения, представим в виде нелинейного дифференциального уравнения в частных производных первого порядка:



$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} + v(t) \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} + kC^2(x, t) = 0, \quad 0 < x < l, \quad 0 < t \leq T, \quad (1)$$

где $C(x, t)$ – концентрация выбранного реагента; $v(t)$ – скорость потока в реакторе; k – константа скорости химической реакции; l – длина химического реактора; x – координата, вдоль которой движется реакционный поток; t – время.

Предположим, что для уравнения (1) задаются начальное и граничное условия

$$C(x, 0) = \varphi(x), \quad 0 \leq x \leq l, \quad (2)$$

$$C(0, t) = p(t), \quad 0 < t \leq T. \quad (3)$$

Очевидно, что если задать функции $v(t)$, $\varphi(x)$, $p(t)$ и значение константы k , то, решив задачу (1) – (3), можно найти функцию $C(x, t)$, т. е. распределение концентрации реагента по длине реактора.

Теперь предположим, что наряду с функцией $C(x, t)$ неизвестна также константа скорости химической реакции k . Взамен этого задается дополнительное условие относительно концентрации реагента на выходе из реактора:

$$C(l, t) = r(t), \quad 0 < t \leq T. \quad (4)$$

Задача состоит в нахождении функции $C(x, t)$ и параметра k , удовлетворяющих уравнению (1) и условиям (2) – (4).

Поставленная задача (1) – (4) относится к классу коэффициентных обратных задач математической физики [9 – 11]. Следует отметить, что вопросы существования решения и однозначной разрешимости коэффициентных обратных задач для дифференциальных уравнений в частных производных изучены в работах [12, 13].

Предполагая существование решения и однозначную разрешимость коэффициентной обратной задачи (1) – (4), построим ее дискретный аналог методом разностной аппроксимации. Для этого введем в прямоугольной области $\{0 \leq x \leq l, 0 \leq t \leq T\}$ равномерную пространственно-временную разностную сетку

$$\bar{\omega} = \{(x_i, t_j) : x_i = i\Delta x, \quad t_j = j\Delta t, \quad i = 0, 1, 2, \dots, n, \quad j = 0, 1, 2, \dots, m\},$$

где $\Delta x = l/n$ – шаг разностной сетки по переменной x , $\Delta t = T/m$ – шаг разностной сетки по времени t .

Для того чтобы получить линейную разностную задачу в качестве дискретного аналога задачи (1) – (4), используем явно-неявные аппроксимации по времени. С этой целью конвективный член в уравнении (1) аппроксимируем неявно, а нелинейный член $kC^2(x, t)$, который описывает процесс химической реакции, аппроксимируем явно по времени. В результате будем иметь следующую систему:

$$\frac{C_i^j - C_i^{j-1}}{\Delta t} + v^j \frac{C_i^j - C_{i-1}^j}{\Delta x} + k(C_i^{j-1})^2 = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n-1, \quad (5)$$

$$C_0^j = p^j, \quad (6)$$

$$C_n^j = r^j, \quad (7)$$

$$j = 1, 2, \dots, m,$$

$$C_i^0 = \varphi_i, \quad (8)$$

где $C_i^j \approx C(x_i, t_j)$, $v^j = v(t_j)$, $p^j = p(t_j)$, $\varphi_i = \varphi(x_i)$, $r^j = r(t_j)$.

Можно видеть, что дискретный аналог задачи (1) – (4) представляет собой систему линейных алгебраических уравнений, в которой в качестве неизвестных выступают

константа скорости химической реакции k и C_i^j , $i = 1, 2, \dots, n-1, j = 1, 2, \dots, m$, т. е. приближенные значения искомой функции $C(x, t)$ в узлах разностной сетки $\bar{\omega}$.

Для решения полученной системы уравнений (5) – (8) используем идею расщепления данной системы на взаимно независимые подсистемы, каждая из которых может решаться независимо от другой подсистемы самостоятельно [9, 12]. Тогда решение системы уравнений (5) – (8) при каждом фиксированном значении $j = 1, 2, \dots, m$ можно представить в виде

$$C_i^j = U_i^j + kW_i^j, \quad i = 0, 1, 2, \dots, n, \quad (9)$$

где U_i^j , W_i^j и k – неизвестные переменные.

Подставив соотношение (9) в уравнение (5), будем иметь:

$$\frac{U_i^j + kW_i^j - C_i^{j-1}}{\Delta t} + v^j \frac{U_i^j + kW_i^j - U_{i-1}^j - kW_{i-1}^j}{\Delta x} + k(C_i^{j-1})^2 = 0,$$

или

$$\left[\frac{U_i^j - C_i^{j-1}}{\Delta t} + v^j \frac{U_i^j - U_{i-1}^j}{\Delta x} \right] + k \left[\frac{W_i^j}{\Delta t} + v^j \frac{W_i^j - W_{i-1}^j}{\Delta x} + (C_i^{j-1})^2 \right] = 0.$$

Соотношение (9) также подставим в формулу (6) и получим

$$U_0^j + kW_0^j = p^j.$$

Учитывая произвольность переменных U_i^j , W_i^j , из двух последних соотношений получим следующие независимые системы линейных алгебраических уравнений относительно переменных U_i^j , W_i^j :

$$\frac{U_i^j - C_i^{j-1}}{\Delta t} + v^j \frac{U_i^j - U_{i-1}^j}{\Delta x} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (10)$$

$$U_0^j = p^j. \quad (11)$$

$$\frac{W_i^j}{\Delta t} + v^j \frac{W_i^j - W_{i-1}^j}{\Delta x} + (C_i^{j-1})^2 = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (12)$$

$$W_0^j = 0, \quad (13)$$

$$j = 1, 2, \dots, m.$$

Очевидно, что решения системы линейных уравнений (10), (11) и (12), (13) можно найти по рекуррентным формулам $U_i^j = \frac{C_i^{j-1} + U_{i-1}^j v^j \Delta t / \Delta x}{1 + v^j \Delta t / \Delta x}$, $i = 1, 2, \dots, n$.

$$U_0^j = p^j. \quad (14)$$

$$W_i^j = \frac{W_{i-1}^j v^j \Delta t / \Delta x - (C_i^{j-1})^2 \Delta t}{1 + v^j \Delta t / \Delta x}, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad W_0^j = 0. \quad (15)$$

$$j = 1, 2, \dots, m.$$

А подстановка соотношения (9) в дополнительное условие (7) дает следующее равенство:

$$U_n^j + kW_n^j = r^j.$$

Отсюда получим расчетную формулу для определения значения параметра k при каждом фиксированном значении $j = 1, 2, \dots, m$:

$$k = \frac{r^j - U_n^j}{W_n^j}. \quad (16)$$

Таким образом, для определения переменных k и C_i^j ($i = 1, 2, \dots, n-1; j = 1, 2, \dots, m$) из системы линейных алгебраических уравнений (5) – (8), конструируется следующий вычислительный алгоритм.



Шаг 1. Для фиксированного значения временного слоя j определяются решения системы линейных алгебраических уравнений (10), (11) и (12), (13) по рекуррентным формулам (14) и (15).

Шаг 2. По формуле (16) определяется приближенное значение искомого параметра k .

Шаг 3. Вычисляются значения переменных C_i^j , $i = 1, 2, \dots, n$, по формуле (9).

Шаг 4. При переходе на следующий временной слой описанная процедура вычислений снова повторяется.

Результаты численных расчетов

Для демонстрации практической применимости предложенного численного метода он был апробирован на различных модельных задачах. Численные эксперименты проводили по следующей схеме.

I. Для заданных значений переменных k, v^j, p^j, ϕ_i определяется решение системы линейных алгебраических уравнений (5) – (8):

$$C_i^j = \frac{C_i^{j-1} + C_{i-1}^j v^j \Delta t / \Delta x - k(C_i^{j-1})^2 \Delta t}{1 + v^j \Delta t / \Delta x}, \quad i = 1, 2, \dots, n, j = 1, 2, \dots, m,$$

$$C_i^0 = \phi_i, C_0^j = p^j.$$

II. Значения переменной r^j , определяемые как $r^j = C_n^j$, принимаются в качестве входных данных для восстановления значения параметра k по предложенному вычислительному алгоритму.

Численные эксперименты проводились на пространственно-временной разностной сетке с шагами $\Delta t = 1$ с, $\Delta t = 5$ с, $\Delta x = 0,04$ м для следующих точных значений константы скорости химической реакции: $k = 0,25, 0,55$ м³/(кг·с).

Для остальных параметров модели (1) – (4) были использованы следующие данные:

$$\phi(x) = 0,1 \text{ кг/м}^3, p(t) = 0,8 \text{ кг/м}^3, v = 0,4 \text{ м/с}, l = 2 \text{ м}.$$

При проведении численных экспериментов, наряду с невозмущенными входными данными, были также использованы возмущенные входные данные.

Таблица

Результаты численного поиска значения константы химической реакции k при варьировании входных данных

$t, \text{ с}$	Вычисленное значение k , м ³ /(кг·с), при разных входных данных					
	При невозмущенных			При возмущенных		
	$k_e = 0,25$ м ³ /(кг·с)	$k_e = 0,55$ м ³ /(кг·с)	$k_e = 0,25$ м ³ /(кг·с)	$k_e = 0,55$ м ³ /(кг·с)	$k_e = 0,25$ м ³ /(кг·с)	$k_e = 0,55$ м ³ /(кг·с)
			$\Delta t = 1$ с	$\Delta t = 5$ с	$\Delta t = 1$ с	$\Delta t = 5$ с
5	0,250	0,550	0,235	0,250	0,532	0,545
10			0,245	0,250	0,543	0,544
15			0,276	0,242	0,584	0,545
20			0,261	0,247	0,563	0,542
25			0,249	0,247	0,548	0,546
30			0,266	0,244	0,570	0,542
35			0,226	0,246	0,515	0,540
40			0,263	0,248	0,579	0,544
45			0,225	0,246	0,515	0,544
50			0,246	0,246	0,542	0,538

Заданные параметры: k_e – точное значение константы k , t – время, Δt – шаг на пространственно-временной разностной сетке.

Для возмущения входных данных r^j использовалось соотношение

$$\tilde{r}^j = r^j + \delta \xi^j r^j,$$

где ξ^j – случайная величина, моделируемая с помощью датчика случайных чисел; δ – уровень погрешности входных данных (использовалось $\delta = 0,002$).

Результаты численных экспериментов, проведенных с невозмущенными и возмущенными входными данными, представлены в таблице.

Анализ представленных результатов показывает, что при использовании невозмущенных входных данных, независимо от шага разностной сетки по времени Δt , значение искомой константы скорости химической реакции восстанавливается точно (второй и третий столбцы таблицы). Однако использование возмущенных входных данных, в которых погрешность носит случайный характер, влияет на точность восстановления значения искомой константы (остальные столбцы таблицы). При этом погрешность восстановления значения искомой константы зависит от шага разностной сетки по времени Δt . Из данных таблицы следует, что при использовании шага по времени $\Delta t = 1$ с относительные погрешности восстановления значений $k_e = 0,25$ и $0,55$ м³/(кг·с) превышают 10,0 и 6,5 %, соответственно. Однако при использовании шага $\Delta t = 5$ с максимальные относительные погрешности восстановления значений $k_e = 0,25$ и $0,55$ м³/(кг·с) не превышают 3,5 и 2,2 %, соответственно.

Результаты численных экспериментов свидетельствуют, что шаг разностной сетки по времени Δt выступает в качестве параметра регуляризации (саморегуляризация) [8, 9], причем с ростом значения Δt увеличивается точность восстановления искомой константы.

Анализ полученных результатов подтверждает, что с помощью саморегуляризации можно уменьшать влияние погрешности входных данных на точность восстановления значения искомой константы и тем самым обеспечивать устойчивость предложенного вычислительного алгоритма к погрешностям входных данных.

Заключение

Рассмотрена задача идентификации константы скорости химической реакции второго порядка, происходящей в реакторе идеального вытеснения. Для решения задачи предложен численный метод, основанный на дискретизации задачи и использовании специальной декомпозиции для решения полученной системы линейных алгебраических уравнений. Данный метод позволяет определять значение константы скорости химической реакции с достаточно высокой точностью. Предложенный численный метод также можно применять для идентификации гидродинамической характеристики потока в химическом реакторе идеального вытеснения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комиссаров Ю. А., Гордеев Л. С., Вент Д. П. Процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 2011. 1230 с.
2. Кутепов А. М., Бондарева Т. Н., Беренгартен М. Б. Общая химическая технология. М.: Академкнига, 2007. 528 с.
3. Закгейм А. Ю. Общая химическая технология: введение в моделирование химико-технологических процессов. М.: Логос, 2009. 304 с.
4. Кафаров В. В., Глебов М. Б. Математическое моделирование основных процессов химических производств. М.: Высшая школа, 1991. 400 с.
5. Ушева Н. В., Мойзес О. Е., Митянина О. Е., Кузьменко Е. А. Математическое моделирование химико-технологических процессов. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. 140 с.
6. Гумеров А. М. Математическое моделирование химико-технологических процессов. М.: Изд-во «Лань», 2014. 176 с.
7. Кабанихин С. И. Обратные и некорректные задачи. 2-е изд., перераб. Новосибирск: Сибирское научное изд-во, 2009. 457 с.



8. Алифанов О. М. Обратные задачи теплообмена. М.: Машиностроение, 1988. 280 с.
9. Самарский А. А., Вабищевич П. Н. Численные методы решения обратных задач математической физики. 3-е изд. М.: Изд-во ЛКИ, 2009. 480 с.
10. Вабищевич П. Н., Клибанов М. В. Вычислительная идентификация старшего коэффициента параболического уравнения // Дифференциальные уравнения. 2016. Т. 52. № 7. С. 896–903.
11. Гамзаев Х. М. Численный метод решения коэффициентной обратной задачи для уравнения диффузии – конвекции – реакции // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2017. № 50. С. 67–78.
12. Прилепко А. И., Волков Н. П. Обратные задачи определения параметров нестационарного кинетического уравнения переноса по дополнительной информации о следах искомой функции // Дифференциальные уравнения. 1988. Т. 24. № 1. С. 136–146.
13. Prilepko A. I., Orlovsky D. G., Vasin I. A. Methods for solving inverse problems in mathematical physics (Monographs and textbooks in pure and applied mathematics. Vol. 231). New York: Marcel Dekker, Inc., 2000. 744 p.
14. Gamzaev Kh. M., Huseynzade S. O., Gasimov G. G. A numerical method for solving identification problem for the lower coefficient and the source in the equation convection – reaction // Cybernetics and Systems Analysis. 2018. Vol. 54. No. 6. Pp. 971–976.

REFERENCES

1. Komissarov Yu. A., Gordeyev L. S., Vent D. P., Protsessy i apparaty khimicheskoy tekhnologii [Processes and units of equipment of chemical technology], Khimiya Publishing, Moscow, 2011 (in Russian).
2. Kutepov A. M., Bondareva T. N., Berengarten M. B., Obshchaya khimicheskaya tekhnologiya [General chemical technology], Akademkniga, Moscow (in Russian).
3. Zakgeim A. Yu., Obshchaya khimicheskaya tekhnologiya: vvedeniye v modelirovaniye khimiko-tekhnologicheskikh protsessov [General chemical technology: Introduction to modeling of chemical processes], Logos, Moscow, 2009 (in Russian).
4. Kafarov V. V., Glebov M. B., Matematicheskoye modelirovaniye osnovnykh protsessov khimicheskikh proizvodstv [Mathematical modeling of the main processes of chemical production]. Higher School Publisher, Moscow, 1991 (in Russian).
5. Usheva N. V., Moyzes O. E., Mityanina O. E., Kuzmenko E. A., Matematicheskoye modelirovaniye khimiko-tekhnologicheskikh protsessov [Mathematical modeling of chemical technological processes], Tomsk Polytechnical University Publishing, Tomsk, 2014 (in Russian).
6. Gumerov A. M., Matematicheskoye modelirovaniye khimiko-tekhnologicheskikh protsessov [Simulation of chemical technological processes], Lan Publishing, Moscow, 2014 (in Russian).
7. Kabanikhin S. I., Inverse and ill-posed problems, Walter de Gruyter, Berlin, 2011.
8. Alifanov O. M., Inverse heat transfer problems, Springer-Verlag, Berlin, 2011.
9. Samarskii A. A., Vabishchevich P. N., Numerical methods for solving inverse problems of mathematical physics, Walter de Gruyter, Berlin, 2008.
10. Vabishchevich P. N., Klibanov M. V., Numerical identification of the leading coefficient of a parabolic equation, Differ. Equ. 52 (7) (2016) 855–862.
11. Gamzaev Kh. M., A numerical method for solving the coefficient inverse problem for diffusion-convection-reaction equation, Tomsk State Univ. J. Math. Mech. (50) (2017) 67–78 (in Russian).
12. Prilepko A. I., Volkov N. P., Inverse problems for determining the parameters of a nonstationary kinetic transport equation from additional information on the traces of the unknown function, Differ. Uravn. 24 (1) (1988) 136–146 (in Russian).
13. Prilepko A. I., Orlovsky D. G., Vasin I. A., Methods for solving inverse problems in mathematical physics (Monographs and textbooks in pure and applied mathematics. Vol. 231), Marcel Dekker, Inc., New York, 2000.
14. Gamzaev Kh. M., Huseynzade S. O., Gasimov G. G., A numerical method for solving identification problem for the lower coefficient and the source in the equation convection – reaction, Cybernetics and Systems Analysis. 54 (6) (2018) 971–976.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ГАМЗАЕВ Ханлар Мехвали оглу — доктор технических наук, профессор кафедры общей и прикладной математики Азербайджанского государственного университета нефти и промышленности, г. Баку, Азербайджан.

AZ 1010, Азербайджан, г. Баку, пр. Азадлыг, 20

xan.h@rambler.ru

ORCID: 0000-0002-1228-7892

ГАМЗАЕВА Нушаба Ханлар — преподаватель кафедры нефтехимической технологии и промышленной экологии Азербайджанского государственного университета нефти и промышленности, г. Баку, Азербайджан.

AZ 1010, Азербайджан, г. Баку, пр. Азадлыг, 20

hemzeyevanusaba90@mail.ru

ORCID: 0000-0002-4618-6643

THE AUTHORS

GAMZAEV Khanlar M. O.

Azerbaijan State Oil and Industry University

20 Azadlig Ave., Baku, AZ1010, Azerbaijan

xan.h@rambler.ru

ORCID: 0000-0002-1228-7892

GAMZAEVA Nusaba Kh.

Azerbaijan State Oil and Industry University

20 Azadlig Ave., Baku, AZ1010, Azerbaijan

hemzeyevanusaba90@mail.ru

ORCID: 0000-0002-4618-6643

Статья поступила в редакцию 16.02.2023. Одобрена после рецензирования 02.04.2023. Принята 02.04.2023.

Received 16.02.2023. Approved after reviewing 02.04.2023. Accepted 02.04.2023.

Атомная физика, физика кластеров и наноструктур

Научная статья

УДК 538.9

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16203>

ПЛАЗМОННЫЙ РЕЗОНАНС В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛАХ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ С РАЗЛИЧНЫМ ТИПОМ ЛЕГИРОВАНИЯ

А. Н. Ипатов^{1, 2}, Г. А. Куприянов¹ ✉

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия;

² Академический университет им. Ж. И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия
✉ henryweis3@gmail.com

Аннотация. Исследовано влияние типа легирования (поверхностное (I) либо объемное (II)) на характер дипольной плазмонной моды в полупроводниковых нанокристаллах CdSe. Установлено, что в I случае (доноры расположены на поверхности нанокристалла) коллективная мода имеет вращательный характер и возбуждаются только угловые степени свободы. Напротив, во II случае заряд легирующих примесей распределен по всему объему системы и плазмонное возбуждение – суть колебание делокализованных носителей заряда в направлении нормали к поверхности. Показано, что положение резонансной линии обусловлено не только концентрацией свободных зарядов, но и характером их коллективного движения, который определяется типом легирования.

Ключевые слова: полупроводниковый нанокристалл, селенид кадмия, легирование, плазмонный резонанс, многочастичное возбуждение

Для цитирования: Ипатов А. Н., Куприянов Г. А. Плазмонный резонанс в полупроводниковых нанокристаллах селенида кадмия с различным типом легирования // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2023. Т. 16. № 2. С. 27–51. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16203>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16203>

THE PLASMON RESONANCE IN THE CADMIUM SELENIDE SEMICONDUCTOR NANOCRYSTALS WITH DIFFERENT DOPING TYPES

A. N. Ipatov^{1, 2}, G. A. Kupriianov¹ ✉

¹ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia;

² Alferov University of RAS, St. Petersburg, Russia

✉ henryweis3@gmail.com

Abstract. The effect of the type of doping (surface (I) or bulk (II) doping) on the character of the dipole plasmon mode in semiconductor CdSe nanocrystals has been studied. It was found that in case I (donors located on the surface of the nanocrystal) the collective mode had a rotational character and only the angular degrees of freedom were excited. On the contrary, in case II the charge of the dopant impurities was distributed throughout the system and plas-

mon excitation was the oscillation of delocalized charge carriers in the direction normal to the surface. It was shown that the position of the resonance line was determined not only by the concentration of free charges, but also by the character of their collective motion determining by the type of doping.

Keywords: semiconductor nanocrystal, cadmium selenide, doping, plasmon resonance, multiparticle excitation

For citation: Ipatov A. N., Kupriianov G. A., The plasmon resonance in the cadmium selenide semiconductor nanocrystals with different doping types, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 16 (2) (2023) 27–51. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16203>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

В течение последних десятилетий происходит интенсивное развитие нанотехнологий, наноэлектроники и нанофотоники, что, в свою очередь, требует создания новых материалов, физические и химические свойства которых отличаются от свойств соответствующих объемных компонентов. Одно из перспективных направлений исследований — это квантовая плазмоника, которая ориентирована на изучение квантовых свойств света и механизмов его взаимодействия с материей на наноразмерном уровне [1 – 3]. Характерной особенностью наноразмерных проводящих частиц является наличие дипольных резонансов в их оптических спектрах [2, 4 – 8]. Легированные полупроводниковые нанокристаллы можно отнести к перспективному типу подобных материалов [4, 5, 9 – 15]. При этом немаловажно, что положение резонансной линии в спектрах полупроводниковых наночастиц зависит не только от концентрации носителей, но и от типа легирования, который можно условно определить либо как объемный, либо как поверхностный [16 – 20]. В первом случае плотность заряда свободных носителей распределена по всему объему кристалла и при этом нейтрализована зарядом легирующих примесей, а во втором — свободные носители инжектированы в объем полупроводниковой наночастицы донорами/акцепторами, расположенными на ее поверхности [21, 22]. В случае полупроводниковых наночастиц, легированных по объемному типу [18 – 20, 23], в адиабатическом приближении [24, 25] дипольный плазмон можно описать как квазичастицу, совершающую гармонические колебания системы делокализованных электронов как единого целого относительно центра положительного остова в направлении нормали к его поверхности.

С другой стороны, как было продемонстрировано в работах [26, 27], у нанокристаллов с поверхностным типом легирования ситуация оказывается принципиально иной. При взаимодействии с внешним электромагнитным полем, особенности электронной конфигурации, обусловленные поверхностным механизмом легирования, порождают у дипольной коллективной моды состояния возбуждения только угловых степеней свободы. Движение же электронов в радиальном направлении не включается, и электроны осциллируют тангенциально по отношению к границе системы внутри сравнительно тонкого сферического слоя. Описанное явление подобно дипольным плазмонным колебаниям в фуллеренах [28 – 30].

Целями данной работы являются поиск и анализ влияния типа легирования, числа делокализованных носителей заряда, а также геометрических размеров системы на характер многочастичных возбужденных состояний в электронной системе легированных полупроводниковых нанокристаллов на примере нанокристаллов селенида кадмия CdSe.

Наш подход к анализу феномена основан на самосогласованном квантовомеханическом описании многочастичных возбуждений в системе делокализованных носителей заряда. Расчеты основного состояния системы проводились в приближении Хартри — Фока, с учетом нелокального межчастичного обменного взаимодействия. Для сравнения расчеты были также продублированы вычислениями, выполненными в приближении локальной плотности; спектры фотопоглощения нанокристаллов, содержащих различное число



свободных носителей заряда, были получены в рамках приближения случайных фаз (ПСФ, *англ.* Random Phase Approximation (RPA)) как с нелокальным (RPAE), так и с локальным (RPAX) обменными взаимодействиями [31, 32].

Теоретический подход

В представленном исследовании мы рассматриваем n -легированные нанокристаллы CdSe в диэлектрическом окружении с различным типом легирования, который, согласно подходу к проблеме в статьях [19, 20], определяет вид эффективного внешнего потенциала, в котором движутся делокализованные носители заряда, и, соответственно, их распределение в объеме нанокристалла.

Рассмотрим электронейтральную систему взаимодействующих фермионов, связанных между собой кулоновским взаимодействием. Будем в дальнейшем называть отрицательные частицы в зоне проводимости электронами с эффективной массой m_e .

Полный гамильтониан описываемой системы представляет собой оператор полной энергии системы из N электронов, взаимодействующих друг с другом посредством кулоновского потенциала V , во внешнем потенциале $U_{ext}(\mathbf{r})$, радиальная зависимость которого определяется типом легирования:

$$\hat{H} = \sum_i^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e} + \sum_i^N U_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j). \quad (1)$$

Поскольку движение электронов внутри объема наночастицы лимитировано границей зоны проводимости вблизи поверхности [13], будем описывать $U_{ext}(\mathbf{r})$ как сферическую потенциальную яму, геометрический параметр R которой определяется заданными размерами нанокристалла, а профиль – выбранным типом легирования. Парное кулоновское взаимодействие между электронами в точках $\mathbf{r}_a$ и $\mathbf{r}_b$ экранируется в результате поляризации как собственно самого материала полупроводника, так и окружающей среды, так что мультипольное разложение потенциала межчастичного взаимодействия при $r_i, r_j < R$ может быть записано в следующем виде [33, 34]:

$$V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{LM} \frac{V_L}{2L+1} Y_{LM}(\mathbf{r}_i) Y_{LM}^*(\mathbf{r}_j), \quad (2)$$

$$V_L = \frac{4\pi e^2}{\epsilon_1} \left\{ \frac{r_{<}^L}{r_{>}^{L+1}} + \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2)(L+1)(r_i r_j)^L}{[L\epsilon_1 + (L+1)\epsilon_2] R^{2L+1}} \right\},$$

где $r_{>}, r_{<}$ – наибольший и наименьший из радиусов r_{ij} , соответственно; ϵ_1, ϵ_2 – диэлектрические проницаемости материалов нанокристалла и его окружения, соответственно; L, M – полный угловой момент и его проекция, соответственно; Y_{LM}, Y_{LM}^* – комплексно-сопряженные сферические функции; $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$ – радиусы-векторы взаимодействующих частиц.

При проведении численных расчетов мы полагали диэлектрическую константу селенида кадмия равной ее значению для соответствующего объемного материала: $\epsilon_1 = 6,25$, а диэлектрическую проницаемость окружения наночастицы выбирали типичной для ряда экспериментальных и теоретических работ [19, 21, 22]: $\epsilon_2 = 2,25$. Для сравнения с некоторыми выводами, сделанными в работе [19], численные расчеты проводились при значении $R = 2$ нм.

При этом важно отметить, что поскольку эффективная электронная масса электронов в селениде кадмия сравнительно мала по отношению к массе свободного электрона, а именно $m_e = 0,11m_0$, а эффективный боровский радиус a_0 оказывается больше, чем радиус исследуемых наночастиц R ,

$$a_0 = \hbar^2 \epsilon_1 / m_e e^2 = 3 \text{ нм},$$

это принципиально отличается от ситуации с нанокристаллами оксида цинка ZnO, оптическим свойствам которых были посвящены статьи [21, 22, 26, 27].

Для описания межчастичного взаимодействия в основном состоянии системы было использовано приближение Хартри – Фока (HF), в рамках которого одночастичные волновые

функции электронов $\phi(\mathbf{r}_i)$ удовлетворяют самосогласованным уравнениям [35 – 37]:

$$-\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_e} \phi_i(\mathbf{r}_i) + [U_{ext}(\mathbf{r}_i) + U_H(\mathbf{r}_i) + U_x(\mathbf{r}_i)] \phi_i(\mathbf{r}_i) = E_i \phi_i(\mathbf{r}_i), \quad (3)$$

где E_i – одночастичные энергии электронов, $U_H(\mathbf{r})$ – соответствующий хартриевский потенциал.

В случае системы, имеющей заполненные оболочки, они записываются в виде [37]:

$$U_H(\mathbf{r}) = \int V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_e(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (4)$$

где объемная концентрация электронов

$$\rho_e(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r})$$

вычисляется путем суммирования по всем заполненным одночастичным состояниям.

При этом вклад нелокального обменного потенциала $U_x(\mathbf{r})$ определяется как

$$U_x(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) = -e^2 \sum_j \int \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_j(\mathbf{r}). \quad (5)$$

Результаты расчетов сравнивались с соответствующими значениями, полученными в приближении локальной плотности (*англ.* Local Density Approximation (LDA)), в рамках которого одночастичные волновые функции электронов $\phi_i(\mathbf{r})$ удовлетворяют уравнениям Кона – Шема [38], где, в отличие от уравнения (3), используются локальные обменные потенциалы $U_x(\mathbf{r})$ в приближении Дирака – Слэтера [38]:

$$U_x(\mathbf{r}) = -\left(e^2 / \varepsilon_1\right) (3\rho_e(\mathbf{r}) / \pi)^{1/3}. \quad (6)$$

Для сферически-симметричных систем с замкнутыми электронными оболочками и изотропными угловыми зависимостями $\rho(\mathbf{r})$ и $U_{ext}(\mathbf{r})$ совокупный индекс i обозначает $i = (n, l, m, \sigma)$, где n – радиальное квантовое число; l , m – орбитальный угловой момент и его проекция; σ – проекция спина, а сами одночастичные волновые функции записываются как произведение радиальной, угловой и спиновой компонент [39]:

$$\phi_{nlm\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{P_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_{\sigma}. \quad (7)$$

Для описания многоэлектронных корреляций было использовано приближение случайных фаз с нелокальным обменным взаимодействием. В рамках этого подхода волновая функция возбужденного состояния $|\Phi_k\rangle$ представляется в виде суперпозиции одночастичных возбуждений типа частица-вакансия:

$$|\Phi_k\rangle = \sum_{im} \left(X_{im}^{(k)} \hat{a}_m^+ \hat{a}_i + Y_{im}^{(k)} \hat{a}_i^+ \hat{a}_m \right) |\Phi_0\rangle, \quad (8)$$

где $|\Phi_0\rangle$ – основное состояние комплекса; $\hat{a}^+$, $\hat{a}$ – одночастичные операторы рождения и уничтожения; индексы i , m используются (здесь и далее) для обозначения заполненных и незаполненных одночастичных состояний электронной подсистемы; коэффициенты $X_{im}^{(k)}$, $Y_{im}^{(k)}$ – амплитуды «вперед-во-времени» и «назад-во-времени» соответственно (они определяют вклады соответствующей пары частица-вакансия в многочастичное возбужденное состояние (8)).

Возбужденные состояния многочастичной системы с заполненными оболочками, обладающей сферической симметрией, в приближении Рассела – Саундерса (*LS*) связи характеризуются полным угловым моментом L и его проекцией M [41], поэтому все одночастичные возбуждения частица-вакансия в суперпозиции (8) имеют ту же мультипольность.

Для описания оптических свойств исследуемых комплексов достаточно рассмотреть только дипольные переходы из основного состояния $|\Phi_0\rangle$ в возбужденные многочастичные состояния $|\Phi_k\rangle$ с $L = 1$, $M = 0$.



Амплитудные коэффициенты $\mathbf{X}^{(k)}$ и $\mathbf{Y}^{(k)}$ в суперпозиции (8) определяются путем решения матричного уравнения ПСФО:

$$\mathbf{U}\mathbf{Z}^{(k)} = \hbar\Omega_k\mathbf{Z}^{(k)}, \quad (9)$$

где Ω_k – собственные числа матрицы $\mathbf{U}$,

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ -\mathbf{B}^* & -\mathbf{A}^* \end{pmatrix}, \quad \mathbf{Z}^{(k)} = \begin{pmatrix} \mathbf{X}^{(k)} \\ \mathbf{Y}^{(k)} \end{pmatrix}. \quad (10)$$

Элементы эрмитовых матриц $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$ выражаются через одночастичные энергии E_i и кулоновские матричные элементы парного межчастичного взаимодействия, которые выражаются как

$$\langle \alpha\beta | V | \gamma\eta \rangle = \delta_{\sigma_\alpha\sigma_\gamma} \delta_{\sigma_\beta\sigma_\eta} \int \phi_\alpha^*(\mathbf{r})\phi_\beta^*(\mathbf{r}')V(\mathbf{r},\mathbf{r}')\phi_\gamma(\mathbf{r})\phi_\eta(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (11)$$

с одночастичными функциями, полученными в результате решения уравнений (3), где потенциал $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ определен согласно разложению (2).

Матрицы $\mathbf{A}$ и $\mathbf{B}$ связывают между собой одночастичные возбуждения внутри системы электронов [31, 37]:

$$A_{im,jn} = \delta_{ij}\delta_{mn}(E_n - E_i) + \langle in | U | mj \rangle, \quad (12)$$

$$B_{im,jn} = \langle ij | U | mn \rangle,$$

и включают в себя как прямое (хартриевское), так и нелокальное обменное взаимодействие, т. е.

$$\langle \alpha\beta | U | \gamma\eta \rangle = 2\langle \alpha\beta | V | \gamma\eta \rangle + \langle \alpha\beta | V_x | \gamma\eta \rangle, \quad (13)$$

где множитель 2 перед прямой компонентой в этом равенстве появляется в результате суммирования по спиновым переменным.

При проведении расчетов возбужденных состояний системы в приближении случайных фаз с локальным обменным ядром (RPAX) [38], слагаемое, содержащее нелокальное обменное взаимодействие, в формуле (13) заменялось матричным элементом

$$\langle \alpha\beta | U | \gamma\eta \rangle = 2\langle \alpha\beta | V | \gamma\eta \rangle + \langle \alpha\beta | V_x | \gamma\eta \rangle, \quad (14)$$

где

$$V_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\delta U_x[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (15)$$

(здесь локальный обменный потенциал U_x определен в соответствии с выражением (6)).

Положительные собственные числа Ω_k есть энергии переходов между основным состоянием $|\Phi_0\rangle$ и коррелированными возбужденными состояниями $|\Phi_k\rangle$. Спектры энергий возбужденных состояний и соответствующие волновые функции, полученные при решении уравнений (9), (10), позволяют описывать процессы, связанные с возбуждением системы под различными внешними воздействиями. Так, отклик системы на внешнее электромагнитное поле определяется спектром дипольных возбуждений.

Силы осцилляторов f_k для дипольных переходов между основным и k -м возбужденным состояниями равны

$$f_k = 2m_e D_k^2 \Omega_k, \quad (16)$$

и удовлетворяют правилу сумм Томаса – Райха – Куна [37], т. е. $\sum_k f_k = N$.

Дипольные матричные элементы D_k (в калибровке длины) вычисляются путем суммирования по всем одночастичным возбуждениям [35, 36, 40]:

$$D_k = \sum_{im} (X_{im}^{(k)} d_{im} + Y_{im}^{(k)} d_{mi}), \quad (17)$$

где $d_{\alpha\beta} = \langle \alpha | z | \beta \rangle$ – одночастичные дипольные амплитуды для пары частица-вакансия.

Амплитудные коэффициенты $\mathbf{X}^{(k)}$ и $\mathbf{Y}^{(k)}$ нормированы в соответствии с условием [37], а именно

$$\sum_{im} \left(|X_{im}^{(k)}|^2 - |Y_{im}^{(k)}|^2 \right) = 1. \quad (18)$$

Обсуждение результатов

Свободные носители заряда в полупроводниковых наночастицах формируют электронные оболочки вне зависимости от механизма легирования [42, 43]. В то же время, как было показано в статье [19] при анализе распределения электронных плотностей основных состояний нанокристаллов селенида и сульфида кадмия (CdSe и CdS), тип легирования определяет структуру оболочки и порядок ее заполнения, а значит – распределение плотности свободных носителей заряда в объеме кристаллов.

При поверхностном легировании кулоновское отталкивание между свободными электронами смещает их по направлению к внешней границе системы, а особенности электронной конфигурации, обусловленные поверхностным механизмом легирования, обеспечивают возбуждение только угловых степеней свободы при формировании дипольной коллективной моды в результате взаимодействия с внешним электромагнитным полем. Движение же электронов в радиальном направлении не включается, так как отсутствует эффективная возвращающая сила, действующая на делокализованные электроны со стороны положительно заряженного остова [26].

Напротив, для объемно-легированных полупроводниковых нанокристаллов характерно более равномерное распределение электронной плотности по всему объему, а колебание свободных зарядов носит трансляционный характер, подобно тому, как это происходит в металлических наночастицах.

Поверхностное легирование

В рамках модели ступенчатого потенциала [44, 45], где потенциалы отдельных атомов заменяются некоторым эффективным потенциалом, в котором двигаются делокализованные электроны проводимости [46 – 48], при поверхностном типе легирования электроны жестко ограничены в своем движении внутри объема наночастицы.

Примером поверхностного типа легирования служит метод фотолегирования нанокристаллов, использованный в работах [21, 22].

При этом внешний потенциал можно представить в виде сферической потенциальной ямы с непроницаемыми стенками [19, 22, 26]:

$$U_{ext}(r) = \begin{cases} -\frac{Ne^2}{\epsilon_2 R}, & 0 < r < R; \\ -\frac{Ne^2}{\epsilon_2 R} + U_0, & r > R, \end{cases} \quad (19)$$

где U_0 – некоторый феноменологический параметр, имеющий тот же порядок величины, что и работа выхода электрона из объемного материала полупроводника.

Проведенные расчеты основного состояния систем с замкнутыми электронными оболочками при различном числе электронов N показали, что распределение электронной плотности в поверхностно-легированных нанокристаллах имеет существенно неоднородное распределение, смещенное по направлению к поверхности (см. рис. 1), что качественно согласуется с предсказаниями, сделанными в работе [19] по результатам вычислений, основанных на теории функционала плотности. Это связано как с кулоновским межэлектронным отталкиванием, так и с особенностями электронной структуры системы.

В основном состоянии происходит первоначальное заполнение электронных оболочек с максимальными орбитальными моментами и образуется структура вида

$$1s^2 2p^6 3d^{10} \dots n_{\max} l_{\max}^{2(2l_{\max}+1)},$$

т. е. всем одночастичным волновым функциям (7) замкнутых оболочек при $N \lesssim 10^2$ соответствуют радиальные квантовые числа $n_r = n - l = 1$, при которых радиальные части волновых функций $P_{nl}(r)$ не имеют корней.

Эта электронная структура соответствует «магическим» числам N для систем с замкнутыми электронными оболочками:

$$N = 2(l_{\max} + 1)^2,$$

где $l_{\max}$ – угловой момент высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) (англ. Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO)).

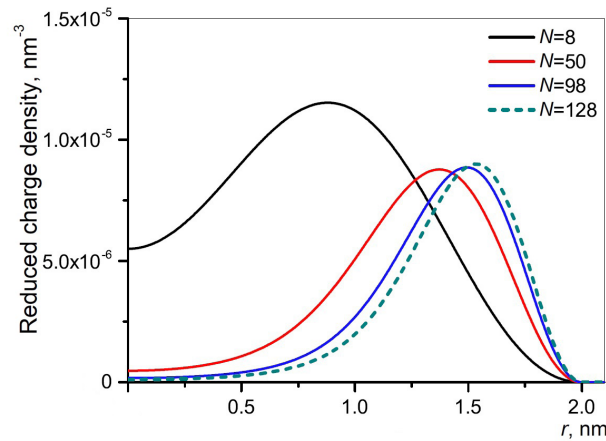


Рис. 1. Распределения приведенной плотности заряда электронов $\rho_e(r) / N$ в объеме поверхностно-легированного кристалла CdSe для различного числа электронов N

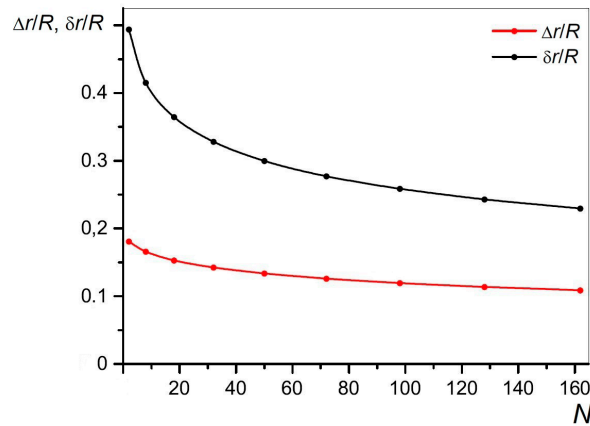


Рис. 2. Зависимости приведенного смещения среднего радиуса электронной системы $\Delta r = \langle r \rangle / R$ и приведенной эффективной ширины электронного слоя $\delta r = \sqrt{\langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2} / R$ в объеме поверхностно-легированного кристалла CdSe от числа электронов

На рис. 2 приведено отношение смещения среднего электронного радиуса к радиусу нанокристалла $\Delta r = R - \langle r \rangle / R$ и приведенная эффективная ширина распределения электронной плотности $\delta r = \sqrt{\langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2} / R$. Видно, что дисперсия электронного радиуса

убывает по мере увеличения числа электронов N , а электронная система приобретает сравнительно узкое радиальное распределение, что и определяет ее оптические свойства. При этом функции распределения $\rho_e(r)$, рассчитанные в приближении Хартри – Фока (3) и с использованием локального обменного потенциала Дирака (6), оказались практически идентичны при всех выбранных значениях N .

В работе [19] было высказано предположение, что дипольный резонанс, наблюдаемый в спектре фотопоглощения нанокристаллов селенида кадмия, будет трансформироваться при увеличении числа свободных носителей заряда в системе из возбужденного состояния, параметры которого определяются размерным квантованием, в возбуждение плазмонного типа даже при сравнительно малом радиусе кристалла ($R = 2$ нм). Действительно, в спектрах дипольных возбуждений фотолегированных нанокристаллов ZnO [21, 22], имеющих сходное радиальное распределение электронной плотности, также доминировал гармонический плазмонный резонанс вращательного типа. Коллективная природа этого резонанса хорошо описывалась как в рамках модели колебаний квантовой жидкости, так и в рамках квантовомеханического подхода на основе ПСФО [26, 27].

Однако ситуация с селенидом кадмия кардинально отличается. Как было показано в статье [27], необходимым условием для возникновения гармонических колебаний электронной плотности по типу вращательного плазмона является превышение размера наночастицы относительно значения эффективного боровского радиуса a_0 , что выполнялось для всех наночастиц, рассмотренных в работах [21, 22]. А для нанокристаллов CdSe это условие не выполняется, так как $R = 2$ нм.

С учетом этой разницы мы провели анализ оптических свойств нанокристаллов CdSe, который мы приводим далее. Он позволяет сделать заключение о природе доминирующего дипольного резонанса в спектрах фотопоглощения CdSe.

Как будет показано в следующем разделе, для наночастиц с равномерным распределением электронной плотности, таких как объемно-легированные полупроводниковые нанокристаллы, вклад в коллективное возбужденное состояние, описываемое волновой функцией $|\Psi_k\rangle$ (см. формулу (8)), дает достаточно большое число пар частица-вакансия, а распределение сил осцилляторов в оптическом спектре получается в результате численного решения уравнения (10) с учетом вклада всех одночастичных возбуждений.

В случае же с поверхностно-легированными нанокристаллами ситуация принципиально иная. Расчеты показали, что, благодаря эффективному разделению радиального и углового движений электронов, в суперпозиции (8) появляется доминирующий член разложения, соответствующий дипольному переходу между одночастичными состояниями на низшей свободной (LUMO) и высшей заполненной (HOMO) молекулярных орбиталях с энергией возбуждения Δ :

$$\Delta = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}.$$

Другими словами, только состояния с наименьшими радиальными квантовым числами $n_r = 1$ принимают участие в процессе фотопоглощения, и для дипольных возбуждений оказывается эффективно разрешенным только переход между HOMO- и LUMO-электронными уровнями с максимальными угловыми моментами l_{max} и $l_{\text{max}} + 1$ соответственно, а корреляции между одночастичным возбуждением HOMO-LUMO и другими электронно-дырочными парами оказываются пренебрежимо малыми. Этот факт позволяет при описании плазмонной моды использовать двухуровневую модель (предложена в статье [27]), в рамках которой оказывается возможным пренебречь всеми одночастичными переходами, за исключением одного единственного HOMO-LUMO-возбуждения.

В этом случае уравнение ПСФО (10) сводится к системе из двух линейных уравнений:

$$\begin{aligned} (\Delta + V_{TF} - \hbar\Omega)X + V_{TR}Y &= 0, \\ (\Delta + V_{TR} + \hbar\Omega)Y + V_{TF}X &= 0, \end{aligned} \quad (20)$$

где $V_{TF} = \langle in | v | mj \rangle$ — матричный элемент «вперед-во-времени» между двумя одночастичными дипольными возбуждениями «частица-дырка»; $V_{TR} = \langle ij | v | mn \rangle$ — матричный элемент «назад-во-времени» между основным состоянием и возбуждением типа «две частицы-две дырки».

В случае локального обменного взаимодействия (15) эти матричные элементы оказываются равными между собой, $V_{TF} = V_{TR} = V$, и система уравнений RPAX (20) 2×2 имеет простое аналитическое решение:



$$\hbar\Omega = \sqrt{\Delta^2 + 2\Delta V}, \quad (21)$$

$$X = \frac{\hbar\Omega + \Delta}{2\sqrt{\hbar\Omega\Delta}}, \quad Y = -\frac{\hbar\Omega - \Delta}{2\sqrt{\hbar\Omega\Delta}}. \quad (22)$$

Как уже упоминалось, в статье [19] был поднят вопрос об изменении характера дипольного резонанса в нанокристаллах CdSe с режима размерного квантования к классическому плазмону по мере увеличения числа носителей заряда в системе даже при сравнительно малых ее геометрических размерах ($R = 2$ нм). Как было продемонстрировано в работах [26, 27], индикатором влияния кулоновского взаимодействия, которое определяет вклад межчастичных корреляций в формирование коллективного возбужденного состояния, служит безразмерный параметр, который с использованием обозначений (20) записывается в виде:

$$\lambda = \Delta^2 / 2\Delta V = \Delta / 2V.$$

В классическом пределе, при размерах системы, значительно превышающих боровский радиус, т. е. $R \gg a_0$, кулоновское взаимодействие преобладает и $\lambda \ll 1$. Напротив, в режиме размерного квантования, когда $R \ll a_0$, частота Ω в основном определяется одночастичной энергией Δ ($\lambda \gg 1$). При этом анализ уравнения (21) показывает, что учет кулоновских корреляций $2\Delta V$ приводит к смещению частоты плазмонного резонанса в сторону более высоких значений, по сравнению с энергией одночастичного возбуждения Δ . Важно, что сдвиг энергии возбуждения не сопровождается какой-либо трансформацией волновой функции $|\Psi_v\rangle$, поскольку она содержит только электронно-дырочные пары НОМО-LUMO, что не противоречит коллективной природе этого возбужденного состояния. Действительно, суперпозиция (8) содержит большое количество членов, хотя радиальные квантовые числа $n_r = 1$ и угловые моменты $l_n = l_p - 1$ остаются фиксированными, а суммирование происходит по проекциям углового момента. Таким образом, дипольное возбужденное состояние может рассматриваться как коллективная мода, если количество свободных электронов в заполненной НОМО-оболочке, участвующих в колебательном движении, достаточно велико: $2(2l_{\max} + 1) \gg 1$.

Другим важным параметром, который позволяет оценивать вклад кулоновских корреляций в процесс возбуждения дипольной моды, служит отношение амплитуд «назад-во-времени» и «вперед-во-времени» (Y и X , соответственно):

$$\frac{Y}{X} = -\frac{\hbar\Omega - \Delta}{\hbar\Omega + \Delta} = -\frac{\sqrt{\Delta + 2V} - \sqrt{\Delta}}{\sqrt{\Delta + 2V} + \sqrt{\Delta}}. \quad (23)$$

В случае малых размеров нанокристаллов, когда $R \ll a_0$ ($\lambda \gg 1$), роль кулоновских корреляций пренебрежимо мала, $X \simeq 1$, $Y \ll 1$, поскольку мала энергия межэлектронного взаимодействия, по сравнению с кинетической энергией электронов, локализованных вблизи непроницаемого потенциального барьера у поверхности частицы. Роль указанных корреляций особенно важна в рассматриваемом случае нанокристаллов CdSe, когда эффективная масса носителей зарядов мала, по сравнению с массой свободного электрона.

В этом режиме размерного квантования приближение независимых одночастичных электронных состояний хорошо описывает как основное состояние, так и спектр дипольных возбуждений. В другом предельном случае, при $R \gg a_0$ ($\lambda \ll 1$), межэлектронное взаимодействие играет значительную роль, что подтверждается соотношением $X \simeq -Y \simeq 1$. Возрастание амплитуды «назад-во-времени» свидетельствует о существенном влиянии кулоновских корреляций в основном состоянии $|0\rangle$. Трансформация некоррелированного основного состояния системы, сформированного из заполненных одночастичных электронных состояний ниже уровня Ферми, в коррелированное многочастичное основное состояние происходит путем одновременного возникновения возбужденных

электронно-дырочных пар, которые в случае двухуровневой модели соответствуют переходам между одночастичными состояниями НОМО и LUMO. Эта трансформация приводит как к заметному сдвигу энергии возбуждения $\hbar\Omega$, так и к изменению дипольного матричного элемента D — перехода из основного состояния $|0\rangle$ в коллективное возбужденное состояние $|1\rangle$. В соответствии с формулой (21), кулоновские корреляции приводят к существенному увеличению энергии перехода $\hbar\Omega$, по сравнению с ее одночастичным значением Δ . Их соотношение можно оценить как $\hbar\Omega / \Delta \approx 2V / \Delta \approx 1 / \lambda$.

В то же время, как следует из уравнения (16), сам дипольный матричный элемент уменьшается. Поскольку при наличии корреляций выполняется соотношение $X \approx -Y$, два слагаемых в правой части этого уравнения компенсируют друг друга, что приводит к уменьшению многочастичного матричного элемента D , по сравнению с его одночастичным значением d . Согласно формуле (21), сумма амплитуд X и Y такова:

$$X + Y = \sqrt{\frac{\Delta}{\hbar\Omega}}. \quad (24)$$

Таким образом, одновременное уменьшение дипольного матричного элемента и увеличение энергии перехода $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ сохраняют неизменным значение силы осциллятора, т. е.

$$f = \frac{2m_e\Omega}{\hbar} |D|^2 = \frac{2m_e\Delta}{\hbar^2} |d|^2 = \frac{2}{3} N. \quad (25)$$

При этом сила осциллятора перехода $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ составляет 2/3 от правила сумм, что является характерным признаком того, что этот переход описывает вклад ротационного дипольного плазмона в оптический спектр системы. Такое заключение основывается на свойстве вращательной моды: она включает в себя только угловое движение электронов; радиальные же степени свободы остаются невозбужденными.

По той же причине квадрат частоты ротационного плазмона составляет 2/3 от квадрата частоты трансляционных плазменных колебаний, наблюдаемых в случае объемного типа легирования.

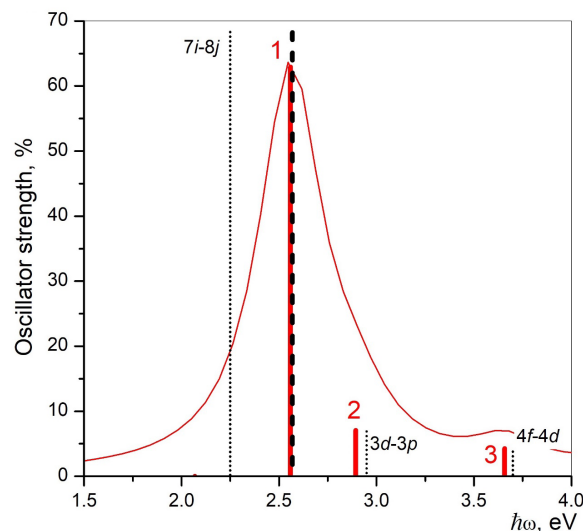


Рис. 3. Энергетическое распределение сил осцилляторов в окрестности дипольного резонанса нанокристалла CdSe ($N = 98$), согласно разным моделям: приближения РРАЕ и одночастичное Хартри — Фока (красные жирные сплошные и черные точечные линии соответственно), а также двухуровневая модель (черная жирная штриховая линия).

Спектральные линии пронумерованы: $k = 1, 2, 3$

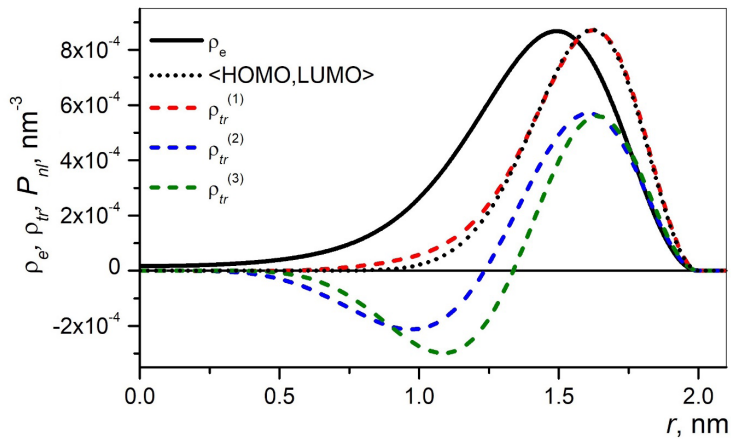


Рис. 4. Радиальные распределения электронной плотности $\rho_e(r)$ и плотности переходов $\rho_{tr}^{(k)}(r)$ для спектральных линий с $k=1, 2, 3$ (см. рис. 3), а также перекрытие волновых функций $P_{nl}(r)$ для молекулярных орбиталей $1i_{(\text{HOMO})}$ и $1j_{(\text{LUMO})}$

В качестве примера на рис. 3 представлено распределение сил осцилляторов в окрестности дипольного резонанса для нанокристалла селенида кадмия, содержащего 98 делокализованных электронов ($N = 98$) с конфигурацией замкнутых оболочек

$$1s^2 2p^6 3d^{10} 4f^{14} 5g^{18} 6h^{22} 7i^{26}$$

и максимальным орбитальным моментом $l_{\text{max}} = 6$ для НОМО-орбитали. Представлены графически результаты расчета в рамках приближения случайных фаз ПСФО (РПФЕ), полученные через решение уравнения (10) с полным набором пар частица-вакансия. Для сравнения на этом же рисунке штриховой линией показана спектральная позиция силы осциллятора, соответствующей двухуровневой модели (20) для перехода НОМО $7i \rightarrow 8j$. Тонкой красной линией условно показан профиль сечения фотопоглощения, созданный путем искусственного уширения спектральных линий лоренцевыми профилями с шириной $0, 2\Omega$. Энергетическое положение на спектре доминирующей резонансной линии (отмечена номером 1) с высокой точностью совпадает с аналитическим решением (21), что подтверждает возможность описания резонансной моды как коррелированного возбужденного состояния, включающего в себя только переходы между орбиталями НОМО и LUMO при учете суммирования по всем возможным проекциям углового момента.

При этом следует отметить, что в обоих случаях сила осциллятора с достаточно высокой точностью включает в себя $2/3$ от правила сумм, что позволяет классифицировать резонансную моду как чисто вращательные колебания. На графике рис. 3 также показаны силы осцилляторов, рассчитанные в одночастичном приближении. Сдвиг резонансной линии 1 в сторону более высоких энергий, по сравнению с исходным положением энергии $\Delta_{7i \rightarrow 8j}$, согласно формуле (21), свидетельствует о вкладе межчастичных корреляций в формирование резонансной моды и указывает на ее коллективную природу. Дипольные переходы, линии которых отмечены номерами 2 и 3 (содержат 6 и 5 % от правила сумм, соответственно), отвечают переходам с возбуждением радиальных степеней свободы и, судя по малому отличию их энергий от значений в приближении Хартри – Фока, носят одночастичный характер.

В качестве дополнения к анализу дипольного спектра на рис. 3, на рис. 4 приведены для сравнения радиальное распределение электронной плотности основного состояния системы $\rho_e(r)$ и радиальные распределения плотности переходов для спектральных линий 1, 2 и 3, чтобы продемонстрировать принципиальное различие между двумя типами возбужденных состояний. Указанные радиальные распределения для линий 1, 2 и 3 определяются как

$$\rho_{tr}^{(k)}(r) = \sum_{im} (X_{im}^{(k)} \phi_i(r) \phi_m^*(r) + Y_{im}^{(k)} \phi_i^*(r) \phi_m(r)). \quad (26)$$

На этом же графике (см. рис. 4) представлена плотность дипольного перехода для двухуровневой модели, которая в рассматриваемом случае определяется как

$$\langle \text{НОМО} | \text{LUMO} \rangle = P_{7i}(r) P_{8j}(r).$$

Из представленных зависимостей видно, что плотность переходов резонансной линии 1 практически полностью совпадает с данными двухуровневой модели и сосредоточена на внешней границе распределения электронной плотности, в то время как плотности одночастичных переходов 2 и 3 более равномерно распределены по всему объему системы, поскольку соответствуют возбуждению радиальных степеней свободы.

В то же время изменение характера резонансной дипольной моды в нанокристаллах CdSe по мере увеличения числа электронов при сравнительно малых геометрических размерах системы нельзя охарактеризовать, по нашему мнению, как переход от квантового к классическому режиму, как это сделано в работе [19]. Несмотря на увеличение сдвига

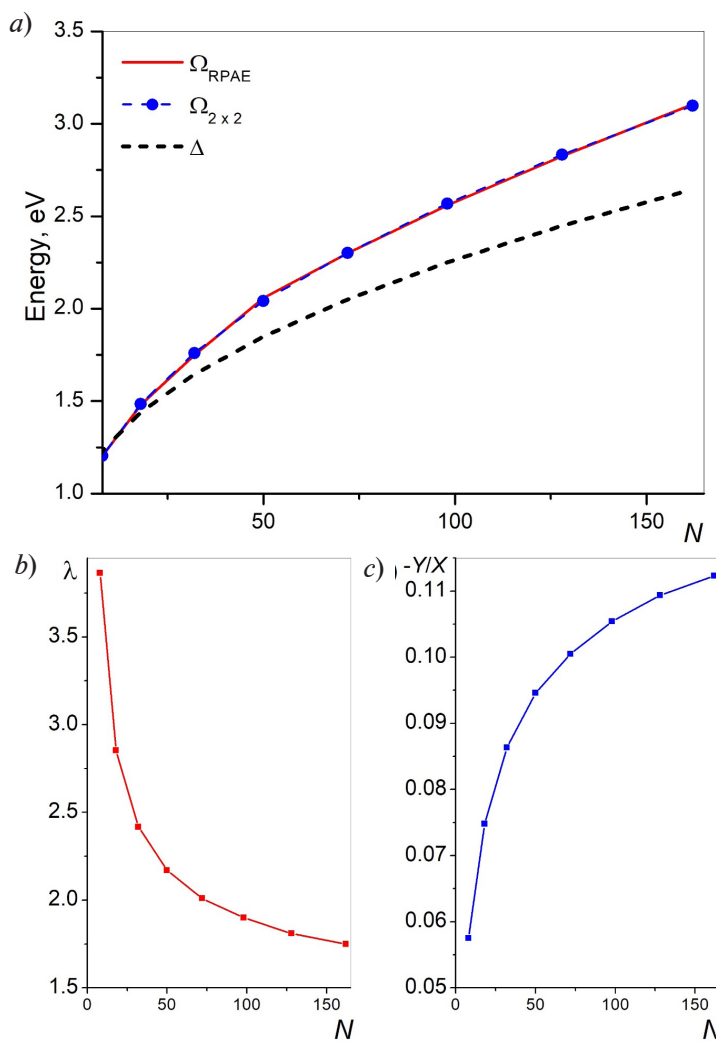


Рис. 5. Зависимости основных параметров резонансного возбужденного состояния нанокристалла от числа электронов N : энергии плазмона $\hbar\Omega$, полученные в разных приближениях (a); параметра λ (b) и отношения амплитуд $-X / Y$ (c).
Использованы приближения RPAE, двухуровневая модель (2×2) и одночастичное приближение (Δ) (рис. 5, a)

позиции резонансной линии относительно энергии одночастичного перехода Δ , наблюдаемое на рис. 5, *a*, полученные значения параметра λ и отношения амплитуд $-X/Y$ (см. рис. 5, *b*, *c*), при всех $N \lesssim 10^2$ все еще не удовлетворяют условиям $\lambda \ll 1$ и $X \approx -Y \approx 1$, характерным для классического плазмонного колебания, когда энергия кулоновского межэлектронного взаимодействия в коррелированном многочастичном возбуждении преобладает над одночастичной энергией размерного квантования Δ . Это есть следствие сравнительно малой эффективной массы электрона в CdSe и, соответственно, большого эффективного боровского радиуса. Относительное возрастание амплитуды «назад-во-времени», наблюдаемое на рис. 5, *c*, свидетельствует об увеличении вклада кулоновских корреляций в основное состояние $|\Phi_0\rangle$ по мере роста числа частиц N , но оказывается недостаточным для перехода к классическому режиму колебаний электронной системы.

В таком случае для осуществления перехода резонансной моды от квантового к классическому режиму необходимо увеличение геометрических размеров нанокристалла, при котором, как минимум, выполнялось бы условие $R > a_0$. На рис. 6 приведены зависимости основных параметров резонансного возбужденного состояния от радиуса R для нанокристалла, содержащего 98 электронов ($N = 98$), для резонансной моды, соответствующей спектральной линии 1 на рис. 3. Видно, что о переходе вращательной плазмонной моды в классический режим в случае CdSe можно говорить при значениях R свыше 6 нм, т. е., как минимум, при $R \gtrsim a_0$.

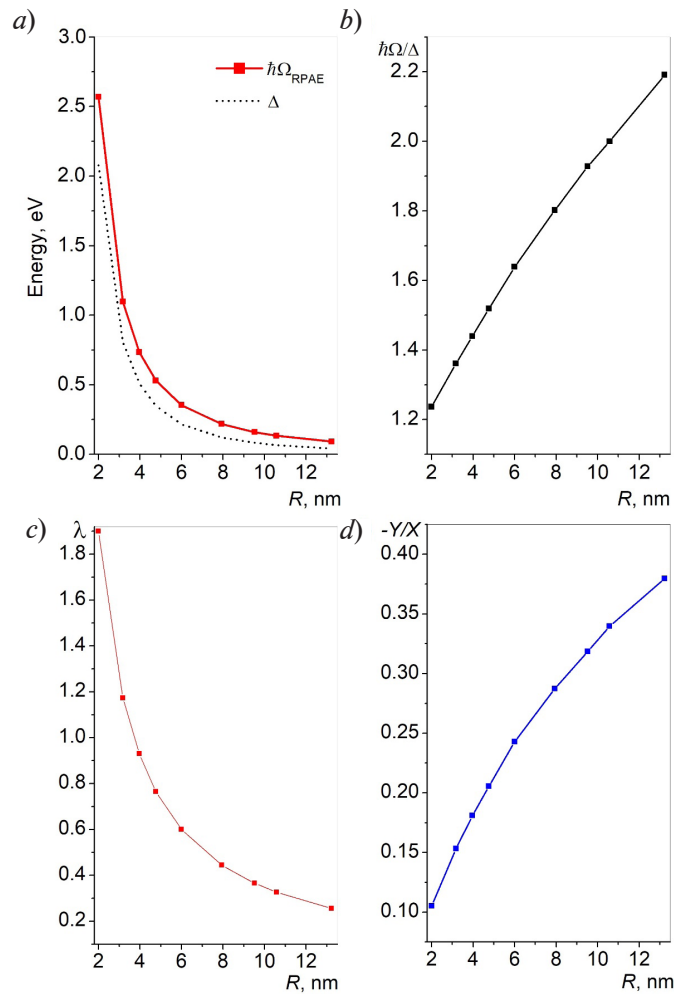


Рис. 6. Зависимости от радиуса R потенциальной ямы основных параметров резонансного возбужденного состояния нанокристалла CdSe ($N = 98$): энергии дипольного резонанса $\hbar\Omega$ и разности энергий одночастичных уровней Δ (*a*), отношения $\hbar\Omega / \Delta$ (*b*), параметра λ (*c*) и отношения $-Y / X$ для резонансной линии 1 (см. рис. 3) (*d*)

Объемное легирование

В случае объемного типа легирования полупроводниковых нанокристаллов положительный заряд предполагается равномерно распределенным по всему объему системы [19] и создаваемый им внешний потенциал в рамках используемой модели должен иметь вид потенциала равномерно заряженного шара с зарядом $Z = Ne$ в диэлектрическом окружении:

$$U_{ext}(r) = \begin{cases} \frac{Ne^2}{2\epsilon_1 R^3} \left[r^2 - \left(1 + \frac{2\epsilon_1}{\epsilon_2} \right) R^2 \right], & 0 < r < R; \\ -\frac{Ne^2}{\epsilon_2 r} + U_0, & r > R. \end{cases} \quad (27)$$

Изменение вида внешнего потенциала в случае объемного типа легирования, по сравнению с поверхностным, приводит к существенному изменению структуры электронных оболочек системы, порядка их заполнения и, как результат, распределения электронной плотности в объеме нанокристалла. Проведенные расчеты показали, что для объемно-легированных систем порядок заполнения оболочек как в приближении Хартри – Фока, так и при использовании локального обменного потенциала (6), должен быть подобным такому порядку для делокализованных электронов в кластерах атомов щелочных металлов в рамках модели желе [6, 9, 46, 49, 50], когда делокализованные электроны проводимости двигаются в поле эффективного потенциала равномерно заряженного ионного остова. Так, электронная структура основного состояния объемно-легированного нанокристалла, содержащего 124 электрона, записывается следующим образом:

$$1s^2 2p^6 3d^{10} 2s^2 4f^{14} 3p^6 5g^{18} 4d^{10} 6h^{22} 3s^2 7i^{26} 4p^6.$$

Другими словами, в отличие от ситуации с поверхностным типом легирования, рассмотренной в предыдущем подразделе, при заполнении оболочек происходит чередование орбиталей с бескорневыми радиальными волновыми функциями $P_{nl}(r)$ и орбиталей, волновые функции которых имеют корни, что, в свою очередь, приводит к более равномерному распределению электронной плотности $\rho_e(r)$ по объему системы (рис. 7). На рис. 8 следует обратить внимание на немонотонную зависимость среднего радиуса электронной системы от числа частиц. Появление ступенек на фоне медленного возрастания $\langle r \rangle$ связано с чередованием заполнения оболочек с бескорневыми радиальными волновыми функциями $P_{nl}(r)$, для которых характерно большее значение среднего радиуса и оболочек, волновые функции которых имеют корни (этого не было в случае поверхностно-легированных систем).

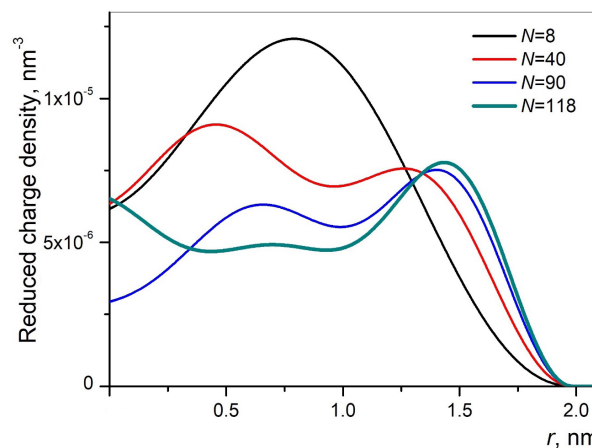


Рис. 7. Приведенные радиальные распределения электронной плотности $\rho_e(r) / N$ в объемно-легированных нанокристаллах CdSe, имеющих различное число электронов N

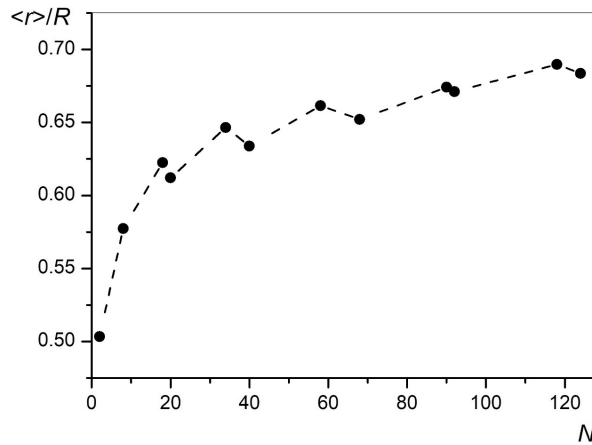


Рис. 8. Зависимость отношения среднего радиуса электронной системы к радиусу нанокристалла $\langle r \rangle / R$ от числа ее частиц

Как и в случае поверхностного легирования, в спектре дипольных возбуждений объемно-легированных нанокристаллов доминирует резонансная мода, частота которой существенно сдвинута относительно положения частот одночастичных переходов.

На рис. 9 показаны распределения сил осцилляторов кристалла CdSe с 90 электронами ($N = 90$) и конфигурацией основного состояния

$$1s^2 2p^6 3d^{10} 2s^2 4f^{14} 3p^6 5g^{18} 4d^{10} 6h^{22}$$

в окрестности дипольного резонанса, рассчитанные в приближении случайных фаз как с учетом нелокального обменного взаимодействия (RPAE), так и с локальным обменным потенциалом (15) (RPAX). Следует отметить, что при объемном легировании, в отличие от поверхностного, при дипольном резонансе происходит движение электронов в направлении нормали к поверхности системы при незначительных отклонениях распределения электронной плотности относительно ее основного состояния. При поверхностном же типе легирования колебания электронной системы носят компрессионный характер, при котором в процессе движения происходит существенное изменение плотности заряда [27]. Это связано с тем, что, как указывалось выше, при поверхностном типе легирования, при возбуждении коллективной моды принимают участие только угловые (вращательные) степени свободы.

Движение электронов в направлении нормали к поверхности системы в случае объемного легирования связано с тем, что в параболическом потенциале, создаваемом объемным распределением положительного заряда в нанокристалле, возникает эффективная возвращающая сила, действующая на делокализованные электроны.

В адиабатическом приближении [24, 25] такое коллективное возбуждение идентично по своей природе поверхностному плазмону в спектрах металлических кластеров [6, 9, 46] и может быть описано как гармонические колебания центра масс электронного облака в параболическом потенциале положительно заряженного остова. При этом (см. рис. 9) у резонансной линии наблюдается заметная фрагментация, обусловленная взаимодействием гармонической моды с одночастичными возбуждениями. В отличие от ситуации, рассмотренной в предыдущем разделе, появилось различие в положении боковых максимумов, связанное с применением разных обменных потенциалов, при сохранении практически неизменного положения центрального пика и его силы осциллятора. Этот результат подтверждает связь фрагментации резонансной линии с межчастичным взаимодействием, включающим обменную компоненту.

На рис. 10 показаны радиальные распределения электронной плотности основного состояния $\rho_e(r)$ и плотности дипольных переходов для спектральных линий, пронумерованных на рис. 9. Важно отметить, что для всех трех спектральных линий, включая основную под номером 1, плотность переходов заметно отличается от нуля во всем объеме системы. Это свидетельствует о том, что в формировании коллективных мод (8) участвуют, как минимум, несколько пар «частица-вакансия» и двухуровневая модель (20) уже не применима.

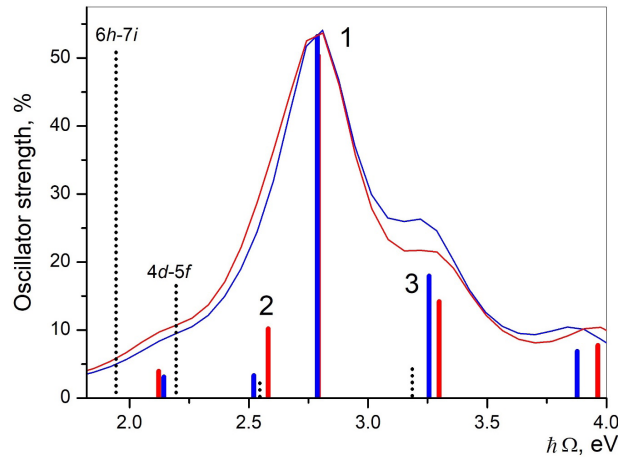


Рис. 9. Энергетические распределения сил осцилляторов в окрестности дипольного резонанса в спектре объемно-легированного нанокристалла CdSe ($N = 90$), полученные в разных приближениях: RPAE и RPAX (вертикальные красные и синие отрезки соответственно), одночастичное приближение Хартри – Фока (черные точечные вертикальные линии).

Спектральные линии пронумерованы: $k = 1, 2, 3$

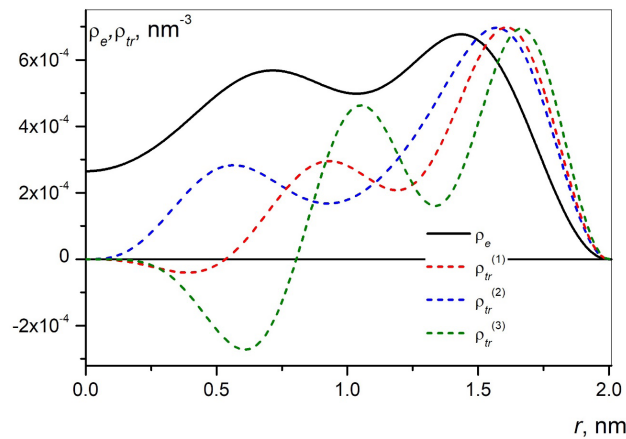


Рис. 10. Радиальные распределения электронной плотности $\rho_e(r)$ и плотности переходов $\rho_{tr}^{(k)}(r)$ для спектральных линий с $k = 1, 2, 3$ (см. рис. 9)

Таблица

Расчетные значения амплитуд основных одночастичных переходов, дающих вклад в спектр возбужденных состояний нанокристалла CdSe (см. рис. 9)

Номер линии спектра	Значение амплитуды, отн. ед., или их отношение для перехода					
	$6h \rightarrow 7i$			$4d \rightarrow 5f$		
	X	$-Y$	$-Y/X$	X	$-Y$	$-Y/X$
1	0,60	0,12	0,20	0,54	0,07	0,13
2	0,36	0,05	0,14	0,44	0,04	0,09
3	0,22	0,05	0,23	0,15	0,03	0,20

Обозначения: X , Y — амплитуды «вперед-во-времени» и «назад-во-времени» соответственно.
Примечание. Число электронов в электронной оболочке было принято $N = 90$.

В таблице приведены значения амплитуд «вперед-во-времени» и «назад-во-времени» для основных одночастичных переходов, дающих вклад в соответствующие линии в спектре возбужденных состояний нанокристалла селенида кадмия с числом электронов $N = 90$, представленном на рис. 9. Как видно из данных таблицы, все три дипольных возбуждения (включая главную резонансную линию 1 с энергией $\hbar\Omega = 2,8$ эВ и силой осциллятора, составляющую примерно 52 % от правила сумм) представляют собой линейные комбинации (8), основной вклад в которые дают два одночастичных перехода: $6h \rightarrow 7i$ и $4d \rightarrow 5f$. Влияние других пар частица-вакансия оказалось незначительным. При этом, судя по значениям отношений амплитуд $-Y/X \sim 1$, во всех случаях заметную роль играют корреляции в основном состоянии, и значит можно заключить, что все три линии можно рассматривать как результат фрагментации одной гармонической моды.

На рис. 11, *a* представлены зависимости энергии резонансной моды $\hbar\Omega_{\text{RPAE}}$ от числа делокализованных электронов, рассчитанной в приближении случайных фаз с полным базисом одночастичных возбуждений, а также результаты расчетов в рамках двухуровневой модели для переходов с максимальной силой осциллятора $\Omega_{2 \times 2}$ и энергией соответствующих одночастичных переходов Δ от числа электронов в объемно-легированных нанокристаллах CdSe. В отличие от ситуации с поверхностным типом легирования, где, согласно данным, представленным на рис. 5, результаты двухуровневой модели и расчета с учетом полного базиса практически совпадали, здесь наблюдается существенное расхождение между этими подходами при любом числе электронов в системе. Это подтверждает

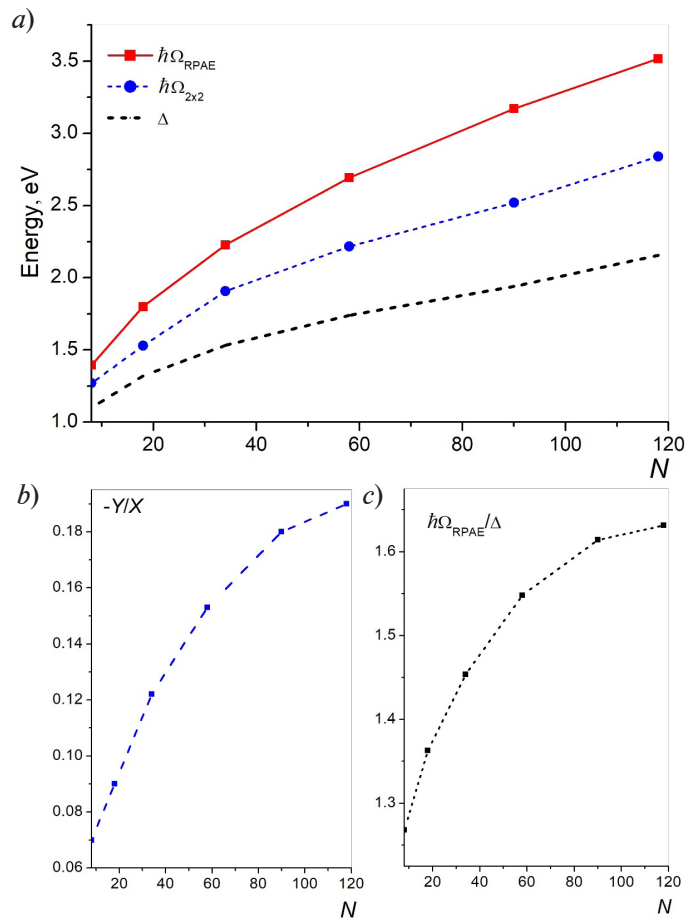


Рис. 11. Зависимости основных параметров резонансного возбужденного состояния объемно-легированного нанокристалла CdSe от числа электронов N : частоты дипольного резонанса Ω , полученные в разных приближениях (а); отношения амплитуд $-Y/X$ (b) и отношения $\hbar\Omega_{\text{RPAE}}/\Delta$ (c).

Использованы приближения RPAE, двухуровневая модель (2×2) и одночастичное приближение (Δ) (рис. 11, а)

существенное влияние корреляций между одночастичными каналами на формирование коллективного возбужденного состояния (8). На такое влияние указывает и наблюдаемое почти двукратное превышение частоты Ω_{RPAE} по отношению к частоте одночастичного перехода Δ , а также более высокое, чем вдвое (по сравнению с результатами на рис. 5, а) значение отношения амплитуд $-Y/X$ для основных дипольных переходов. Напомним, что это отношение служит индикатором корреляций в основном состоянии.

Таким образом, коллективная дипольная мода в нанокристаллах CdSe с объемным типом легирования проявляет все свойства коррелированного многочастичного возбужденного состояния. Значит, ее можно описать как поверхностный плазмонный резонанс, несмотря на невыполнение условия $X \approx -Y \approx 1$ для рассмотренного случая, когда $R = 2$ нм при $N \lesssim 10^2$.

Как и в случае поверхностного легирования, при увеличении геометрических размеров объемно-легированного нанокристалла коллективная резонансная мода по своим свойствам все более приближается к классическому плазмону. На рис. 12, а приведены зависимости энергии резонансного возбужденного состояния $\hbar\Omega_{\text{RPAE}}$ и разности одночастичных уровней энергии Δ для одночастичного перехода $6h \rightarrow 7i$ (HOMO $\rightarrow$ LUMO) от радиуса R для нанокристалла, содержащего $N = 90$ электронов для резонансной моды, соответствующей линии 1 на рис. 9, а. На рис. 12, а приведен также график аналитической радиальной зависимости классической частоты плазмонных колебаний Ω_{cl} для

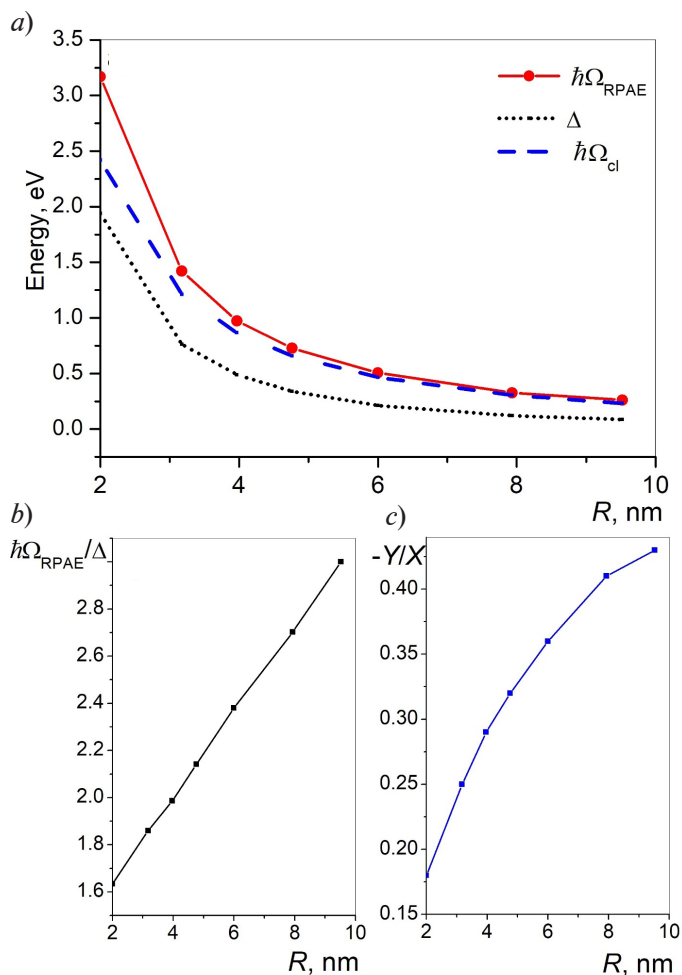


Рис. 12. Радиальные зависимости основных параметров резонансного возбужденного состояния объемно-легированного нанокристалла CdSe ($N = 90$): энергии дипольного резонанса $\hbar\Omega_{\text{RPAE}}$ по разным моделям (а), а также отношений $\hbar\Omega_{\text{RPAE}} / \Delta$ (b) и амплитуд $-Y/X$ (c). Использованы приближения RPAE и одночастичное (Δ), а также показаны соответствующие значения классической частоты плазмонного резонанса Ω_{cl} (рис. 12, а)



проводящего сферического проводника в диэлектрическом окружении; график построен в соответствии с формулой [12]:

$$\Omega_{cl} = \sqrt{\frac{3e^2 N}{m(\epsilon_1 + 2\epsilon_2) R^3}}. \quad (28)$$

Из этого графика видно, что при $R = 2$ нм еще наблюдается заметное расхождение между частотой дипольного резонанса, полученной путем квантовомеханического расчета, и классической оценкой, однако его величина быстро убывает, и уже при $R \gtrsim 4$ нм можно говорить о том, что произошел переход от квантового режима плазменных колебаний к классическому, когда влияние межчастичного взаимодействия в электронной системе преобладает над эффектами размерного квантования, а основное состояние при этом представляет собой сильно коррелированную систему. Об этом же свидетельствуют и представленные на рис. 12, b и c зависимости отношения энергий $\hbar\Omega_{\text{RPAE}}/\Delta$ и амплитуд $-Y/X$ для электронного перехода $6h \rightarrow 7i$, дающего основной вклад в сумму (8).

Таким образом, можно сделать вывод, что условия для перехода коллективного дипольного возбуждения от квантового режима к классическому в значительной степени зависят не только от геометрических размеров нанокристалла и числа свободных носителей заряда, но и от типа легирования нанокристалла, причем при объемном легировании переход наблюдается при сравнительно меньших значениях радиуса системы.

Заключение

В работе теоретически исследованы оптические свойства полупроводниковых нанокристаллов с различным типом легирования. В качестве объекта исследования были выбраны нанокристаллы селенида кадмия CdSe, содержащие различное число делокализованных носителей заряда. Для описания процессов взаимодействия электронов между собой и с внешним электромагнитным полем был использован теоретический подход, основанный на приближении Хартри – Фока и приближении случайных фаз с обменом (ПСФО). Для сравнения также были представлены результаты расчетов в приближении локальной плотности с потенциалом Дирака – Слэтера.

Было установлено, что в оптических спектрах нанокристаллов, полученных с применением обоих подходов, наблюдается доминирующая резонансная линия, положение которой практически не зависит от метода описания обменного взаимодействия между электронами при всех рассмотренных значениях числа частиц в системе. Возбужденное состояние, соответствующее резонансному дипольному переходу, имеет при этом коллективную природу как при поверхностном, так и при объемном механизмах легирования, о чем свидетельствует существенный вклад многочастичных корреляций в формирование волновой функции.

В случае же поверхностного типа легирования электронная структура основного состояния имеет существенно неоднородное распределение плотности заряда, когда максимум функции распределения оказывается смещенным к поверхности нанокристалла, что, в свою очередь, определяет характер колебаний дипольной резонансной моды.

Анализ распределения сил осцилляторов в окрестности резонансной линии, а также соответствующих дипольных амплитуд и распределения плотности дипольных переходов показал, что колебания электронной плотности коллективной моды носят вращательный характер, при котором оказываются возбужденными только угловые степени свободы, в то время как движение в радиальном направлении практически заморожено, поскольку во внешнем потенциале отсутствует действующая на носители заряда возвращающая сила, направленная по нормали к поверхности.

Этот же вывод подтверждается результатами, полученными в рамках двухуровневой модели, которая описывает дипольный резонанс при поверхностном легировании как коррелированное возбужденное состояние, составленное из пар частица-вакансия, включающих только переходы между орбиталями НОМО и LUMO при всех возможных проекциях углового момента. Расчеты показали, что значения резонансной частоты, полученные при учете всех возможных одночастичных переходов и в рамках двухуровневой модели, оказываются практически идентичными для всех рассмотренных нанокристаллов CdSe, содержащих от 8 до 162 делокализованных электронов. Слабая связь между

вращательной модой и одночастичными возбуждениями, в которых задействованы радиальные степени свободы, приводит к тому, что резонансная линия оказывается практически не фрагментированной. При этом обнаружено, что для сравнительно малых размеров системы, когда радиус нанокристалла оказывается меньше эффективного боровского, при увеличении числа электронов еще не происходит перехода резонансной моды от режима размерного квантования к классическим плазмонным колебаниям, несмотря на возрастающий вклад кулоновского межэлектронного взаимодействия. Тенденция к переходу в классический режим проявляется лишь при увеличении радиуса системы до размера эффективного боровского радиуса, и при этом сохраняется вращательный характер колебательного движения.

При объемном легировании, как показали расчеты, электронная структура основного состояния оказывается существенно иной, по сравнению с поверхностно-легированными системами. При этом радиальное распределение электронной плотности по объему нанокристалла становится более равномерным, а параболический характер потенциала положительно заряженного остова приводит к возникновению радиально направленной возвращающей силы, действующей на электроны. В результате коллективное возбужденное состояние можно описать как гармонические колебания электронного облака как единого целого в направлении нормали к поверхности системы при незначительных отклонениях распределения плотности, по сравнению с основным состоянием.

Таким образом, при объемном легировании дипольный резонанс можно описывать как коллективную моду трансляционного типа, в которой, в отличие от ситуации с поверхностным легированием, одновременно скоррелированы несколько одночастичных дипольных переходов. Это подтверждается тем, что результаты, полученные на основе двухуровневой модели, существенно отличаются от таковых, учитывающих полный одночастичный базис, причем разница возрастает по мере увеличения числа частиц в системе. Кроме того, взаимодействие гармонической моды с одночастичными возбужденными состояниями приводит к фрагментации резонансной линии, поскольку степени свободы, которыми обладает колебательная электронная система, в данной ситуации не разделены. В формировании коллективной моды также преобладают квантовые эффекты при сравнительно малых размерах нанокристаллов, однако переход в режим классического плазмонного колебания происходит при меньших радиусах системы, чем при поверхностном типе легирования. В результате уже при размерах, сопоставимых с эффективным боровским радиусом, дипольные колебания электронного облака можно описать как плазмонную моду, частота которой стремится к классической частоте плазменных колебаний в сферическом проводнике.

Итак, можно сделать вывод, что вне зависимости от использованного метода легирования полупроводниковых нанокристаллов, в их оптическом спектре доминирует резонансная дипольная мода. Характер последней определяется размерами самой системы, а также типом легирования и его степенью, т. е. числом делокализованных носителей заряда. По мере увеличения геометрических размеров электронной системы (в первую очередь) и числа ее электронов происходит постепенный переход коллективного возбужденного состояния от режима размерного квантования к классическому плазмонному колебательному движению этой системы. При этом характер движения, зависящий от числа возбужденных степеней свободы, определяется электронной структурой основного состояния. Электронная же структура этого состояния формируется в соответствии с распределением потенциала положительного заряда, т. е. с типом легирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Климов В. В. Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2009. 480 с.
2. Bozhevolnyi S. I., Martin-Moreno L., Garcia-Vidal F. (Eds.) Quantum plasmonics. (Springer Series in Solid-State Sciences. Vol. 185). Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2017. 327 p.
3. Enoch S., Bonod N. Plasmonics: From basics to advanced topics. (Springer Series in Optical Sciences. Vol. 167). Heidelberg, Berlin: Springer-Verlag, 2012. 321 p.

4. Tame M. S., McEnery K. R., Özdemir Ş. K., Lee J., Maier S. A., Kim M. S. Quantum plasmonics // *Nature Physics*. 2013. Vol. 9. June. Pp. 329–340.
5. Scholl J. A., Koh A. L., Dionne J. A. Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles // *Nature*. 2012. Vol. 483. 22 March. Pp. 421–427.
6. Brack M. The physics of simple metal clusters: Self-consistent jellium model and semiclassical approaches // *Reviews of Modern Physics*. 1993. Vol. 65. No. 3. Pp. 677–732.
7. Harb M., Rabilloud F., Simon D., Rydlo A., Lecoultre S., Conus F., Rodrigues V., Félix C. Optical absorption of small silver clusters: Ag_n ($n = 4\text{--}22$) // *The Journal of Chemical Physics*. 2008. Vol. 129. No. 19. P. 194108.
8. Xuan F., Guet C. Core-polarization-corrected random-phase approximation with exchange for dipole surface plasmons in silver clusters // *Physical Review A*. 2016. Vol. 94. No. 4. P. 043415.
9. Kreibig U., Vollmer M. Optical properties of metallic clusters. (Springer Series in Materials Science. Vol. 65). Heidelberg, Berlin: Springer-Verlag, 1995. 535 p.
10. Kreibig U., Zacharias P. Surface plasma resonances in small silver and gold particles // *Zeitschrift für Physik*. 1970. Vol. 231. No. 2. Pp. 128–143.
11. Kriegel I., Scotognella F., Manna L. Plasmonic doped semiconductor nanocrystals: Properties, fabrication, applications and perspectives // *Physics Reports*. 2017. Vol. 674. 28 February. Pp. 1–52.
12. Klimov V. I. Nanocrystal quantum dots. Second edition. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press, 2010. 485 p.
13. Monreal R. C., Antosiewicz T. J., Appel S. P. Competition between surface screening and size quantization for surface plasmons in nanoparticles // *New Journal of Physics*. 2013. Vol. 15. No. 8. P. 083044.
14. Scotognella F., Della Valle G., Kandada A. R. S., Zavelani-Rossi M., Longhi S., Lanzani G., Tassone F. Plasmonics in heavily-doped semiconductor nanocrystals // *The European Physical Journal B*. 2013. Vol. 86. No. 4. P. 154.
15. Xie Y., Carbone L., Nobile C., et al. Metallic-like stoichiometric copper sulfide nanocrystals: Phase- and shape-selective synthesis, near-infrared surface plasmon resonance properties, and their modeling // *ACS Nano* (The American Chemical Society). 2013. Vol. 7. No. 8. Pp. 7352–7369.
16. Routzahn A. L., White S. L., Fong L.-K., Jain P. K. Plasmonics with doped quantum dots // *Israel Journal of Chemistry*. 2012. Vol. 52. No. 11–12. Pp. 983–991.
17. Luther J. M., Jain P. K., Ewers T., Alivisatos A. P. Localized surface plasmon resonances arising from free carriers in doped quantum dots // *Nature Materials*. 2011. Vol. 10. May. Pp. 361–366.
18. Faucheaux J. A., Stanton A. L. D., Jain P. K. Plasmon resonances of semiconductor nanocrystals: Physical principles and new opportunities // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2014. Vol. 5. No. 6. Pp. 976–985.
19. Zhang H., Kulkarni V., Prodan E., Nordlander P., Govorov A. O. Theory of quantum plasmon resonances in doped semiconductor nanocrystals // *The Journal of Physical Chemistry. C*. 2014. Vol. 118. No. 29. Pp. 16035–16042.
20. Lounis S. D., Runnerstrom E. L., Bergerud A., Nordlund D., Milloron D. J. Influence of dopant distribution on the plasmonic properties of indium tin oxide nanocrystals // *Journal of the American Chemical Society*. 2014. Vol. 136. No. 19. Pp. 7110–7116.
21. Schimpf A. M., Thakkar N., Gunthardt C. E., Masiello D. J., Gamelin D. R. Charge-tunable quantum plasmons in colloidal semiconductor nanocrystals // *ACS Nano* (The American Chemical Society). 2014. Vol. 8. No. 1. Pp. 1065–1072.
22. Schimpf A. M., Gunthardt C. E., Rinehart J. D., Mayer J. M., Gamelin D. R. Controlling carrier densities in photochemically reduced colloidal ZnO nanocrystals // *Journal of the American Chemical Society*. 2013. Vol. 135. No. 44. Pp. 16569–16577.
23. Liu X., Swihart M. T. Heavily-doped colloidal semiconductor and metal oxide nanocrystals, an emerging new class of plasmonic nanomaterials // *Chemical Society Reviews*. 2014. Vol. 43. No. 11. Pp. 3908–3920.
24. Gerchikov L. G., Guet C., Ipatov A. N. Multiple plasmons and anharmonic effects in small metallic clusters // *Physical Review A*. 2002. Vol. 66. No. 5. P. 053202.
25. Ipatov A. N., Gerchikov L. G., Guet C. Resonant photoabsorption of metallic clusters in a strong laser field // *Computational Materials Science*. 2006. Vol. 35. No. 3. Pp. 347–353.
26. Ipatov A. N., Gerchikov L. G., Guet C. Plasmon resonance in photoabsorption of colloidal highly doped ZnO nanocrystals // *Nanoscale Research Letters*. 2018. Vol. 13. No. 1. P. 297.

27. **Ипатов А. Н., Герчиков Л. Г.** Вращательная дипольная плазменная мода в наноразмерных полупроводниковых частицах // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2021. Т. 159. № 6. С. 1047–1069.
28. **Yabana K., Bertsch G. F.** Electronic structure of C_{60} in a spherical basis // *Physica Scripta*. 1993. Vol. 48. No. 5. Pp. 633–637.
29. **Ju N., Bulgac A., Keller J. W.** Excitation of collective plasmon states in fullerenes // *Physical Review B*. 1993. Vol. 48. No. 12. Pp. 9071–9079.
30. **Ostling P., Apell P., Rosén A.** Theory for collective resonances of the C_{60} molecule // *Europhysics Letters*. 1993. Vol. 21. No. 5. Pp. 539–544.
31. **Madjet M., Guet G., Johnson W. R.** Comparative study of exchange-correlation effects on electron and optical properties of alkali-metal clusters // *Physical Review A*. 1995. Vol. 51. No. 2. Pp. 1327–1339.
32. **Mukherjee D.** Applied many-body methods in spectroscopy and electronic structure. New York, USA: Springer, 1992. 299 p.
33. **Serra Ll., Garcias F., Navarro J., Barberán N., Barranco M., Pi M.** Electronic surface excitations of cavities in metals // *Physical Review B*. 1992. Vol. 46. No. 15. Pp. 9369–9379.
34. **Варшалович Д. А., Москалев А. Н., Херсонский В. К.** Квантовая теория углового момента. Ленинград: Наука, 1975. 439 с.
35. **Ipatov A. N., Gerchikov L. G.** Many-particle correlations in microscopic electron-hole droplets // *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. 2014. Vol. 47. No. 18. P. 185101.
36. **Герчиков Л. Г., Ипатов А. Н.** Коллективные возбуждения в оптических спектрах наноразмерных экситонных и электрон-позитронных капель // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2014. Т. 146. № 5. С. 1014–1025.
37. **Амусья М. Я., Чернышева Л. Я., Яржемский В. Г.** Поглощение фотонов, рассеяние электронов, распад вакансий. Атомные данные. СПб.: Наука, 2010. 314 с.
38. **Dreizler R. M., Gross E. K. U.** Density functional theory: An approach to the quantum many-body problem. Berlin: Springer, 1990. 302 p.
39. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.** Теоретическая физика. В 10 тт. Т. 3. Квантовая механика (нерелятивистская теория). 4-е изд., испр. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит.-ры, 1989. 768 с.
40. **Ипатов А. Н., Герчиков Л. Г.** Стабильность и свойства конечных Ферми-систем, содержащих частицы разной массы // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2014. Т. 145. № 1. С. 108–119.
41. **Собельман И. И.** Введение в теорию атомных спектров. М.: Наука. Главная редакция физ.-мат. лит.-ры, 1977. 320 с.
42. **Banin U., Cao Y., Katz D., Millo O.** Identification of atomic-like electronic states in indium arsenide nanocrystal quantum dots // *Nature*. 1999. Vol. 400. 5 August. Pp. 542–544.
43. **Kouwenhoven L. P., Austing D. G., Tarucha S.** Few electron quantum dots // *Reports on Progress in Physics*. 2001. Vol. 64. No. 6. Pp. 701–736.
44. **Bimberg D., Grundmann M., Ledentsov N. N.** Quantum dot heterostructures. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 1999. 338 p.
45. **Shelawati T., Nurisya M. S., Kar Tim C., Mazliana A. K.** Effects of step-potential on confinement strength of strain-induced type-I core-shell quantum dots // *Superlattices and Microstructures*. 2019. Vol. 131. July. Pp. 95–103.
46. **Guet C., Johnson W. R.** Dipole excitations of closed-shell alkali-metal clusters // *Physical Review B*. 1992. Vol. 45. No. 19. Pp. 11283–11287.
47. **Ekardt W.** Size-dependent photoabsorption and photoemission of small metal particles // *Physical Review B*. 1985. Vol. 31. No. 10. Pp. 6360–6370.
48. **Beck D. E.** Self-consistent calculation of the eigen frequencies for the electronic excitations in small jellium spheres // *Physical Review B*. 1987. Vol. 35. No. 14. Pp. 7325–7333.
49. **Haberland H.** Clusters of atoms and molecules. Theory, experiment, and clusters of atoms (Springer Series in Chemical Physics. Chemical, Vol. 52), Berlin, Heidelberg: Springer, 1994. 422 p.
50. **De Heer W. A.** The physics of simple metal clusters: Experimental aspects and simple models // *Reviews of Modern Physics*. 1993. Vol. 65. No. 3. Pp. 611–676.

REFERENCES

1. **Klimov V. V.**, Nanoplasmonics, Jenny Stanford Publishing, New York, 2014.
2. **Bozhevolnyi S. I., Martin-Moreno L., Garcia-Vidal F.** (Eds.), Quantum plasmonics (Springer Series in Solid-State Sciences. Vol. 185), Springer International Publishing, Cham, Switzerland, 2017.
3. **Enoch S., Bonod N.**, Plasmonics: From basics to advanced topics. (Springer Series in Optical Sciences. Vol. 167), Springer-Verlag, Heidelberg, Berlin, 2012.
4. **Tame M. S., McEnery K. R., Özdemir Ş. K., et al.**, Quantum plasmonics, *Nat. Phys.* 9 (June) (2013) 329–340.
5. **Scholl J. A., Koh A. L., Dionne J. A.**, Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles, *Nature*. 483 (22 March) (2012) 421–427.
6. **Brack M.**, The physics of simple metal clusters: Self-consistent jellium model and semiclassical approaches, *Rev. Mod. Phys.* 65 (3) (1993) 677–732.
7. **Harb M., Rabilloud F., Simon D., et al.**, Optical absorption of small silver clusters: Ag_n ($n = 4\text{--}22$), *J. Chem. Phys.* 129 (19) (2008) 194108.
8. **Xuan F., Guet C.**, Core-polarization-corrected random-phase approximation with exchange for dipole surface plasmons in silver clusters, *Phys. Rev. A*. 94 (4) (2016) 043415.
9. **Kreibig U., Vollmer M.**, Optical properties of metallic clusters (Springer Series in Materials Science. Vol. 65), Springer-Verlag, Heidelberg, Berlin, 1995.
10. **Kreibig U., Zacharias P.**, Surface plasma resonances in small silver and gold particles, *Z. Physik*. 231 (2) (1970) 128–143.
11. **Kriegel I., Scotognella F., Manna L.**, Plasmonic doped semiconductor nanocrystals: Properties, fabrication, applications and perspectives, *Phys. Rep.* 674 (28 February) (2017) 1–52.
12. **Klimov V. I.**, Nanocrystal quantum dots, Second edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 2010.
13. **Monreal R. C., Antosiewicz T. J., Appel S. P.**, Competition between surface screening and size quantization for surface plasmons in nanoparticles, *New J. Phys.* 15 (8) (2013) 083044.
14. **Scotognella F., Della Valle G., Kandada A. R. S., et al.**, Plasmonics in heavily-doped semiconductor nanocrystals, *Eur. Phys. J. B*. 86 (4) (2013) 154.
15. **Xie Y., Carbone L., Nobile C., et al.**, Metallic-like stoichiometric copper sulfide nanocrystals: Phase- and shape-selective synthesis, near-infrared surface plasmon resonance properties, and their modeling, *ACS Nano*. 7 (8) (2013) 7352–7369.
16. **Routzahn A. L., White S. L., Fong L.-K., Jain P. K.**, Plasmonics with doped quantum dots, *Isr. J. Chem.* 52 (11–12) (2012) 983–991.
17. **Luther J. M., Jain P. K., Ewers T., Alivisatos A. P.**, Localized surface plasmon resonances arising from free carriers in doped quantum dots, *Nat. Mater.* 10 (May) (2011) 361–366.
18. **Faucheaux J. A., Stanton A. L. D., Jain P. K.**, Plasmon resonances of semiconductor nanocrystals: Physical principles and new opportunities, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (6) (2014) 976–985.
19. **Zhang H., Kulkarni V., Prodan E., et al.**, Theory of quantum plasmon resonances in doped semiconductor nanocrystals, *J. Phys. Chem. C*. 118 (29) (2014) 16035–16042.
20. **Lounis S. D., Runnerstrom E. L., Bergerud A., et al.**, Influence of dopant distribution on the plasmonic properties of indium tin oxide nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (19) (2014) 7110–7116.
21. **Schimpf A. M., Thakkar N., Gunthardt C. E., et al.**, Charge-tunable quantum plasmons in colloidal semiconductor nanocrystals, *ACS Nano*. 8 (1) (2014) 1065–1072.
22. **Schimpf A. M., Gunthardt C. E., Rinehart J. D., et al.**, Controlling carrier densities in photochemically reduced colloidal ZnO nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (44) (2013) 16569–16577.
23. **Liu X., Swihart M. T.**, Heavily-doped colloidal semiconductor and metal oxide nanocrystals, an emerging new class of plasmonic nanomaterials, *Chem. Soc. Rev.* 43 (11) (2014) 3908–3920.
24. **Gerchikov L. G., Guet C., Ipatov A. N.**, Multiple plasmons and anharmonic effects in small metallic clusters, *Phys. Rev. A*. 66 (5) (2002) 053202.
25. **Ipatov A. N., Gerchikov L. G., Guet C.**, Resonant photoabsorption of metallic clusters in a strong laser field, *Comput. Mater. Sci.* 35 (3) (2006) 347–353.
26. **Ipatov A. N., Gerchikov L. G., Guet C.**, Plasmon resonance in photoabsorption of colloidal highly doped ZnO nanocrystals, *Nanoscale Res. Lett.* 13 (1) (2018) 297.

27. **Ipatov A. N., Gerchikov L. G.**, Rotational dipole plasmon mode in nanoscale semiconductor particles, *J. Exp. Theor. Phys.* 132 (6) (2021) 922–940.
28. **Yabana K., Bertsch G. F.**, Electronic structure of C_{60} in a spherical basis, *Phys. Scr.* 48 (5) (1993) 633–637.
29. **Ju N., Bulgac A., Keller J. W.**, Excitation of collective plasmon states in fullerenes, *Phys. Rev. B.* 48 (12) (1993) 9071–9079.
30. **Ostling P., Apell P., Rosén A.**, Theory for collective resonances of the C_{60} molecule, *Europhys. Lett.* 21 (5) (1993) 539–544.
31. **Madjet M., Guet G., Johnson W. R.**, Comparative study of exchange-correlation effects on electron and optical properties of alkali-metal clusters, *Phys. Rev. A.* 51 (2) (1995) 1327–1339.
32. **Mukherjee D.**, *Applied many-body methods in spectroscopy and electronic structure*, Springer, NY, 1992.
33. **Serra Ll., Garcias F., Navarro J., et al.**, Electronic surface excitations of cavities in metals, *Phys. Rev. B.* 46 (15) (1992) 9369–9379.
34. **Varshalovich D. A., Moskalev A. N., Khersonskii V. K.**, *Quantum theory of angular momentum*, World Scientific, Singapore, 1988.
35. **Ipatov A. N., Gerchikov L. G.**, Many-particle correlations in microscopic electron-hole droplets, *J. Phys. B. – At. Mol. Opt.* 47 (18) (2014) 185101.
36. **Gerchikov L. G., Ipatov A. N.**, Collective excitations in the optical spectra of nanoscale exciton and electron-positron droplets, *J. Exp. Theor. Phys.* 119 (5) (2014) 891–901.
37. **Amusia M. Y., Chernysheva L. V.**, *Computation of atomic processes. A handbook for the atom programs*, CRC Press, Boca Raton, 1997.
38. **Dreizler R. M., Gross E. K. U.**, *Density functional theory: An approach to the quantum many-body problem*, Springer, Berlin, 1990.
39. **Landau L. D., Lifshitz E. M.**, *Quantum mechanics. Non-relativistic theory. (Course of theoretical physics. Vol. 3)*, Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris, 1965.
40. **Ipatov A. N., Gerchikov L. G.**, Stability and properties of finite Fermi-systems with different masses, *J. Exp. Theor. Phys.* 118 (1) (2014) 93–103.
41. **Sobel'man I. I.**, *Introduction to the theory of atomic spectra (International Series in Natural Philosophy, Vol. 40)*, Pergamon Press, Oxford, UK, 1972.
42. **Banin U., Cao Y., Katz D., Millo O.**, Identification of atomic-like electronic states in indium arsenide nanocrystal quantum dots, *Nature*. 400 (5 August) (1999) 542–544.
43. **Kouwenhoven L. P., Austing D. G., Tarucha S.**, Few electron quantum dots, *Rep. Progr. Phys.* 64 (6) (2001) 701–736.
44. **Bimberg D., Grundmann M., Ledentsov N. N.**, *Quantum dot heterostructures*, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 1999.
45. **Shelawati T., Nurisya M. S., Kar Tim C., Mazliana A. K.**, Effects of step-potential on confinement strength of strain-induced type-I core-shell quantum dots, *Superlattices Microstruct.* 131 (July) (2019) 95–103.
46. **Guet C., Johnson W. R.**, Dipole excitations of closed-shell alkali-metal clusters, *Phys. Rev. B.* 45 (19) (1992) 11283–11287.
47. **Ekardt W.**, Size-dependent photoabsorption and photoemission of small metal particles, *Phys. Rev. B.* 31 (10) (1985) 6360–6370.
48. **Beck D. E.**, Self-consistent calculation of the eigen frequencies for the electronic excitations in small jellium spheres, *Phys. Rev. B.* 35 (14) (1987) 7325–7333.
49. **Haberland H.**, *Clusters of atoms and molecules. Theory, experiment, and clusters of atoms (Springer Series in Chemical Physics. Chemical, Vol. 52)*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1994.
50. **De Heer W. A.**, The physics of simple metal clusters: Experimental aspects and simple models, *Rev. Mod. Phys.* 65 (3) (1993) 611–676.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ИПАТОВ Андрей Николаевич — доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого и профессор кафедры физики и технологии наногетероструктур Санкт-Петербургского академического университета им. Ж. И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

andrei_ipatov@mail.ru

КУПРИЯНОВ Генрих Александрович — ассистент кафедры физики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

henryweis3@gmail.com

THE AUTHORS

IPATOV Andrei N.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University;

Alferov University of RAS

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

andrei_ipatov@mail.ru

KUPRIANOV Genrikh A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

henryweis3@gmail.com

Статья поступила в редакцию 31.03.2023. Одобрена после рецензирования 21.04.2023. Принята 21.04.2023.

Received 31.03.2023. Approved after reviewing 21.04.2023. Accepted 21.04.2023.

Физическая электроника

Научная статья

УДК 621.384.8

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16204>

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФОКУСИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ДИАФРАГМ В ИОННОМ ИСТОЧНИКЕ С КОРОННЫМ РАЗРЯДОМ

Т. В. Помозов , М. З. Мурадымов, Е. А. Ткач

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия

 tim-kor@mail.ru

Аннотация. Проведено экспериментальное исследование транспортировки пучка заряженных частиц в ионном источнике с коронным разрядом, с фокусирующей системой на основе тонких диафрагм в стоячем газе при атмосферном давлении. Показано, что эффективность транспортировки ионного пучка через систему фокусировки зависит от расстояния между коронирующим острием и системой диафрагм, разности потенциалов между диафрагмами фокусирующей системы и величины тока коронного разряда. Представлены результаты сравнения эффективности транспортировки ионного пучка в ионном источнике с фокусирующей системой и без нее. Использование фокусирующей системы позволяет в несколько раз увеличить ток, приходящий на коллектор через диафрагму наименьшего диаметра, и повысить на порядок ток, приходящий на плоскость этой диафрагмы.

Ключевые слова: ионный источник, масс-спектрометр, коронный разряд, фокусирующая система, транспортировка ионов

Финансирование. Работа выполнена частично в рамках НИОКТР FFZM-2022-0009, входящей в состав Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-00761-22-00 для ИАП РАН.

Для цитирования: Помозов Т. В., Мурадымов М. З., Ткач Е. А. Эффективность фокусирующей системы на основе тонких диафрагм в ионном источнике с коронным разрядом // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2023. Т. 16. № 2. С. 52–60. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16204>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16204>

THE EFFICIENCY OF A FOCUSING SYSTEM BASED ON THIN DIAPHRAGMS IN THE ION SOURCE WITH A CORONA DISCHARGE

T. V. Pomozov , M. Z. Muradymov, E. A. Tkach

Institute for Analytical Instrumentation of RAS, St. Petersburg, Russia

 tim-kor@mail.ru

Abstract. In this work, a charged particle beam transport in an ion source with a corona discharge, the source being equipped with a focusing system based on thin diaphragms in the standing gas and at atmospheric pressure, has been studied experimentally. The efficiency of the ion beam transportation through the focusing system was shown to depend on the distance



between the corona needle and the diaphragm system, on the potential difference between the diaphragms of the focusing system and on the value of the corona discharge current. The results of comparing the efficiency of the ion beam transport in the ion source with using the focusing system and without it are presented. The use of the focusing system allowed to increase several times the current entering the collector through the diaphragm of the smallest diameter, and to raise the current entering the plane of this diaphragm by an order of magnitude.

Keywords: ion source, mass spectrometer, corona discharge, focusing system, ion transport

Funding: The research was partially funded within the Research Work No. 0074-2019-0009 being a part of The State Assignment No. 075-00780-19-02 of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation to the Institute for Analytical Instrumentation of Russian Academy of Sciences.

For citation: Pomozov T. V., Muradymov M. Z., Tkach E. A., The efficiency of a focusing system based on thin diaphragms in the ion source with a corona discharge, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 16 (2) (2023) 52–60. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16204>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

Источники ионизации при атмосферном давлении давно и широко используются в масс-спектрометрии при решении задач органической и биоорганической химии, фармакологии, протеомики, экологии и т. п. [1 – 3].

Чувствительность масс-спектрометра зависит от эффективности транспортировки ионного пучка из области ионообразования с атмосферным давлением в высоковакуумную область масс-анализа через газодинамический интерфейс, состоящий из системы дифференциальной откачки (СДО) с размещенными в ней ионно-оптическими элементами. Потери ионов существуют на всех ступенях СДО, однако максимальные потери ионного пучка приходится на переход из области с атмосферным давлением через сопло в первую ступень СДО и могут составлять два порядка и более от суммарного тока источника ионов [4].

Перспективным способом снижения потерь ионов является фокусировка ионного пучка на сопло. В работе [5] такую фокусировку осуществляли размещением полусферического сеточного электрода между распылительным капилляром и соплом. Такое решение имело целый ряд недостатков, в частности ограниченную прозрачность сеток и искажение полевой структуры из-за осаждения микрокапель. В работах [6 – 8] фокусировку ионного пучка осуществляли с помощью дополнительного электрода (диафрагмы), установленного перед соплом; при этом отношение диаметра отверстия диафрагмы к ее толщине составляло от 1 до 5.

Однако результаты численного моделирования ионных траекторий в электростатических полях в плотном газе показывают, что с точки зрения эффективности фокусировки ионного пучка наиболее перспективными являются фокусирующие системы на основе тонких диафрагм (указанное выше отношение должно составлять несколько десятков). Ионно-оптическая схема такой фокусирующей системы рассмотрена в работе [9], где предложена электродная конфигурация на основе тонких диафрагм (толщиной 0,1 мм) с уменьшающимися диаметрами отверстий. Выбор в пользу применения как можно более тонких диафрагм диктуется более выраженными фокусирующими свойствами системы ввиду отсутствия локальных областей дефокусировки в каналах апертур.

В настоящей работе экспериментально исследуется возможность увеличения эффективности транспортировки ионного пучка с помощью фокусирующей системы на основе тонких диафрагм в источнике с коронным разрядом в стоячем газе. Таким образом, эффективность транспортировки должна повыситься исключительно за счет фокусировки ионов в электростатическом поле. В газодинамическом интерфейсе масс-спектрометра

диафрагма фокусирующей системы с наименьшим диаметром становится соплом, отделяющим область атмосферного давления от первой ступени СДО.

Ионно-оптическая схема фокусирующей системы на основе тонких диафрагм в источнике с коронным разрядом

Ионно-оптическая схема экспериментальной исследуемой фокусирующей системы на основе тонких диафрагм в источнике с коронным разрядом показана на рис. 1. Схема состоит из коронирующего острия (иглы), четырех тонких диафрагм ($d_1 - d_4$) толщиной 0,1 мм с уменьшающимися размерами отверстий и плоского электрода, выполняющего функцию коллектора. Размеры отверстий диафрагм по убывающей составляют, мм: 4,00; 2,65; 1,20 и 0,50. Расстояния между тонкими диафрагмами и расстояние между последней диафрагмой и коллектором составляют 1 мм. К коронирующему острию прикладывается потенциал U_n для зажигания разряда, а к коллектору – некоторый тянущий потенциал U_c . В системе с дифференциальной откачкой, апертурой, отделяющей область с атмосферным давлением от первой ступени СДО и выполняющей роль сопла, будет диафрагма 4, имеющая наименьший диаметр.

При приложении одинаковой разности потенциалов между соседними диафрагмами $\Delta U < 0$ ($\Delta U = U_{i+1} - U_i$, $i = 1 - 3$) для положительно заряженных ионов рассматриваемая система обладает фокусирующими свойствами, поскольку напряженность электростатического поля в промежутках между соседними диафрагмами увеличивается вследствие уменьшения диаметров апертур. На рис. 1 показаны также эквипотенциальные линии электростатического поля в плоскости, проходящей через оптическую ось, траектории положительно заряженных ионов; в подписи перечислены геометрические и электрические параметры ионно-оптической схемы и указаны их значения.

Численное моделирование электростатического поля и траекторий заряженных частиц в плотном газе (воздух) при нормальных условиях ($T = 300$ К, $p = 760$ Торр) без учета

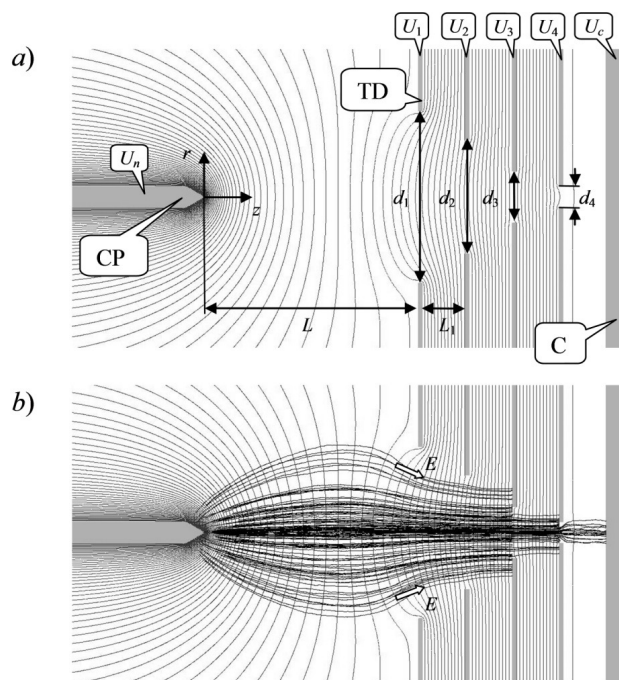


Рис. 1. Ионно-оптическая схема фокусирующей системы на основе тонких диафрагм (a) и траектории положительно заряженных ионов (b):

CP – коронирующее острие (игла), TD – набор тонких диафрагм ($d_1 - d_4$), C – коллектор, а также эквипотенциальные линии электростатического поля E в плоскости, проходящей через оптическую ось. Геометрические и электрические параметры схемы: $L = 5$ мм, $L_1 = 1$ мм, $d_1 = 4$ мм, $d_2 = 2,65$ мм, $d_3 = 1,2$ мм, $d_4 = 0,5$ мм, $U_n = 7$ кВ, $U_1 = 3$ кВ, $U_2 = 2$ кВ, $U_3 = 1$ кВ, $U_4 = 0$ В, $U_c = -1$ кВ. Толщина диафрагм 1 – 4 составляет 0,1 мм



эффектов, вносимых объемным зарядом, проводилось в программном пакете SIMION 8.0 [10] с использованием статистической диффузионной модели SDS [11], которая представлена в качестве пользовательской программы к пакету. В качестве модельного пучка были взяты положительные ионы азота ($m = 14$ а.е.м.) с начальным сферическим пространственным распределением ($d = 1,5$ мм).

Заметим, что фокусирующие свойства исследуемой ионно-оптической схемы зависят от величины разности потенциалов ΔU , прикладываемых между тонкими диафрагмами: при увеличении ΔU фокусирующие свойства усиливаются, а при уменьшении – ослабевают. Результаты расчетов показывают, что в рассматриваемой ионно-оптической схеме доля ионов, приходящих на коллектор, составляет около 4,2 %, а на плоскость диафрагмы с наименьшим диаметром ($d_4 = 0,5$ мм) – около 27 %.

Экспериментальная установка

Для экспериментального исследования эффективности транспортировки ионного пучка в источнике с фокусирующей системой была создана установка, схема которой показана на рис. 2.

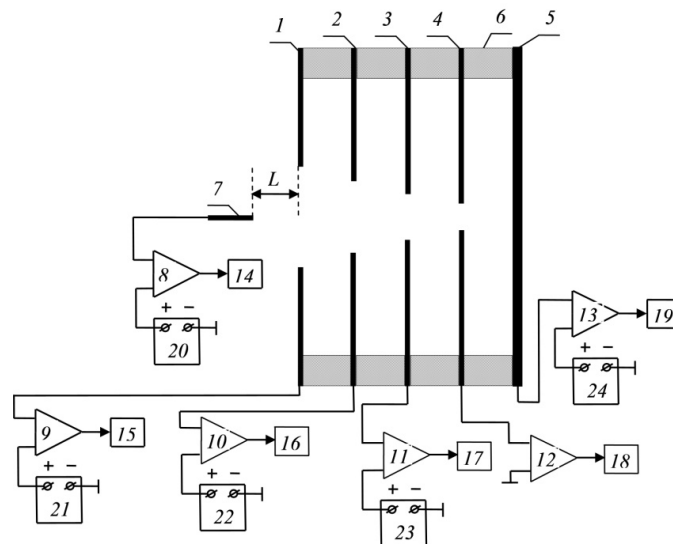


Рис. 2. Схема экспериментальной установки с фокусировкой ионного пучка в системе тонких диафрагм:

1 – 4 – тонкие диафрагмы, 5 – коллектор, 6 – керамические вставки, 7 – коронирующее острие (игла), 8 – 13 – электрометры, 14 – 19 – цифровые измерители токов, 20 – 24 – высокостабильные высоковольтные блоки питания. Толщина тонких диафрагм составляет 0,1 мм, керамических вставок – 1 мм

В данной установке реализована описанная выше ионно-оптическая схема фокусирующей системы, состоящая из коронирующего острия (иглы) 7, соосно расположенной системы тонких диафрагм 1 – 4 толщиной 0,1 мм и коллектора 5. Диаметр отверстия в первой диафрагме (1) составляет 4 мм, во второй (2) – 2,65 мм, в третьей (3) – 1,2 мм, в четвертой (4) – 0,5 мм. Все диафрагмы изолированы друг от друга и от коллектора 5 керамическими вставками 6 толщиной 1 мм. Электроды 1 – 3 и 5, 7 экспериментальной установки имеют независимое электропитание от высоковольтных управляемых высокостабильных блоков питания 20 – 24. Четвертая диафрагма 4 находится под нулевым потенциалом.

Все электроды системы также подключены к электрометрическим усилителям с коэффициентами усиления от 10^{-6} до 10^{-8} А/В, что позволяет измерять протекающий по электродам ток. Коронирующее острие установлено на платформе с механическим приводом, позволяющим варьировать расстояние от острия до ближайшей диафрагмы фокусирующей системы.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В ходе эксперимента исследовались особенности транспортировки ионного пучка в описанной выше системе (см. рис. 1 и 2) при вариации ее электрических и геометрических параметров, а именно:

ΔU – величина разности потенциалов между диафрагмами,

I_d – ток коронного разряда,

L – расстояние от коронирующего острия до ближайшей диафрагмы.

В ходе всех экспериментальных измерений контролировалось выполнение условия баланса токов в системе, которое подразумевает равенство тока разряда сумме токов, приходящих на диафрагмы и коллектор. Полученные экспериментальные зависимости с достаточной точностью ($< 10\%$) воспроизводились в независимых сериях измерений.

На рис. 3, *a* и *b* представлены зависимости тока на коллекторе I_c и суммы токов на четвертой диафрагме и коллекторе $I_4 + I_c$ от потенциала коллектора U_c при разных величинах разности потенциалов ΔU между диафрагмами при токе положительного коронного разряда $I_d = 1$ мкА и расстоянии $L = 6$ мм. Потенциал коллектора варьировали в диапазоне $0 - -1000$ В, а величину ΔU – в пределах от -300 до -900 В. Максимальное значение $\Delta U = -900$ В практически ограничивалось условием электрического пробоя между диафрагмами при атмосферном давлении.

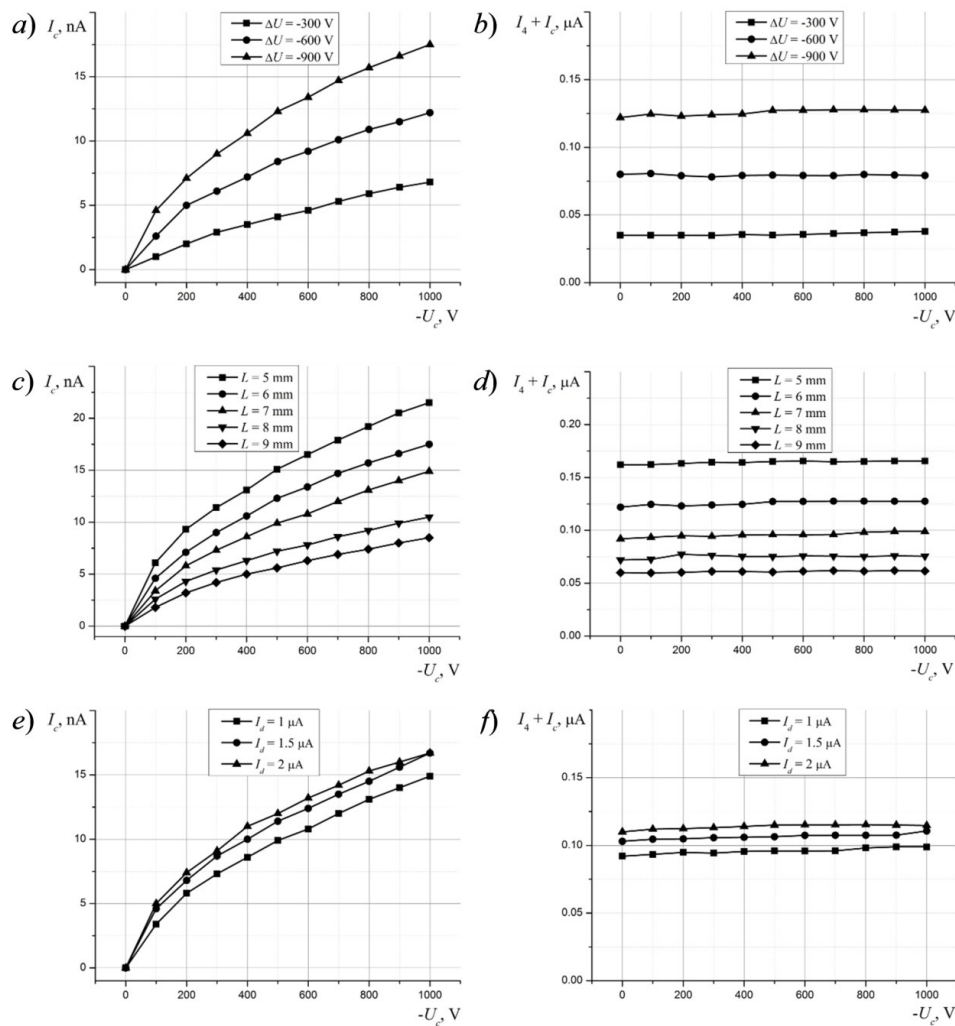
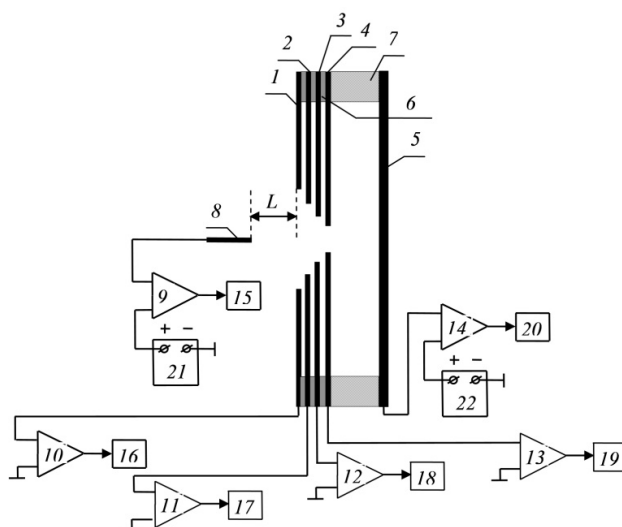


Рис. 3. Токовые характеристики ионного источника с фокусирующей системой при вариации параметров ΔU (*a*, *b*), L (*c*, *d*) и I_d (*e*, *f*).

Представлены зависимости тока на коллекторе I_c (*a*, *c*, *e*) и суммы токов $I_4 + I_c$ (*b*, *d*, *f*) от потенциала коллектора U_c при фиксированных значениях $I_d = 1$ мкА и $L = 6$ мм (*a*, *b*), $\Delta U = -900$ В и $I_d = 1$ мкА (*c*, *d*), $\Delta U = -900$ В и $L = 7$ мм (*e*, *f*)

Следует отметить также, что изменение напряжения на коллекторе не оказывает видимого влияния на перераспределение тока между первыми тремя диафрагмами, а влияет лишь на перераспределение тока между четвертой диафрагмой и коллектором.

На рис. 3, *e* и *f* представлены экспериментальные зависимости для токов I_c и $I_4 + I_c$ от потенциала коллектора U_c для разных значений тока коронного разряда I_d . При увеличении тока коронного разряда в два раза – от 1 до 2 мкА – ток на коллекторе I_c и сумма токов $I_4 + I_c$ увеличиваются по абсолютной величине, но весьма незначительно (в 1,15 раза). Однако отношения токов I_c и $I_4 + I_c$ к току коронного разряда I_d падают приблизительно в 1,7 раза. Наблюдаемое ухудшение эффективности транспортировки ионного пучка с увеличением тока коронного разряда безусловно связано с усилением эффектов объемного заряда, сопровождающихся пространственным уширением ионного пучка.



1 – 4 – тонкие диафрагмы, 5 – коллектор, 6 – фторопластовые прокладки, 7 – керамическая вставка, 8 – коронирующее острие (игла), 9 – 14 – электрометры, 15 – 20 – цифровые измерители токов, 21 и 22 – высокостабильные высоковольтные блоки питания. Толщина тонких диафрагм и фторопластовых прокладок составляет 0,1 мм, керамической вставки – 1 мм

Эффективность транспортировки ионного пучка в ионном источнике с коронным разрядом с фокусирующей системой логично сравнить с таковой в источнике без фокусирующей системы. Для этой цели фокусирующая схема с тонкими диафрагмами была модифицирована путем замены керамических вставок между диафрагмами на фторопластовые прокладки толщиной 0,1 мм. Таким образом из исходной системы диафрагм был сформирован квазиплоский концентрический кольцевой противоэлектрод, находящийся под нулевым потенциалом. Схема модифицированной экспериментальной установки приведена на рис. 4.

Сравнение эффективности транспортировки ионного пучка в исходной (см. рис. 2) и модифицированной (рис. 4) системах проводилось при равных расстояниях L от коронирующего острия до ближайшей диафрагмы. На рис. 5 представлено сравнение токов на коллекторе I_c и суммы токов $I_4 + I_c$ в ионном источнике с фокусирующей системой (при значении $\Delta U = -900$ В, которое обеспечивало максимально возможный эффект фокусировки) и без нее для разных значений тока коронного разряда I_d и расстояниях L

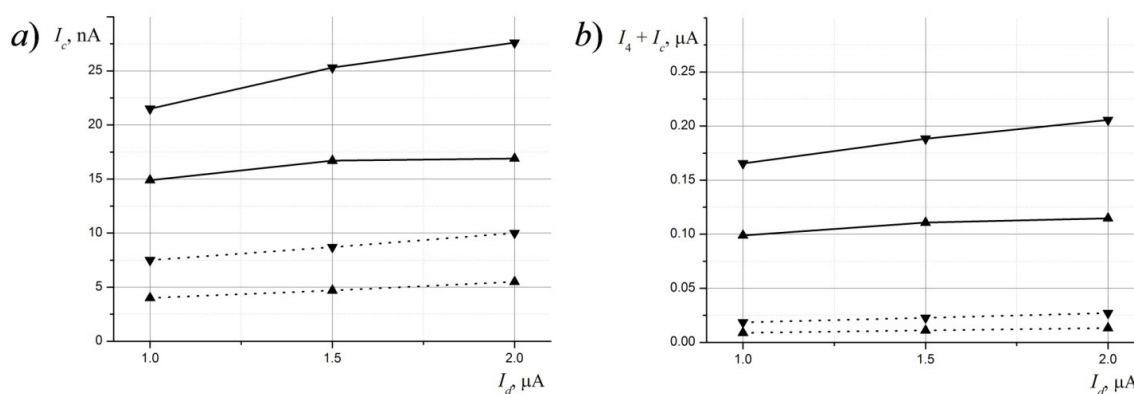


Рис. 5. Сравнение зависимостей тока на коллекторе I_c (a) и суммы токов $I_4 + I_c$ (b) в ионном источнике от тока разряда I_d , полученных с фокусирующей системой ($\Delta U = -900$ В, сплошные линии) и без нее (точечные линии) при расстояниях $L = 7$ мм (▲) и 5 мм (▼)

от коронирующего острия до ближайшей диафрагмы. Приведенные экспериментальные результаты свидетельствуют о заметном росте величины тока I_c , приходящего на коллектор, в схеме с фокусировкой ионного пучка, который увеличивается в 3,0 – 3,7 раза (в зависимости от условий эксперимента). Сумма токов $I_4 + I_c$, приходящих на четвертую диафрагму и коллектор, в фокусирующей геометрии превосходит приблизительно на порядок (в 8,3 – 11,1 раза) таковую для ионного источника без фокусировки.

В целом, фокусирующая система в ионном источнике с коронным разрядом позволяет осуществлять транспортировку до 2 % от тока коронного разряда к коллектору через диафрагму наименьшего диаметра (четвертая диафрагма) и до 15 % от тока разряда на плоскость четвертой диафрагмы в стоячем газе.

Заключение

В работе экспериментально исследованы свойства фокусирующей системы на основе тонких диафрагм в ионном источнике с коронным разрядом (система предложена в работе [9]). Для рассматриваемой системы получены экспериментальные зависимости, характеризующие влияние ее геометрических и электрических параметров на эффективность транспортировки ионов. Эта эффективность возрастает при увеличении разности потенциалов между диафрагмами и снижается при увеличении тока коронного разряда и расстояния от коронирующего острия до системы диафрагм. Сравнение эффективности транспортировки ионов в ионном источнике с использованием фокусирующей системы и без нее показывает, что фокусировка ионного пучка приводит к трехкратному увеличению тока на коллекторе и возрастанию суммы токов, приходящих на диафрагму наименьшего



диаметра и коллектор, примерно на порядок. Этот результат подтверждает правильность подхода к выбору геометрии фокусирующей системы.

Логичным продолжением настоящей работы будет исследование транспортировки ионных пучков в системе диафрагм с учетом газодинамического течения, возникающего в окрестности сопла газодинамического интерфейса масс-спектрометра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галль Л. Н., Баженов А. Н., Шкуров В. А., Бабаин В. А., Галль Н. Р. Масс-спектрометрия ЭРИАД как новый метод изотопного и элементного анализа // Масс-спектрометрия. 2007. Т. 4. № 1. С. 11–18.
2. Лебедев А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 494 с.
3. Covey T. R., Thomson B. A., Schneider B. B. Atmospheric pressure ion sources // Mass Spectrometry Reviews. 2009. Vol. 28. No. 6. Pp. 870–897.
4. Willoughby R. C., Sheehan E. W., Fries D. Transmission of ions through laminated conductance pathways from atmospheric pressure. Режим доступа: http://www.lcms.com/products/pdf/ion_conductane_asms_2004_abstract.pdf (Дата обращения: 01.12.2022).
5. Sheehan E. W., Willoughby R. C. Apparatus and method for focusing ions and charged particles at atmospheric pressure. United State Patent No. 6744041B2 (2004).
6. Андреева А. Д., Мурадымов М. З., Курнин И. В., Галль Л. Н. Электростатическая фокусировка ионов в газодинамических интерфейсах масс-спектрометров // Аналитическое приборостроение. 2006. Т. 16. № 3. С. 80–87.
7. Кузьмин Д. А., Мурадымов М. З., Краснов Н. В., Помозов Т. В., Арсеньев А. Н. Транспортировка ионов в источниках с ионизацией при атмосферном давлении. I. Субстантивная геометрия // Научное приборостроение. 2017. Т. 27. № 4. С. 8–16.
8. Arseniev A. N., Kurnin I. V., Krasnov N. V., Muradymov M. Z., Yavor M. I., Pomozov T. V., Krasnov M. N. Optimization of ion transport from atmospheric pressure ion sources // International Journal for Ion Mobility Spectrometry. 2019. Vol. 22. No. 1. Pp. 31–38.
9. Помозов Т. В., Краснов Н. В. Влияние особенностей электрического поля в системе диафрагм на транспортировку потока заряженных частиц при атмосферном давлении // Научное приборостроение. 2021. Т. 31. № 3. С. 3–9.
10. Manura D. J., Dahl D. A. SIMION™ 8.0 User Manual. Sci. Instrument Services, Inc., Idaho Nat. Lab., 2006.
11. Appelhans A. D., Dahl D. A. SIMION ion optics simulations at atmospheric pressure // International Journal of Mass Spectrometry. 2005. Vol. 244. No. 1. Pp. 1–14.

REFERENCES

1. Gall L. N., Bazenov A. N., Shkurov V. A., et al., ERIAD (ESI) mass spectrometry as a new method of isotopic and elemental analysis, Mass-Spectrometriya. 4 (1) (2007) 11–18 (in Russian).
2. Lebedev A. T., Mass spectrometriya v organicheskoy khimii [Mass spectrometry in organic chemistry], Publishing House BINOM, Knowledge Laboratory, Moscow, 2003 (in Russian).
3. Covey T. R., Thomson B. A., Schneider B. B., Atmospheric pressure ion sources, Mass Spectrom. Rev. 28 (6) (2009) 870–897.
4. Willoughby R. C., Sheehan E. W., Fries D., Transmission of ions through laminated conductance pathways from atmospheric pressure, [lcms.com/products/pdf/ion_conductane_asms_2004_abstract.pdf](http://www.lcms.com/products/pdf/ion_conductane_asms_2004_abstract.pdf). Accessed December 01, 2022.
5. Sheehan E. W., Willoughby R. C., Apparatus and method for focusing ions and charged particles at atmospheric pressure, United State Patent, No. 6744041B2 (2004).
6. Andreyeva A. D., Muradymov M. Z., Kurnin I. V., Gall L. N., An electrostatic focusing effect in the gas dynamical interface of the mass spectrometer, Nauchnoye Priborostroeniye. 16 (3) (2006) 80–87 (in Russian).
7. Kuzmin D. A., Muradymov M. Z., Krasnov N. V., et al., Transport of ions in sources with ionization at atmospheric pressure. I. Substantive geometry, Nauchnoye Priborostroeniye. 27 (4) (2017) 8–16 (in Russian).

8. Arseniev A. N., Kurnin I. V., Krasnov N. V., et al., Optimization of ion transport from atmospheric pressure ion sources, *Int. J. Ion Mobil. Spectrom.* 22 (1) (2019) 31–38.
9. Pomozov T. V., Krasnov N. V., Influence of features of the electric field in the diaphragm system on the transportation of the flow of charged particles at atmospheric pressure, *Nauchnoye Priborostroeniye*. 31 (3) (2021) 3–9 (in Russian).
10. Manura D. J., Dahl D. A., SIMIONTM 8.0 User Manual, Sci. Instrument Services, Inc., Idaho Nat. Lab., 2006.
11. Appelhans A. D., Dahl D. A., SIMION ion optics simulations at atmospheric pressure, *Int. J. Mass Spectrom.* 244 (1) (2005) 1–14.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ПОМОЗОВ Тимофей Вячеславович — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института аналитического приборостроения Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия.

198095, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 31–33
tim-kor@mail.ru
ORCID: 0000-0001-8925-7600

МУРАДЫМОВ Марат Зарифович — старший научный сотрудник Института аналитического приборостроения Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия.

198095, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 31–33
m.muradymov@gmail.com
ORCID: 0000-0002-7969-496X

ТКАЧ Егор Андреевич — аспирант Института аналитического приборостроения Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия.

198095, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 31–33
egorka765@gmail.com
ORCID: 0009-0003-8001-7469

THE AUTHORS

POMOZOV Timofey V.

Institute for Analytical Instrumentation of the Russian Academy of Sciences
31–33, Ivan Chernykh St., St. Petersburg, 198095, Russia
tim-kor@mail.ru
ORCID: 0000-0001-8925-7600

MURADYMOV Marat Z.

Institute for Analytical Instrumentation of the Russian Academy of Sciences
31–33, Ivan Chernykh St., St. Petersburg, 198095, Russia
m.muradymov@gmail.com
ORCID: 0000-0002-7969-496X

TKACH Egor A.

Institute for Analytical Instrumentation of the Russian Academy of Sciences
31–33, Ivan Chernykh St., St. Petersburg, 198095, Russia
egorka765@gmail.com
ORCID: 0009-0003-8001-7469

Статья поступила в редакцию 21.12.2022. Одобрена после рецензирования 09.02.2023. Принята 09.02.2023.

Received 21.12.2022. Approved after reviewing 09.02.2023. Accepted 09.02.2023.

Physical materials technology

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16205>

SYNTHESIS AND PL STUDY OF $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ PHOSPHOR FOR W-LED APPLICATION

P. A. Nagpure ✉, N. D. Kherde, W. S. Barde

Shri Shivaji Science College, Amravati, Maharashtra, India

✉ nagpurepa@yahoo.co.in

Abstract. In the present paper, a single host phosphor for a white light emitting diode (W-LED) $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$, prepared by the co-precipitation method and combustion one, has been reported. Formation of the compound was confirmed by studying the X-ray diffraction pattern. The photoluminescence (PL) properties were studied by fluorescence spectrophotometer F-7000. The $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ exhibited a broad emission band covering the entire visible region centered at 520 nm wavelength and a sharp peak at 613 nm, when excited by 350 nm. The excitation spectrum at 520 nm emission wavelength was found to be suitable for pc-W-LED application.

Keywords: strontium vanadate, co-precipitation, combustion, X-ray diffraction pattern, photoluminescence spectroscopy, W-LED

For citation: Nagpure P. A., Kherde N. D., Barde W. S., Synthesis and PL study of $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ phosphor for W-LED application, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 16 (2) (2023) 61–67. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16205>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Научная статья

УДК 678.046.82

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16205>

СИНТЕЗ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНОФОРА $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ С ЦЕЛЬЮ ПРИМЕНЕНИЯ В БЕЛЫХ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ДИОДАХ

П. А. Нагпуре ✉, Н. Д. Херде, В. С. Барде

Научный колледж Шри Шиваджи, г. Амравати, штат Махараштра, Индия

✉ nagpurepa@yahoo.co.in

Аннотация. В статье исследован люминофор $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$, перспективный для создания белого светоизлучающего диода (W-LED) на основе этого одного соединения. Образцы данного материала были получены двумя способами: соосаждения и сжигания. Образование требуемого вещества было подтверждено рентгенографически. Практически важные свойства объекта изучались методом фотолюминесцентной спектроскопии. В спектрах соединения обнаружены широкая эмиссионная полоса, охватывающая всю видимую область спектра с центром на длине волны 520 нм, а также острый пик на 613 нм. В спектрах возбуждения люминесценции наблюдалась широкая полоса с центром на длине волны 350 нм. Представлена соответствующая диаграмма энергетических уровней. Полученные экспериментальные результаты привели к заключению, что метод соосаждения предпочтителен, а фотолюминесцентные свойства полученного люминофора удобны для создания штучных белых светоизлучающих диодов.

Ключевые слова: ванадат стронция, соосаждение, метод сжигания, фотолюминесценция, белый светоизлучающий диод

Для цитирования: Нагпуре П. А., Херде Н. Д., Барде В. С. Синтез и фотолюминесцентное исследование люминофора $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ с целью применения в белых светоизлучающих диодах // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2023. Т. 16. № 2. С. 61–67. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16205>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Introduction

White light emitting diodes (W-LEDs) have been found wide use especially for solid state lighting and backlight of liquid crystal display (LCD), traffic signals. W-LEDs have a number of advantages such as long lifetime and lack of pollutant, higher energy efficiency, compactness and reduced power consumption [1]. In a W-LED, white light can be produced either by combining a blue LED with a yellow phosphor or combining the ultraviolet light emitting diodes (UV-LED) with a blend of blue, green and red phosphors. White light emission resulted from a single-phase phosphor compared to combination of two or three phosphors expected to give high luminous efficiency, because it reduces the probability of multiphosphor reabsorption of emission colors [2].

In recent years, vanadates have been used in many high-technology fields, such as biological materials, electrochemistry, optical lasers, catalysis, etc. [3]. Luminescence materials have been widely studied and used in white light emitting diodes and flat-panel displays (FPDs), such as $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, etc. [4]. At ambient pressure orthovanadates exhibit oxygen ionic conductivity and high electronic conductivity, i. e., the migration of electrons between V^{4-} and V^{5-} centers, but electronic conduction is absent in isostructural orthophosphates and orthoarsenates [5]. Vanadates with general formula $\text{M}_3(\text{VO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) have been proved to be good candidates for the luminescent hosts, because they have strong absorption band in the UV region and then transfer the energy to rare-earth activator ions efficiently due to good match of energy levels in the wide region and strong interaction between states of $[\text{VO}_4]^{3-}$ and rare-earth ions. In addition to this, vanadates have the self-activated emitting properties and better chromaticity [6]. $[\text{VO}_4]^{3-}$ group consists of the central metal vanadium ion coordinated by four oxygen ligands in the tetrahedral symmetry and is known to be an efficient luminescent center with broad band emissions from 400 to more than 700 nm with UV or near-UV light excitation [7]. Vanadium oxides have different complex groups of ortho-, meta- and pyrovanadates. Vanadates generally show a short wavelength of the optical absorption edge. This makes them suitable as hosts to accommodate active rare-earth ions [8]. The ytterbium ions Yb^{3+} doped with $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ provide characteristic near-infrared (NIR) emission in the range of 970 – 1050 nm which are suitable to get rid of the spectral mismatch problem of c-Si solar cells [9].

In the present work, photoluminescence of $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ phosphor synthesized by co-precipitation and combustion methods has been studied in the context of its application as W-LED phosphor.

Experimental part

Strontium nitrate $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99.9% A.R.), europium oxide Eu_2O_3 (99.9% A.R.) and ammonium vanadate NH_4VO_4 (99.9% A.R.), all from Sigma Aldrich, were used.

Synthesis. The synthesis of phosphor $\text{Sr}_{3-x}(\text{VO}_4)_2:(\text{Eu}^{3+})_x$, was attempted using two methods: co-precipitation one and combustion one.

Co-precipitation method. The phosphors $\text{Sr}_{3-x}(\text{VO}_4)_2:(\text{Eu}^{3+})_x$ ($x = 0.002, 0.005, 0.010$) were synthesized by co-precipitation method (Fig. 1). The precursors $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99.9% A.R.), Eu_2O_3 (99.9% A.R.) and NH_4VO_4 (99.9% A.R.) were weighed in proper stoichiometric ratio and used for synthesis of the phosphor. The starting chemicals NH_4VO_4 (99.9% A.R.) were dissolved in the double distilled water and heated on a hot plate at about 100°C . The nitric acid HNO_3 was added drop by drop in Eu_2O_3 and a DD water mixture in separate beaker was so as to convert it into

$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$. The hot solution of NH_4VO_4 then added dropwise to the aqueous transparent mixture of nitrates with constant stirring. The entire homogenous solution was then placed on the hot plate maintained at a temperature of 90°C for slow evaporation of water. The dried precipitate was finally crushed and heated at 800°C for 1 hour and 950°C for 2 hours in order to get white crystalline powder of $\text{Sr}_{3-x}(\text{VO}_4)_2:(\text{Eu}^{3+})_x$ ($x = 0.002, 0.005, 0.010$).

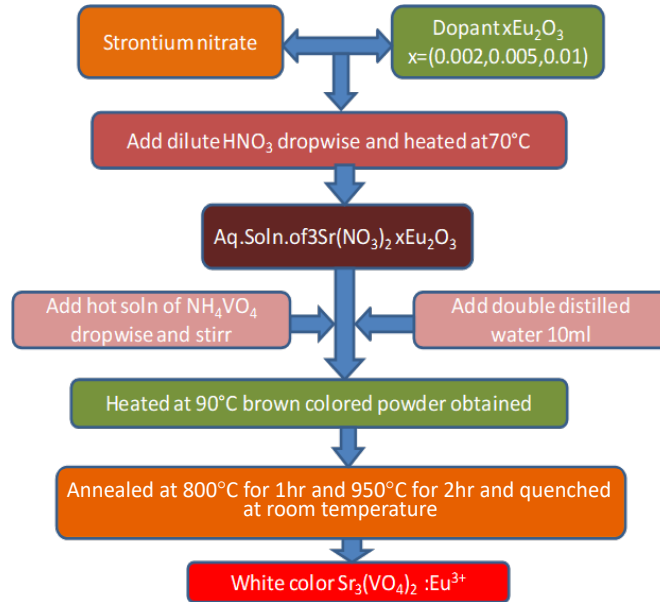


Fig. 1. Flow chart of synthesis of $\text{Sr}_{3-x}(\text{VO}_4)_2:(\text{Eu}^{3+})_x$ via co-precipitation method

Combustion method. The stoichiometric amount of precursors, namely, strontium nitrate $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, ammonium vanadate NH_4VO_3 , urea and Eu_2O_3 converted to $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ($x = 0.002, 0.005, 0.010$) were taken in a china clay basin and few drops of DD water added to the mixture. This mixture was heated at 90°C till the precursors dissolved completely, then it was kept into the preheated furnace at 900°C , and then warmed for 5 min. The self-heat generating redox reaction was completed in 2 min and the fine powder of $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ was obtained (Fig. 2). This raw powder was sintered for 2 hours at 950°C and quenched to room temperature.

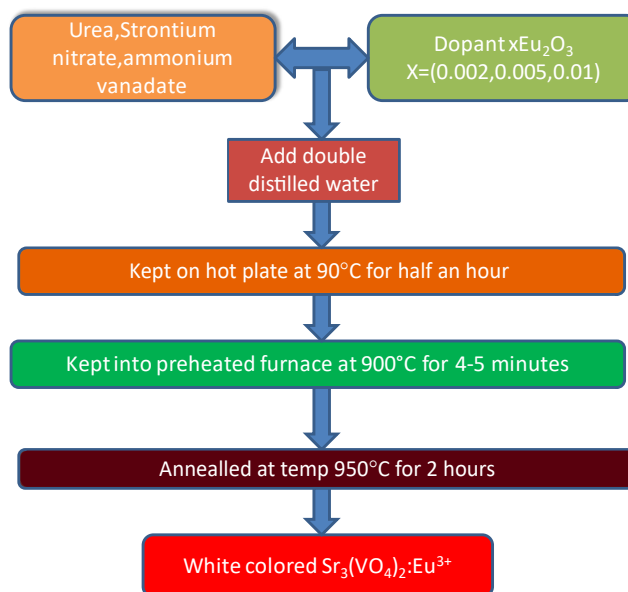


Fig. 2. Flow chart of synthesis of $\text{Sr}_{3-x}(\text{VO}_4)_2:(\text{Eu}^{3+})_x$ via combustion method

Characterizations. Formation of the required phase of the compound was confirmed by the X-ray diffraction pattern. The photoluminescence (PL) properties were studied using Hitachi (F-7000) fluorescence spectrophotometer.

Results and discussion

X-ray diffraction (XRD) analysis. The formation of $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ host in the crystalline phase synthesized by both co-precipitation and combustion methods was confirmed by XRD pattern taken from Rigaku miniflex II X-ray diffractometer with scan rate of $2.000^\circ/\text{min}$ and $\text{CuK}\alpha$ ($k = 0.15406 \text{ nm}$) radiation in the range from 10° to 90° (see Fig. 3). The XRD pattern for $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ agreed with the ICDD file (01-081-1844) very well.

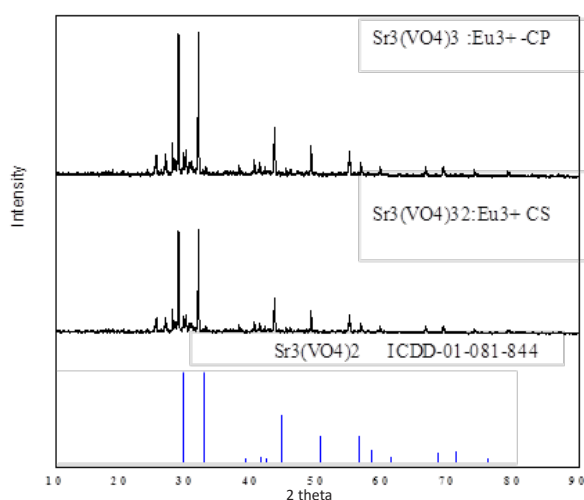


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$

Photoluminescence characterization. The photoluminescence (PL) emission and excitation spectrum of $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ phosphor synthesized by co-precipitation and combustion methods are shown in Fig. 4. For the both cases the nature of emission spectra are almost the same but there is a slight difference in the excitation spectra. The emission spectrum exhibits a green broad band centered at 520 nm which is attributed to ${}^3T_{1,2} \rightarrow {}^1A_1$ transition of $[\text{VO}_4]^{3-}$ group, and with a sharp peak at 613 nm in the red region corresponding to a characteristic ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition of Eu^{3+} [6, 10].

The PL emission spectra of the phosphor shows maximum intensity for 0.002 mol doping of Eu when synthesized by the co-precipitation method and for 0.001 mol doping of Eu when synthesized by the combustion one. The overall intensity of PL emission is greater for the phosphor synthesized by the co-precipitation method than that for the phosphor synthesized by the combustion one.

Fig. 5. presents the simplified energy level diagrams of $[\text{VO}_4]^{3-}$ group and Eu^{3+} ion and emission transition processes in the $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ phosphor as well.

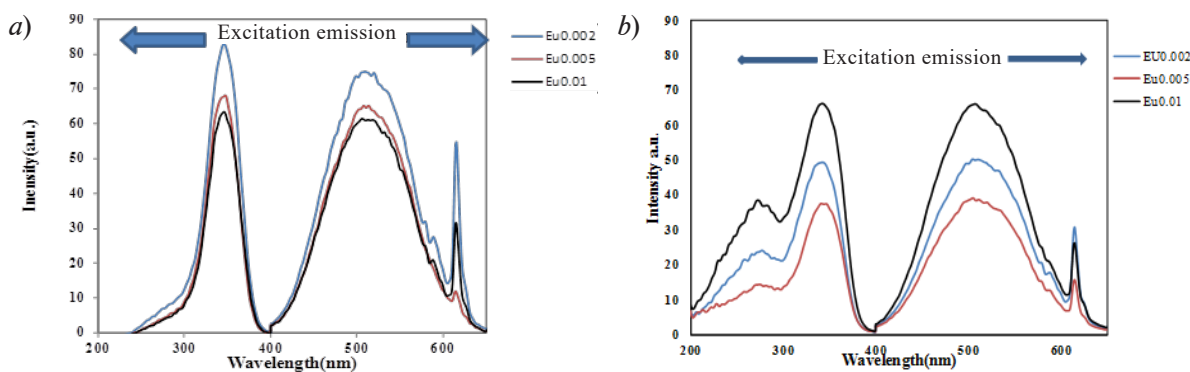


Fig. 4. Photoluminescence excitation and emission spectra of $\text{Sr}_{3-x}(\text{VO}_4)_2:(\text{Eu}^{3+})_x$ synthesized by co-precipitation (a) and combustion (b) methods

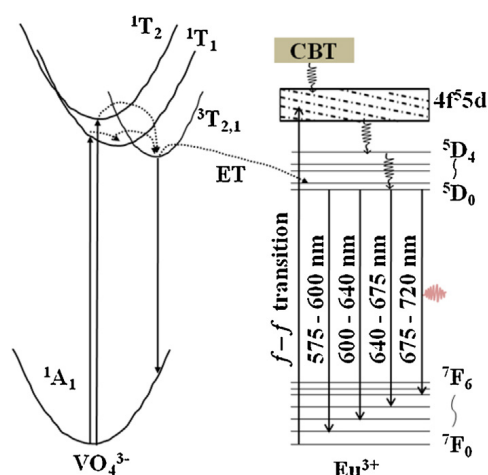


Fig. 5. The simplified energy level diagrams of $[\text{VO}_4]^{3-}$ group and Eu^{3+} ion and emission transition (ET) processes in the $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ phosphor

Summary

A series of $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ phosphors were successfully synthesized by co-precipitation and combustion methods. The XRD patterns confirmed the pure crystalline phase of $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$. The photoluminescence excitation spectra showed the broad excitation band with maximum at 350 nm. The photoluminescence emission spectra showed the broad band (400 – 650 nm) with a maximum at 520 nm attributed to the ${}^3T_{1,2} \rightarrow {}^1A_1$ transitions of $[\text{VO}_4]^{3-}$ group and a sharp peak at 613 nm attributed to the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition of Eu^{3+} . The co-precipitation method was found to be suitable and efficient for synthesis of $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$.

The photoluminescence spectra of the $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ exhibited a potential application of the prepared phosphor in energy-efficient solid-state lighting, optoelectronic devices and organic composite solar cells.

REFERENCES

1. Chung D. N., Hieu D. N., Thao T. T., et al., Synthesis and characterization of Ce-doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG : Ce) nanopowders used for solid-state lighting, *J. Nanomater.* 2014 (25 May) (2014) 571920.
2. Bajaj N. S., Koparkar K. A., Nagpure P. A., Omanwar S. K., Red and blue emitting borate phosphor excited by near ultraviolet light, *J. Optics.* 46 (2) (2017) 91–94.
3. Zhang Z., Tang W. J., Energy transfer and tunable luminescence of $\text{Na}_2(\text{Y}, \text{Eu})\text{Mg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ phosphors for white LED applications, *Mater. Res. Bull.* 73 (January) (2016) 351–356.
4. Erdei S., Rodriguez N. M., Ainger F. W., et al., Luminescent characteristics and morphology of $\text{Eu}^{3+}:\text{YVO}_4$ phosphor powders prepared by HCR and flux techniques, *J. Mater. Chem.* 8 (1) (1998) 99–103.
5. Grzechnik A., McMillan P. F., High-pressure X-ray diffraction of $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ and $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$, *Physica B. Condens.* 252 (4) (1998) 268–273.
6. Cao R., Peng D., Xu H., et al., Synthesis and luminescence properties of $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ phosphor and emission enhancement by co-doping Li^+ -ion, *Optik.* 127 (19) (2016) 7896–7901.
7. Sheetal, Taxak V. B., Khatkar S. P., Synthesis and luminescent properties of $\text{M}_2\text{V}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$) nanophosphors, *J. Fluoresc.* 22 (3) (2012) 891–897.
8. Shinde K. N., Singh R., Vanadate phosphors for energy efficient lighting. Ch. 12, In book: Tiwari A., Vallykh S. (Eds.), *Advanced Energy Materials*, John Wiley & Sons, Oxford (UK), 2014.
9. Sawala N. S., Bajaj N. S., Omanwar S. K., Near-infrared quantum cutting in Yb^{3+} ion doped strontium vanadate, *Infrared Phys. Technol.* 76 (May) (2016) 271–275.
10. Bedyal A. K., Kumar V., Swart H. C., Charge compensated derived enhanced red emission from $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphors for white light emitting diodes and flat panel displays, *J. Alloys Compd.* 709 (30 June) (2017) 362–372.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chung D. N., Hieu D. N., Thao T. T., Truong V., Dinh N. N. Synthesis and characterization of Ce-doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG : Ce) nanopowders used for solid-state lighting // Journal of Nanomaterials. 2014. Vol. 2014. 25 May. P. 571920 (7 p).
2. Bajaj N. S., Koparkar K. A., Nagpure P. A., Omanwar S. K. Red and blue emitting borate phosphor excited by near ultraviolet light // Journal of Optics. 2017. Vol. 46. No. 2. Pp. 91–94.
3. Zhang Z., Tang W. J. Energy transfer and tunable luminescence of $\text{Na}_2(\text{Y}, \text{Eu})\text{Mg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ phosphors for white LED applications // Materials Research Bulletin. 2016. Vol. 73. January. Pp. 351–356.
4. Erdei S., Rodriguez N. M., Ainger F. W., et al. Luminescent characteristics and morphology of $\text{Eu}^{3+}:\text{YVO}_4$ phosphor powders prepared by HCR and flux techniques // Journal of Materials Chemistry. 1998. Vol. 8. No. 1. Pp. 99–103.
5. Grzechnik A., McMillan P. F. High-pressure X-ray diffraction of $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ and $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ // Physica B: Condensed Matter. 1998. Vol. 252. No. 4. Pp. 268–273.
6. Cao R., Peng D., Xu H., Luo Z., Ao H., Guoa S., Fu J. Synthesis and luminescence properties of $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ phosphor and emission enhancement by co-doping Li^+ -ion // Optik. 2016. Vol. 127. No. 19. Pp. 7896–7901.
7. Sheetal, Taxak V. B., Khatkar S. P. Synthesis and luminescent properties of $\text{M}_2\text{V}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ (M = Sr, Ba) nanophosphors // Journal of Fluorescence. 2012. Vol. 22. No. 3. Pp. 891–897.
8. Shinde K. N., Singh R. Vanadate phosphors for energy efficient lighting. Chapter 12 // Tiwari A., Vallykh S. (Eds.). Advanced Energy Materials. Oxford, UK: John Wiley & Sons, 2014. 616 p.
9. Sawala N. S., Bajaj N. S., Omanwar S. K. Near-infrared quantum cutting in Yb^{3+} ion doped strontium vanadate // Infrared Physics & Technology. 2016. Vol. 76. May. Pp. 271–275.
10. Bedyal A. K., Kumar V., Swart H. C. Charge compensated derived enhanced red emission from $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphors for white light emitting diodes and flat panel displays // Journal of Alloys and Compounds. 2017. Vol. 709. 30 June. Pp. 362–372.

THE AUTHORS

NAGPURE Pankaj A.

Shri Shivaji Science College, Amravati
Shivaji Nagar, Morshi Road, Amravati, 444603, India
nagpurepa@yahoo.co.in
ORCID: 0000-0001-6767-1907

KHERDE Nivedita D.

Shri Shivaji Science College, Amravati
Shivaji Nagar, Morshi Road, Amravati, 444603, India
niveditaholey@gmail.com

BARDE Waman S.

Shri Shivaji Science College, Amravati
Shivaji Nagar, Morshi Road, Amravati, 444603, India
wamanbarde81@gmail.com



СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

НАГПУРЕ Панкадж А. — *Ph.D.*, доцент кафедры физики Научного колледжа Шри Шиваджи, г. Амравати, штат Махараштра, Индия.

Shivaji Nagar, Morshi Road, Amravati, 444603, India

nagpurepa@yahoo.co.in

ORCID: 0000-0001-6767-1907

ХЕРДЕ Ниведита Д. — сотрудник кафедры физики Научного колледжа Шри Шиваджи, г. Амравати, штат Махараштра, Индия.

Shivaji Nagar, Morshi Road, Amravati, 444603, India

niveditaholey@gmail.com

БАРДЕ Ваман С. — *Ph.D.*, адъюнкт-профессор кафедры физики Научного колледжа Шри Шиваджи, г. Амравати, штат Махараштра, Индия.

Shivaji Nagar, Morshi Road, Amravati, 444603, India

wamanbarde81@gmail.com

Received 11.10.2022. Approved after reviewing 27.12.2023. Accepted 27.12.2023.

Статья поступила в редакцию 11.10.2022. Одобрена после рецензирования 27.12.2023. Принята 27.12.2023.

Научная статья

УДК 538.95

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16206>

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ФЕНАЗИНОВЫХ ЛИГАНДОВ И СЕРЕБРА

А. А. Третьяков¹, В. М. Капралова¹ ✉, И. Ю. Сапурина²

Н. Т. Сударь¹, М. А. Шишов^{1, 2}

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия;

² Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

✉ kapralova2006@yandex.ru

Аннотация. В статье представлены результаты экспериментального исследования электропроводности и термоэлектрических свойств нового координационного полимера (КП) на основе феназиновых лигандов (Phz) и серебра (Ag), синтезированного одностадийным методом. Этот метод позволяет получать феназин путем окислительной димеризации анилина под действием AgNO_3 с выделением наночастиц металла и последующей самоорганизацией Phz с избытком AgNO_3 в КП. Установлено, что использованный метод синтеза Phz-Ag позволяет получать КП с проводимостью примерно 1300 С/см, что соизмеримо с современным рекордным значением для КП. Полученные экспериментальные данные позволили заключить, что новый КП обладает металлическим типом проводимости. Предложен физический механизм формирования этого свойства.

Ключевые слова: полимерный композит, феназиновый лиганд, координационный полимер, термоэлектрические свойства

Финансирование. Работа выполнена в рамках Государственного задания на проведение фундаментальных исследований (код темы FSEG-2023-0016).

Для цитирования: Третьяков А. А., Капралова В. М., Сапурина И. Ю., Сударь Н. Т., Шишов М. А. Электрические и термоэлектрические свойства координационного полимера на основе феназиновых лигандов и серебра // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2023. Т. 16. № 2. С. 68–77. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16206>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16206>

ELECTRIC AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF COORDINATION POLYMER BASED ON PHENAZINE LIGANDS AND SILVER

A. A. Tretyakov¹, V. M. Kapralova¹ ✉, I. Yu. Sapurina²

N. T. Sudar¹, M. A. Shishov^{1, 2}

¹ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia;

² Institute of Macromolecular Compounds of RAS, St. Petersburg, Russia

✉ kapralova2006@yandex.ru



Abstract. The paper presents the results of an experimental study of the electric conductivity and thermoelectric properties of a new coordination polymer (CP) based on phenazine ligands (Phz) and silver (Ag) synthesized by a one-step method. This method produces phenazine by oxidative dimerization of aniline under the action of AgNO_3 followed by release of metal nanoparticles and subsequent self-organization of Phz with excess AgNO_3 into the CP. The used method of the Phz-Ag synthesis was found to make possible obtaining CP with conductivity of about 1300 S/cm commensurable with the modern record value for CPs. The obtained experimental data led to the conclusion that the studied CP Phz-Ag possesses a metallic type of conductivity. A physical mechanism of forming this property was put forward.

Keywords: polymer composite, nanocomposite, thermal properties, coordination polymer, phenazine ligand

Funding: This work was funded by State Assignment for Basic Research (project FSEG-2023-0016).

For citation: Tretyakov A. A., Kapralova V. M., Sapurina I. Yu., Sudar N. T., Shishov M. A., Electric and thermoelectric properties of coordination polymer based on phenazine ligands and silver, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 16 (2) (2023) 68–77. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16206>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

В последние годы значительное внимание уделяется изучению металлоорганических координационных полимеров (КП), которые представляют собой организованную металлоорганическую матрицу [1 – 4], состоящую из органических лигандов и атомов или ионов переходных металлов. Лиганды содержат различные функциональные группы (карбоксилатные, пиридиновые, азольные и т. п.), включающие электронодонорные атомы (O, N, S), которые за счет донорно-акцепторной связи обеспечивают взаимодействие лигандов с переходным металлом. КП способны образовывать одно-, двух- или трехмерные кристаллические структуры, дизайны которых бесконечно разнообразны.

Электропроводность КП варьируется в широких пределах. Большинство из них представляет собой диэлектрики с проводимостью $10^{-14} - 10^{-4}$ См/см, но известны КП, обладающие значительной проводимостью полупроводникового и металлического типа [3]. Например, удельная проводимость координационного полимера на основе меди и лигандов бензолгексатиола, полученного в виде пленки на интерфейсе двух несмешиваемых растворителей, составляет порядка 1500 См/см [5].

Выяснение причин высокой проводимости КП является важной физической задачей. Как отмечалось выше, в настоящее время синтезированы КП, демонстрирующие металлический характер проводимости. В этих соединениях отсутствует запрещенная зона и носители зарядов заполняют состояния вплоть до уровня Ферми [6]. Наиболее эффективным способом повышения электропроводности КП считается введение атомов металлов в межмолекулярное пространство этих полимеров. Введенные атомы способны образовывать проводящие кластеры, обеспечивающие сквозную проводимость образцов КП [7].

Разнообразие электрофизических свойств КП определяет широкий спектр возможностей их практического применения. На основе КП можно создавать пористые материалы с заданными физико-химическими параметрами доступного межмолекулярного объема [5], поэтому КП могут использоваться в качестве органических каркасов для хранения лития в современных аккумуляторных батареях [8]. КП, обладающие высокой электропроводностью, рассматриваются как перспективные материалы для изготовления проводящих каналов в полевых транзисторах [9]. Обсуждается возможность применения КП как детектирующих материалов в новых сенсорных устройствах [10].

Таким образом, синтез новых КП, обладающих высокой проводимостью и необычными физико-химическими свойствами, представляется актуальной задачей, а изучение

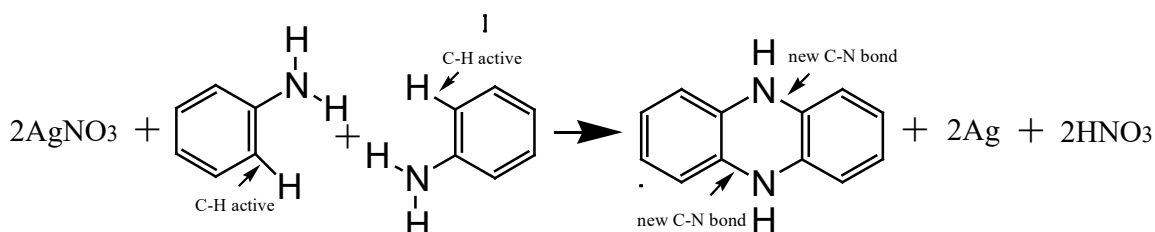
электрофизических свойств таких полимеров имеет существенное научное и практическое значение.

Авторами статьи [11] был разработан метод одностадийного синтеза нового КП на основе феназиновых лигандов (Phz) и серебра (Ag). Этот метод состоял в получении феназина путем окислительной димеризации анилина под действием нитрата серебра и последующем выделении наночастиц металла. В итоге самосборка феназиновых лигандов в кристаллический металлоорганический каркас происходила за счет взаимодействия с избытком нитрата серебра. В композиции Phz-Ag серебро выполняет две функции: его ионы Ag^+ служат связующими элементами для лигандов, а кластеры металлического серебра, по мнению авторов работы [11], определяют высокую проводимость материала.

Задачей настоящей работы было выяснение характера проводимости данного КП, который можно установить на основании экспериментальных данных по электропроводности и термоэлектрическим характеристикам.

Образцы и методика эксперимента

Синтез соединения Phz-Ag осуществляли при нормальных условиях в объеме водно-органической фазы как единый процесс. Согласно данным статьи [12], процесс начинался с образования молекулы Phz путем окислительной димеризации анилина под действием азотнокислого серебра AgNO_3 , что сопровождалось выделением двух атомов восстановленного серебра. Соответствующая химическая реакция имеет следующий вид:



Параллельно протекали процессы самоорганизации Phz и избытка AgNO_3 с формированием кристаллической металлоорганической матрицы, а также насыщения матрицы наночастицами металлического серебра. Продукт, полученный по завершении процесса, выделяли фильтрованием, промывали водой и высушивали при нормальных условиях. После высыхания продукт представлял собой желто-коричневый порошок.

Изучение состава полученного соединения методом количественного элементного анализа показало, что его органическая часть хорошо совпадает с формулой окисленной молекулы феназина.

Содержание элементов, %:

C – 60,0; N – 13,0; H – 3,3; O – 19,8.

Вещество содержало группу NO_3^- в качестве противоиона, а содержание серебра составляло 63 – 65 % массы.

Общая формула продукта может быть представлена в виде $\text{Ag}_{3,5}(\text{Phz} + \text{NO}_3^-)$.

Морфологию образцов Phz-Ag исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Carl Zeiss Supra 55 VP (Германия).

На рис. 1 представлено изображение морфологии образцов Phz-Ag, полученное с помощью СЭМ. Видно (рис. 1, а), что агрегатная структура исследуемого КП характеризуется наличием тонких двумерных пластин (микрокристаллов), латеральный размер которых составляет 5 – 8 мкм. Судя по размерам торца и прозрачности пластин, их толщина не превышает 5 – 10 нм. Это свидетельствует о том, что микрокристаллы состоят лишь из нескольких полимерных слоев. При увеличении интенсивности электронного пучка (рис. 1, б) становятся различимыми наночастицы серебра (светлые объекты), локализованные как между микрокристаллами, так и на полимерных плоскостях. Частицы серебра располагаются рядами, обрамляющими кромку полимерных пластин; размер большинства этих частиц составляет десятки нанометров.



Одновременное измерение проводимости образцов и коэффициента Зеебека осуществляли на установке SBA 458 Nemesis фирмы Netzsch (Германия) в температурном диапазоне от 293 до 393 К. Измерение электрической проводимости проводилось четырехточечным методом.

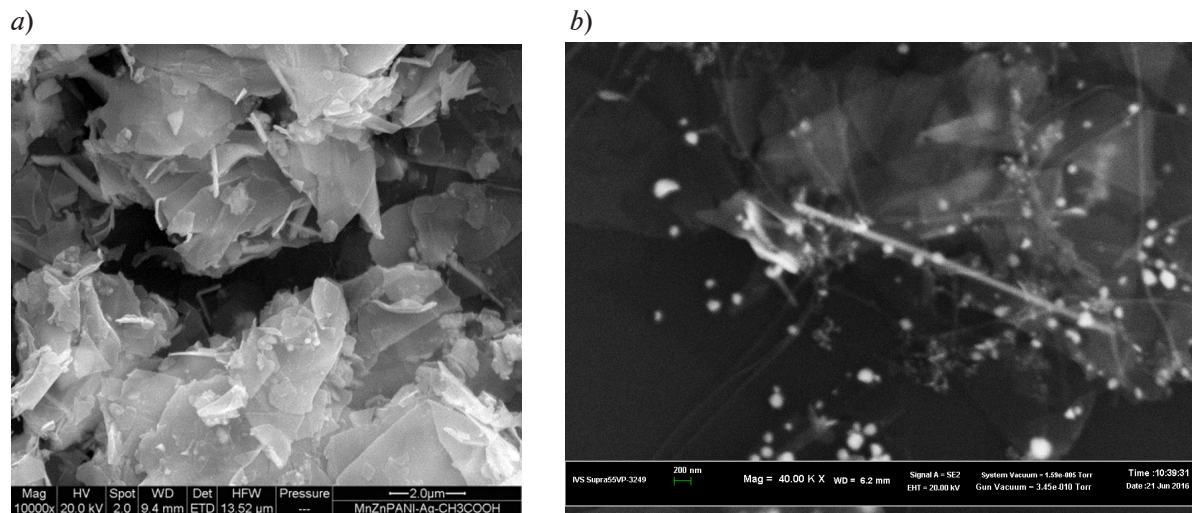


Рис. 1. СЭМ-изображения морфологии образцов Phz-Ag при умеренном (а) и максимальном (б) увеличении интенсивности электронного пучка

Удельную электропроводность определяли на образцах, спрессованных в виде таблеток диаметром 16 мм и толщиной 1,5 – 2,0 мм с использованием гидравлического пресса. Были подготовлены серии образцов (по три образца в серии) при различном давлении прессования. Достаточно прочные и пригодные для измерений образцы получались уже при давлении примерно 3 МПа.

Для измерения модуля электрического импеданса Z и фазового угла ϕ использовали измерители иммитанса E7-20 (в частотном диапазоне от 25 до $5 \cdot 10^4$ Гц) и E7-29 (в диапазоне от $5 \cdot 10^4$ до $1,5 \cdot 10^7$ Гц). Измерения проводили при амплитуде переменного напряжения 1 В. При измерениях использовали плоские прижимные электроды из полированной меди.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В таблице приведены средние значения плотности, удельной электропроводности и коэффициента Зеебека (при комнатной температуре) образцов Phz-Ag, изготовленных при различном давлении прессования. Как следует из представленных данных, при увеличении давления прессования коэффициент Зеебека проявляет тенденцию к незначительному уменьшению, а проводимость образцов увеличивается пропорционально увеличению давления, однако даже при наибольшем давлении, реализуемом в данном эксперименте, проводимость образцов Phz-Ag оказывается примерно в 500 раз ниже проводимости чистого серебра ($\sigma = 6,7 \cdot 10^5$ См/см). Плотность образцов возрастает до тех пор, пока давление прессования не превосходит 17,7 МПа. При более высоком давлении ее значение стабилизируется и составляет 2,4 – 2,5 г/см³. Такая величина плотности образца Phz-Ag соответствует теоретически рассчитанной, если принять плотность серебра равной 10,5 г/см³ при содержании 63 % веса, а плотность феназина – 1,2 г/см³ при 37 % веса образца.

Зависимость проводимости от температуры для исследуемых образцов Phz-Ag, формованных при значениях давления 1,9 и 17,7 МПа, представлена на рис. 2, а. Видно, что при повышении температуры их проводимость снижается приблизительно по линейному закону, т. е. $d\sigma/dT = \text{const}$, что позволяет просто рассчитать температурный коэффициент сопротивления (TCR), определяемый как

$$\text{TCR} = (1/\rho_0)d\rho/dT,$$

где ρ_0 – удельное сопротивление исследуемых образцов при $T = 296$ К.

Таблица

Зависимость значений параметров образцов Phz-Ag от давления прессования

Давление, МПа	ρ , г/см ³	σ , См/см	S , мкВ/К
38,0	$2,4 \pm 0,1$	1300 ± 10	$2,1 \pm 0,1$
17,7	$2,5 \pm 0,1$	550 ± 4	$1,9 \pm 0,1$
1,9	$1,9 \pm 0,1$	30 ± 1	$2,8 \pm 0,1$

Обозначения: ρ – плотность, σ – удельная электропроводность, S – коэффициент Зеебека.

Примечание: измерения выполнены при комнатной температуре.

Оказалось, что значения TCR составляют $1,6 \cdot 10^{-3}$ и $2,0 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹ соответственно, для образцов, спрессованных при меньшем и большем давлении. TCR чистого серебра равен $4,3 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹ [13], т. е. TCR Phz-Ag и Ag являются величинами одного порядка, в то время как удельные проводимости этих материалов различаются на 2 – 3 порядка величины.

На рис. 2, *b* представлена температурная зависимость коэффициента Зеебека исследованных образцов. Из представленных данных видно, что при комнатной температуре он является малой положительной величиной, линейно возрастающей с ростом температуры. Установленные нами значения S и линейный характер зависимости $S(T)$ для образцов Phz-Ag соответствуют S и $S(T)$ для образцов чистого серебра [14].

Таким образом, снижение удельной проводимости с ростом температуры, значение TCR для образцов Phz-Ag, близкое к TCR серебра, а также величина коэффициента Зеебека и вид его температурной зависимости дают основание предположить, что в исследуемом соединении Phz-Ag реализуется металлический тип проводимости.

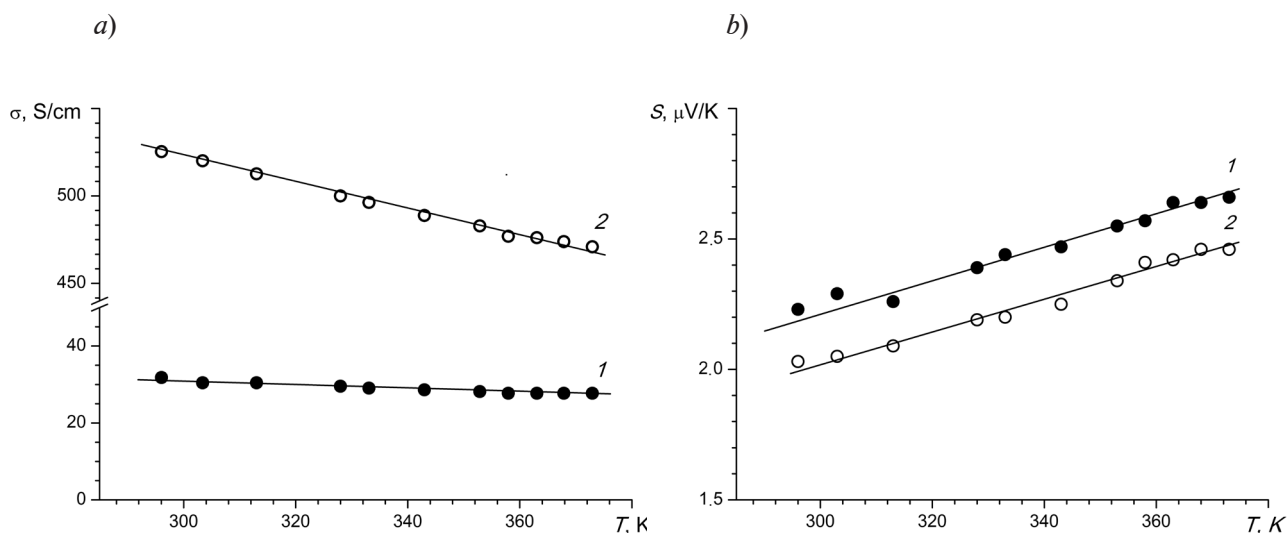


Рис. 2. Температурные зависимости удельной электропроводности (*a*) и коэффициента Зеебека (*b*) образцов Phz-Ag, спрессованных под давлением 1,9 МПа (1) и 17,7 МПа (2)

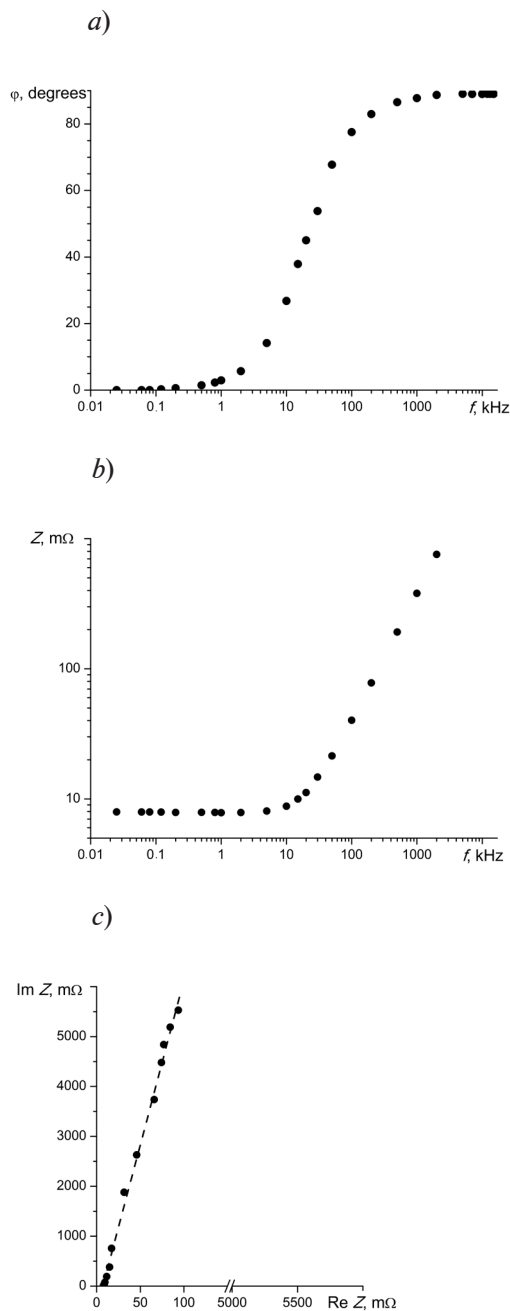


Рис. 3. Частотные зависимости модуля электрического импеданса Z (a) и фазового угла φ (b), а также импедансная диаграмма (c) образца Phz-Ag, спрессованного под давлением 38 МПа (данные при комнатной температуре)

Для уточнения особенностей проводимости был использован метод импедансной спектроскопии, чувствительный к переносу зарядов в гетерогенных системах, включающих фазовые и электродные границы, а также элементы микроструктуры.

На рис. 3 представлены частотные зависимости фазового угла φ (a), модуля электрического импеданса Z (b) и импедансная диаграмма (c) образца Phz-Ag, спрессованного под давлением 38 МПа. Видно, что во всем исследованном диапазоне частот фазовый угол лежит в интервале $0 \leq \varphi \leq 90^\circ$. При значении частоты ниже 1 кГц значение $\varphi \approx 0^\circ$, а модуль электрического импеданса практически не зависит от частоты и равен около 8 мОм, т. е. проводимость образца является омической и составляет примерно 125 См. Частотный интервал от 1 до 100 кГц можно рассматривать как переходную область. В ней наблюдается быстрое и нелинейное возрастание величин φ и Z , причем (как это следует из рис. 3, c) рост значения Z при увеличении частоты обусловлен, в основном, возрастанием мнимой части импеданса $\text{Im}Z$. Наконец, в области высоких частот значение φ стабилизируется вблизи 90° , однако величина Z при увеличении частоты линейно возрастает. Такой характер зависимости $Z(f)$ в высокочастотной области свидетельствует об индуктивном характере проводимости, поскольку $Z = 2\pi fL$ (L — индуктивность образца). Используя это соотношение, получим, что на частотах свыше 100 кГц величина L составит приблизительно 60 нГ. Линейный характер импедансной диаграммы исследуемого образца свидетельствует о том, что его проводимость не связана с какими-либо диффузионными процессами или с влиянием межфазных границ (в рассматриваемой ситуации — это границы микрокристаллитов, контактирующих друг с другом) [15]. Электрическую эквивалентную схему данного образца можно представить как последовательно включенные активное сопротивление и индуктивность.

Рассмотрим возможные причины возникновения металлической проводимости

в исследованных образцах Phz-Ag, а также омического и индуктивного характера их проводимости, соответственно в низко- и высокочастотной областях.

Скорее всего, причиной является образование тонких пленок серебра на поверхностях микрокристаллов. Выше отмечалось, что на поверхностях микрокристаллов Phz-Ag присутствуют конгломераты металлического серебра размерами приблизительно 10 нм. Поэтому наличие более мелких кластеров серебра, не фиксируемых СЭМ, но формирующих проводящие металлические пленки в виде отдельных полос, представляется весьма

вероятным. Отметим, что авторы статьи [16] указывают на возможность образования прослоек серебра и между отдельными феназиновыми лигандами, образующими микрокристаллит. Здесь следует подчеркнуть, что проводящие свойства металлических кластеров сохраняются при уменьшении их размеров вплоть до 1 нм [17]. Известно, что удельная электропроводность металлических пленок, образованных из наноразмерных кластеров, существенно ниже их объемных аналогов. При толщине пленок менее 40 нм она оценивается не более чем в 10^4 См/см и слабо зависит от толщины пленки [18, 19]. В рассматриваемой ситуации можно предположить, что в процессе прессования пластины микрокристаллов Phz-Ag укладываются латеральными плоскостями друг на друга, обеспечивая хорошее перекрывание металлических полос и достаточно высокий уровень проводимости. При увеличении давления прессования число перекрываний возрастает, что приводит к возникновению проводящих нитеобразных микроканалов, насквозь пронизывающих полимерный образец. Такие каналы можно рассматривать как микропровода, соединяющие противоположные стороны таблетки, и именно они определяют проводимость и индуктивность исследуемых образцов.

Заключение

Выполнено экспериментальное исследование влияния температуры на удельную электропроводность и коэффициент Зеебека нового координационного полимера (КП) на основе феназиновых лигандов и серебра, которое показало, что проводимость данного КП носит металлический характер. Величина проводимости зависит от давления, при котором прессуется порошок Phz-Ag, и достигает значения примерно 1300 См/см, что сопоставимо с наибольшей величиной проводимости КП, достигнутой в настоящее время.

Металлический характер проводимости обусловлен выделением атомарного серебра в процессе синтеза КП, осаждением его на поверхности микрокристаллов и образованием на их поверхности металлизированных полос. При прессовании образцов, между отдельными микрокристаллами возникает электрический контакт и в образце КП формируются проводящие каналы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. James S. L. Metal-organic frameworks // Chemical Society Reviews. 2003. Vol. 32. No. 11. Pp. 276–288.
2. Юткин М. П., Дыбцев Д. Н., Федин В. П. Пористые гомохиральные металл-органические координационные полимеры: синтез, строение и функциональные свойства // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 11. С. 1061–1096.
3. Xie L. S., Skorupskii G., Dincă M. Electrically conductive metal-organic frameworks // Chemical Reviews. 2020. Vol. 120. No. 16. Pp. 8536–8580.
4. Wang C., Liu D., Lin W. Metal-organic frameworks as a tunable platform for designing functional molecular materials // Journal of the American Chemical Society. 2013. Vol. 135. No. 36. Pp. 13222–13234.
5. Huang X., Sheng P., Tu Z., et al. A two-dimensional π - d conjugated coordination polymer with extremely high electrical conductivity and ambipolar transport behavior // Nature Communications. 2015. Vol. 6. No. 1. P. 7408.
6. Dou J. H., Sun L., Ge Y., Li W., Hendon C. H., Li J., Dincă M. Signature of metallic behavior in the metal-organic frameworks M_3 (hexaiminobenzene)₂ ($M = Ni, Cu$) // Journal of the American Chemical Society. 2017. Vol. 139. No. 39. Pp. 13608–13611.
7. Kung C. W., Otake K., Buru C. T., Goswami S., Cui Y., Hupp J. T., Farha O. K. Increased electrical conductivity in a mesoporous metal-organic framework featuring metallacarboranes guests // Journal of the American Chemical Society. 2018. Vol. 140. No. 11. Pp. 3871–3875.
8. Wu Z., Adekoya D., Huang X., Kiefel M. J., Xie J., Xu W., Zhang S. Highly conductive two-dimensional metal-organic frameworks for resilient lithium storage with superb rate capability // ACS Nano. 2020. Vol. 14. No. 9. Pp. 12016–12026.
9. Sengupta A., Datta S., Su C., Herng T. S., Ding J., Vittal J. J., Loh K. P. Tunable electrical conductivity and magnetic property of the two dimensional metal organic framework $[Cu(TPyP)Cu_2(O_2CCH_3)_4]$ // ACS Applied Materials and Interfaces. 2016. Vol. 8. No. 25. Pp. 16154–16159.



10. Aubrey M. L., Kapelewski M. T., Melville J. F., Oktawiec J., Presti D., Gagliardi L., Long J. R. Chemiresistive detection of gaseous hydrocarbons and interrogation of charge transport in Cu[Ni(2,3-Pyrazinedithiolate)₂] by gas adsorption // *Journal of the American Chemical Society*. 2019. Vol. 141. No. 12. Pp. 5005–5013.
11. Sapurina I. Y., Shishov M. A., Bursian A. E., Kompan M. E., Malyshkin V. G., Pizurova N. Coordination polymer based on phenazine ligands and silver with two-dimensional organization and high conductivity // *Biointerface Research in Applied Chemistry*. 2023. Vol. 13. No. 6. Pp. 6577–6592.
12. Seth K., Roy S. R., Chakraborti A. K. Synchronous double C–N bond formation via C–H activation for a novel synthetic route to phenazine // *Chemical Communications*. 2016. Vol. 52. No. 5. Pp. 922–925.
13. Григорьев И. С., Мейлихов Е. З. Физические величины. Справочник М.: Энергоатомиздат. 1991. 1232 с.
14. Курельчук У. Н., Васильев О. С., Борисюк П. В. Первопринципный расчет термоэлектрических коэффициентов для нанокластерных решеток благородных металлов // *Ядерная физика и инжиниринг*. 2018. Т. 9. № 1. С. 99–102.
15. Macdonald R. J., Johnson W. B. Fundamental of impedance spectroscopy // Barsukov E., Macdonald R. J. (Eds.) *Impedance spectroscopy: Theory, experiment and applications*. 2nd Edition, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
16. Itaya T., Ichihara M., Sugibayashi M., Tai L. H., Ohta K. Very unique liquid crystalline phase structures having two-dimensional silver sheet for the adducts of phenazine and silver alkylsulfonates // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2009. Vol. 503. No. 1. Pp. 69–80.
17. Борман В. Д., Борисюк П. В., Васильев О. С., Пушкин М. А., Тронин В. Н., Тронин И. В., Троян В. И., Скородумова Н. В., Йоханссон Б. Наблюдение локализации электронов в шероховатых нанокластерах золота на поверхности графита // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2007. Т. 86. № 6. С. 450–455.
18. Антоненц И. В., Котов Л. Н., Некипелов С. В., Голубев Е. А. Особенности наноструктуры и удельной проводимости тонких пленок различных металлов // *Журнал технической физики*. 2004. Т. 74. № 3. С. 24–27.
19. Bennett H. E., Peck R. L., Burge D. K., Bennett J. M. Formation and growth of tarnish on evaporated silver films // *Journal of Applied Physics*. 1969. Vol. 40. No. 8. Pp. 3351–3360.

REFERENCES

1. James S. L., Metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* 32 (11) (2003) 276–288.
2. Yutkin M. P., Dybtsev D. N., Fedin V. P., Homochiral porous metal-organic coordination polymers: synthesis, structure and functional properties, *Rus. Chem. Rev.* 80 (11) (2011) 1009–1034.
3. Xie L. S., Skorupskii G., Dincă M., Electrically conductive metal-organic frameworks, *Chem. Rev.* 120 (16) (2020) 8536–8580.
4. Wang C., Liu D., Lin W., Metal-organic frameworks as a tunable platform for designing functional molecular materials, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (36) (2013) 13222–13234.
5. Huang X., Sheng P., Tu Z., et al., A two-dimensional π - d conjugated coordination polymer with extremely high electrical conductivity and ambipolar transport behavior, *Nat. Commun.* 6 (1) (2015) 7408.
6. Dou J. H., Sun L., Ge Y., et al., Signature of metallic behavior in the metal-organic frameworks M₃(hexaiminobenzene)₂ (M = Ni, Cu), *J. Am. Chem. Soc.* 139 (39) (2017) 13608–13611.
7. Kung C. W., Otake K., Buru C. T., et al., Increased electrical conductivity in a mesoporous metal-organic framework featuring metallacarboranes guests, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (11) (2018) 3871–3875.
8. Wu Z., Adekoya D., Huang X., et al., Highly conductive two-dimensional metal-organic frameworks for resilient lithium storage with superb rate capability, *ACS Nano*. 14 (9) (2020) 12016–12026.
9. Sengupta A., Datta S., Su C., et al., Tunable electrical conductivity and magnetic property of the two dimensional metal organic framework [Cu(TPyP)Cu₂(O₂CCH₃)₄], *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (25) (2016) 16154–16159.
10. Aubrey M. L., Kapelewski M. T., Melville J. F., et al., Chemiresistive detection of gaseous hydrocarbons and interrogation of charge transport in Cu[Ni(2,3-Pyrazinedithiolate)₂] by gas

adsorption, J. Am. Chem. Soc. 141 (12) (2019) 5005–5013.

11. Sapurina I. Y., Shishov M. A., Bursian A. E., et al., Coordination polymer based on phenazine ligands and silver with two-dimensional organization and high conductivity, Biointerface Res. Appl. Chem. 13 (6) (2023) 6577–6592.

12. Seth K., Roy S. R., Chakraborti A. K., Synchronous double C–N bond formation via C–H activation for a novel synthetic route to phenazine, Chem. Commun. 52 (5) (2016) 922–925.

13. Grigoriev I. S., Meilikhov E. Z., Handbook of physical quantities, 1st edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1997.

14. Kurelchuk U. N., Vasiliev O. S., Borisjuk P. V., *Ab initio* calculation of the thermoelectric coefficients for nanocluster lattices of noble metals, Nucl. Phys. Eng. 9 (1) (2018) 99–102 (in Russian).

15. Macdonald R. J., Johnson W. B., Fundamental of impedance spectroscopy, In book: Barsukov E., Macdonald R. J. (Eds.) Impedance spectroscopy: Theory, experiment and applications. 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, USA, 2005.

16. Itaya T., Ichihara M., Sugibayashi M., et al., Very unique liquid crystalline phase structures having two-dimensional silver sheet for the adducts of phenazine and silver alkylsulfonates, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 503 (1) (2009) 69–80.

17. Borman V. D., Borisjuk P. V., Vasiliev O. S., et al., Observation of electron localization in rough gold nanoclusters on the graphite surface, JETP Lett., 86 (6) (2007) 393–397.

18. Antonets I. V., Kotov L. N., Nekipelov S. V., Golubev Y. A., Nanostructure and conductivity of thin metal films, Tech. Phys. 49 (3) (2004) 306–309.

19. Bennett H. E., Peck R. L., Burge D. K., Bennett J. M., Formation and growth of tarnish on evaporated silver films, J. Appl. Phys. 40 (8) (1969) 3351–3360.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ТРЕТЬЯКОВ Артём Александрович — аспирант Высшей школы электроники и микросистемной техники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
tretartem@gmail.com
ORCID: 0000-0001-9050-4453

КАПРАЛОВА Виктория Маратовна — кандидат физико-математических наук, доцент Высшей школы электроники и микросистемной техники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
kapralova2006@yandex.ru
ORCID: 0000-0001-9050-4453

САПУРИНА Ирина Юрьевна — доктор химических наук, старший научный сотрудник Института высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия.

199004, Россия, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В. О., 31
sapurina@mail.ru
ORCID: 0000-0001-9050-4453

СУДАРЬ Николай Тобисович — доктор физико-математических наук, профессор Высшей школы электроники и микросистемной техники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
sudar53@mail.ru
ORCID: 0000-0001-9050-4453



ШИШОВ Михаил Александрович — кандидат технических наук, старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории «Полимерные материалы для тканевой инженерии и трансплантологии» Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

shv_misha@mail.ru

ORCID: 0000-0001-5100-2565

THE AUTHORS

TRETYAKOV Artem A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

tretartem@gmail.com

ORCID: 0000-0001-9050-4453

KAPRALOVA Viktoria M.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

kapralova2006@yandex.ru

ORCID: 0000-0001-9050-4453

SAPURINA Irina Yu.

Institute of Macromolecular Compounds of RAS

31 Bolshoy Ave. V.O., St. Petersburg, 199004, Russia

sapurina@mail.ru

ORCID: 0000-0001-9050-4453

SUDAR Nicolay T.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

sudar53@mail.ru

ORCID: 0000-0001-9050-4453

SHISHOV Mikhail A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

shv_misha@mail.ru

ORCID: 0000-0001-5100-2565

Статья поступила в редакцию 16.01.2023. Одобрена после рецензирования 06.02.2023. Принята 09.02.2023.

Received 16.01.2023. Approved after reviewing 06.02.2023. Accepted 09.02.2023.

Original article

UDC 621.52

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16207>

FORMATION OF Mn_4Si_7 FILMS BY MAGNETRON SPUTTERING AND A WIDE RANGE OF THEIR THERMOELECTRIC PROPERTIES

I. R. Bekpulatov ¹ ✉, V. V. Loboda ², M. T. Normuradov ³

B. D. Donaev ⁴, I. Kh. Turapov ¹

¹ Tashkent State Technical University, Tashkent, Uzbekistan;

² Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia;

³ Karshi State University, Karshi, Uzbekistan;

⁴ Karshi Engineering-Economics Institute, Karshi, Uzbekistan

✉ bekpulatov85@rambler.ru

Abstract. In the paper, films of higher manganese silicide Mn_4Si_7 have been made and a lot of their properties have been investigated. The composition and structure of the films formed by ion-plasma magnetron sputtering were examined by scanning electron microscopy and X-ray analysis. The temperature dependences of film resistivity (by the four-probe method), of their Seebeck coefficient (by the two-probe method), as well as their Hall constant and optical reflectivity spectra (at room temperature). Their thermoelectric figure of merit, the energy-gap width (0.66 eV), charged-particle density and mobility, etc., were calculated. The properties of the films in the amorphous and polycrystalline phases were compared. The thermopower of the Mn_4Si_7 film was established to increase by about 6 times during the transition from the amorphous phase to the polycrystalline one. The results obtained indicate that it is possible to use this film in heat wave detectors.

Keywords: magnetron sputtering, cleaning of silicon wafer, resistivity, silicon, thermoelectric properties

Funding: The studies are being done within the Fundamental Scientific Project No. F-OT-2021-422 of The Republic of Uzbekistan and The Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation. The research is funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the program “The World-Class Research Centre: Advanced Digital Technologies” (Contract No. 075-15-2022-311 dated April 20, 2022).

For citation: Bekpulatov I. R., Loboda V. V., Normuradov M. T., Donaev B. D., Turapov I. Kh., Formation of Mn_4Si_7 films by magnetron sputtering and a wide range of their thermoelectric properties, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 16 (2) (2023) 78–88. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16207>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Научная статья

УДК 621.52

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16207>

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК Mn_4Si_7 МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ И ШИРОКИЙ СПЕКТР ИХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

И. Р. Бекпулатов ¹ ✉, В. В. Лобода ², М. Т. Нормурадов ³

Б. Д. Донаев ⁴, И. Х. Турапов ¹



¹ Ташкентский государственный технический университет, г. Ташкент, Узбекистан;

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия;

³ Каршинский государственный университет, г. Карши, Узбекистан;

⁴ Каршинский инженерно-экономический институт, г. Карши, Узбекистан

✉ bekpulatov85@rambler.ru

Аннотация. В работе были изготовлены пленки высшего силицида марганца Mn_4Si_7 и изучен широкий спектр их свойств. Состав и структура пленок, полученных методом ионно-плазменного магнетронного распыления, исследовались методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Были измерены температурные зависимости удельного сопротивления пленок (четырёхзондовый метод), их коэффициента Зеебека (двухзондовый метод), а также постоянная Холла и спектры оптического отражения (при комнатной температуре). Рассчитаны термоэлектрическая добротность, ширина запрещенной зоны (0,66 эВ), концентрация и подвижность заряженных частиц и др. параметры. Проведено сравнение свойств пленок, находящихся в аморфной и поликристаллической фазах. Установлено, что термоэдс пленки при переходе из аморфного состояния в поликристаллическое увеличивается примерно в 6 раз. Полученные результаты доказывают, что пленку можно применять в детекторах тепловолнового излучения.

Ключевые слова: магнетронное распыление, высший силицид марганца, удельное сопротивление, коэффициент Зеебека, термоэлектрические свойства

Финансирование: Работа осуществляется в рамках Фундаментального научного проекта № Ф-ОТ-2021-422 Республики Узбекистан и Министерства науки и образования Российской Федерации. Исследование финансируется Министерством науки и образования Российской Федерации в рамках программы «Исследовательский класс мирового уровня: передовые цифровые технологии» (контракт № 075-15-2022-311 от 20 апреля 2022 года).

Для цитирования: Бекпулатов И. Р., Лобода В. В., Нормурадов М. Т., Донаев Б. Д., Турапов И. Х. Получение пленок Mn_4Si_7 с методом магнетронного распыления и широкий спектр их термоэлектрических свойств // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2023. Т. 16. № 2. С. 78–88. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16207>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Introduction

Many research centers around the world are currently conducting studies on the creation of environmentally friendly and low-cost energy sources. In this regard, great results have been achieved in the conversion of wind, light and heat energy into electrical one, which has led to an increase in the efficiency of the generated photovoltaic and thermoelectric elements [1 – 8]. In addition, scientific research on the creation of new types of photo- and thermoelectric films has been constantly developing [9 – 14]. Among these materials, the most promising one is a film based on a higher manganese silicide (HMS), whose thermoelectric figure of merit can reach 0.4 in the temperature range of 20 – 700 °C [15 – 21]. A Mn_4Si_7 thin film can be used for fabrication high-quality thermal elements and show the possibility of creating nanostructures with high thermal properties based on fundamental research on various physical properties, quantum effects, and size factors. Sensitivity cells based on HMS structures are also promising when using highly sensitive receivers of electromagnetic waves in visible and IR fields.

The goal of the present paper is to form the Mn_4Si_7 film by the ion-plasma magnetron sputtering method and to study its thermoelectric properties.

Material and methods

Magnetron sputtering synthesis of HMS films is carried out using SiO_2/Si substrate. Before the formation of the HMS film, the SiO_2/Si substrate was cleaned in two stages:

1. The cleaning of the silicon wafers surface SiO_2/Si ($d = 60$ mm) was carried out using an ammonia-peroxide mixture at a temperature of $60 - 70$ °C, washing in deionized water, drying in a centrifuge;

2. The vacuum treatment (cleaning) of the silicon wafer surface was carried out using an argon plasma flow on EPOS-PVD-DESK-PRO magnetron sputtering machine. The plasma flow was created by a source of ions with a cold cathode at a voltage of $2 - 3$ kV and a current of up to 100 mA during $3 - 5$ min. A group of plates ($2 - 4$ pieces) was located on a rotating tool during the treatment.

HMS films were formed using an EPOS-PVD-DESK-PRO magnetron sputtering machine at a pressure of 10^{-4} Pa and room temperature. The purity of Mn_4Si_7 target was 99,5 %. The diameter and the thickness of the target were 76 mm and 6 mm, respectively [22, 23].

The composition and structure of the target were studied by Quanta 200 3D scanning electron microscope (SEM) from the Dutch Company FEI before placing the target into the magnetron machine (Fig. 1).

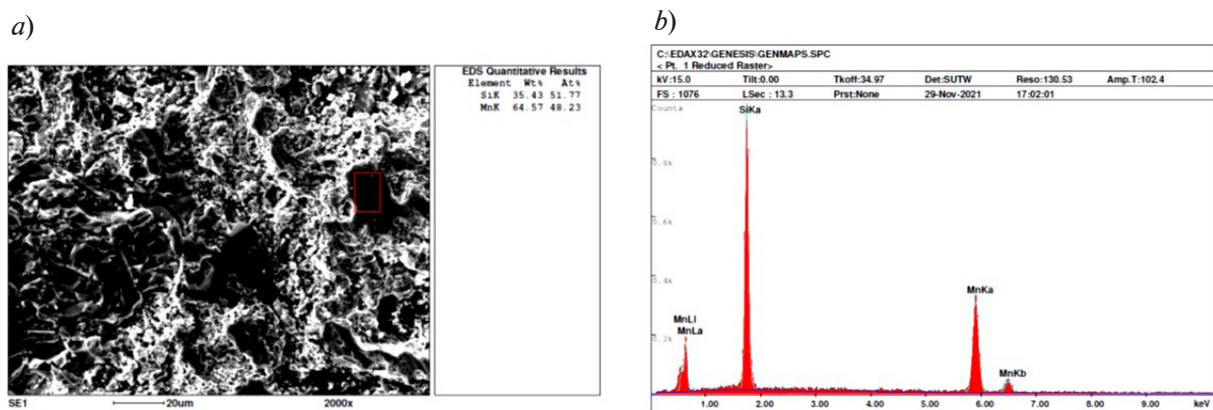


Fig. 1. The results of studying the Mn_4Si_7 target with a scanning electron microscope (SEM): the surface image (a) and energy dispersive X-ray spectrum (b)

The thermoelectric properties (the resistivity and the Seebeck coefficient) of the manufactured Mn_4Si_7 film were determined by placing it in a vacuum of 10 Pa, using the four-probe method and two-probe one, respectively [24].

It is known that the thermoelectric figure of merit ZT of thermoelectric materials is a dimensionless quantity determining by the following formula:

$$ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa, \quad (1)$$

where α , $\mu\text{V/K}$, is the Seebeck coefficient; σ , S/cm , is the electrical conductivity; κ , $\text{W/(m}\cdot\text{K)}$, is the thermal conductivity; T , K, is the temperature [25 – 27].

Results and discussion

The Mn_4Si_7 film formed by magnetron sputtering is in an amorphous phase before thermal annealing; this was identified by electron microscope. Fig. 2 presents the SEM-images of the Mn_4Si_7 film before and after annealing. Silicon and manganese atoms deposited on silicon oxide almost completely cover the substrate. The annealing of the Mn_4Si_7 film was carried out at 620 K for 1 h. at a pressure of 10^{-3} Pa using an equipment. The annealed film was cooled in vacuum to room temperature.

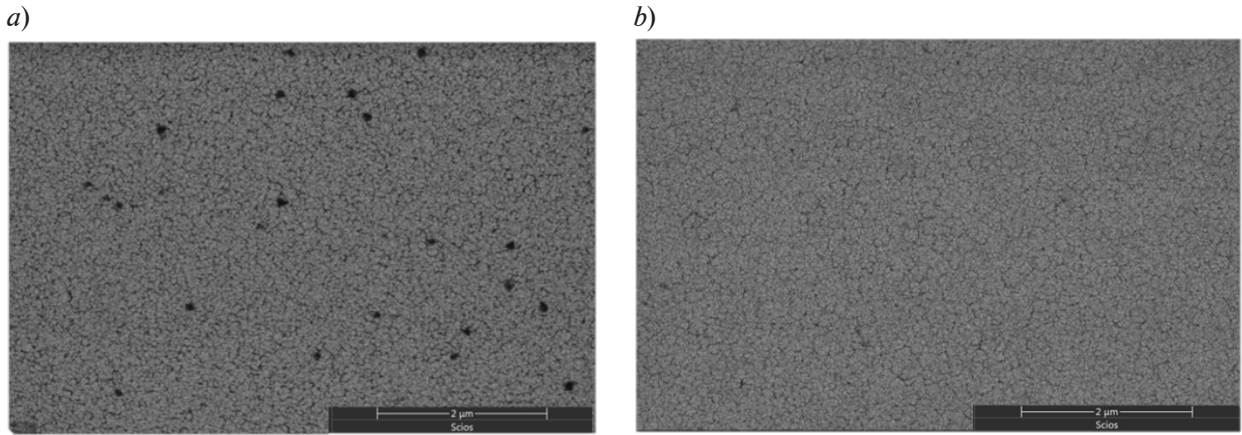


Fig. 2. SEM-images of the Mn_4Si_7 film surface before (a) and after (b) annealing at 620 K and 10^{-3} Pa

The resistivity of the formed Mn_4Si_7 film was $2 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ at room temperature; when heated to a temperature of 750 K, its resistivity rose to $5 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ (see Fig. 3, a). The electrical conductivity of this film was $5.0 \cdot 10^4 \text{ S/cm}$ at room temperature. As evident from Fig. 3, b, its electrical conductivity dropped to $1.2 \cdot 10^4 \text{ S/cm}$ when heated to 750 K.

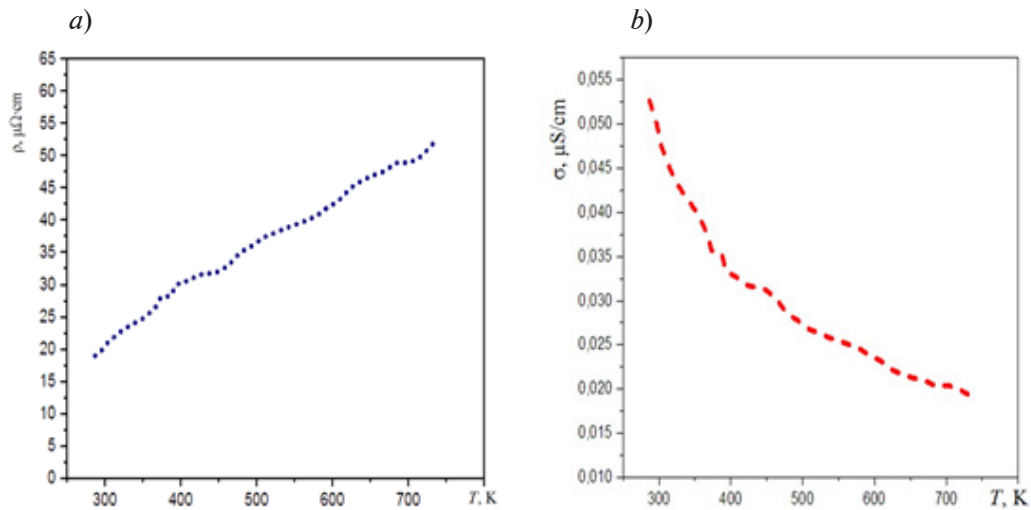


Fig. 3. Temperature dependences of the resistivity (a) and electrical conductivity (b) for the Mn_4Si_7 film in amorphous phase

The graphs of the resistivity and electrical conductivity versus temperature for the Mn_4Si_7 annealed film are presented in Fig. 4. It was $7.86 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ at room temperature, and when heated to 700 K, its resistivity dropped to $3.90 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ (see Fig. 4, a). The electrical conductivity of this film was $1.2 \cdot 10^5 \text{ S/cm}$ at room temperature. When heated to 700 K, it rose to $2.7 \cdot 10^5 \text{ S/cm}$ (see Fig. 4, b).

As can be seen from these graphs, a decrease in resistivity with increasing temperature (see Fig. 4, a) and an increase in electrical conductivity (see Fig. 4, b) confirm that the film has a polycrystalline structure.

Fig. 5 presents temperature dependences of the Seebeck coefficient for the Mn_4Si_7 film in amorphous and polycrystalline phases. As evident from these graphs, the Seebeck coefficient in the case of the polycrystalline phase turned out to be approximately 6 times higher than that in the case of the amorphous one.

The thermoelectric figure of merit of the Mn_4Si_7 film was calculated by Eq. (1). Thermal conductivity value of the Mn_4Si_7 film was taken from Ref. [28].

The purification process concurrently enhances the σ and S values, and decreases the κ value for the Mn_4Si_7 samples, leading to an extraordinarily high thermoelectric figure of merit ZT . The

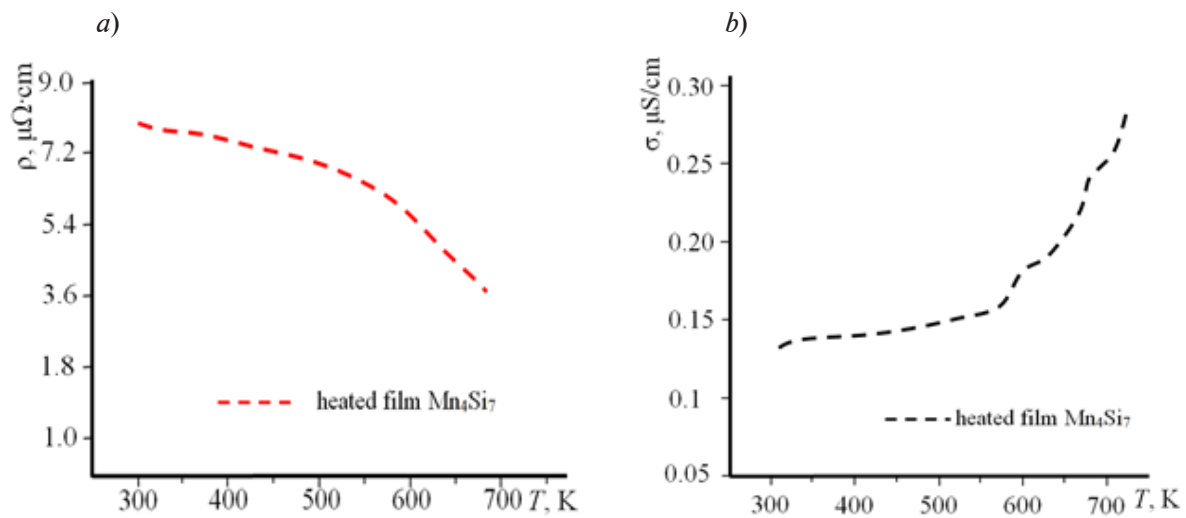


Fig. 4. Temperature dependences of the resistivity (a) and electrical conductivity (b) of the Mn_4Si_7 annealed film in polycrystalline phase

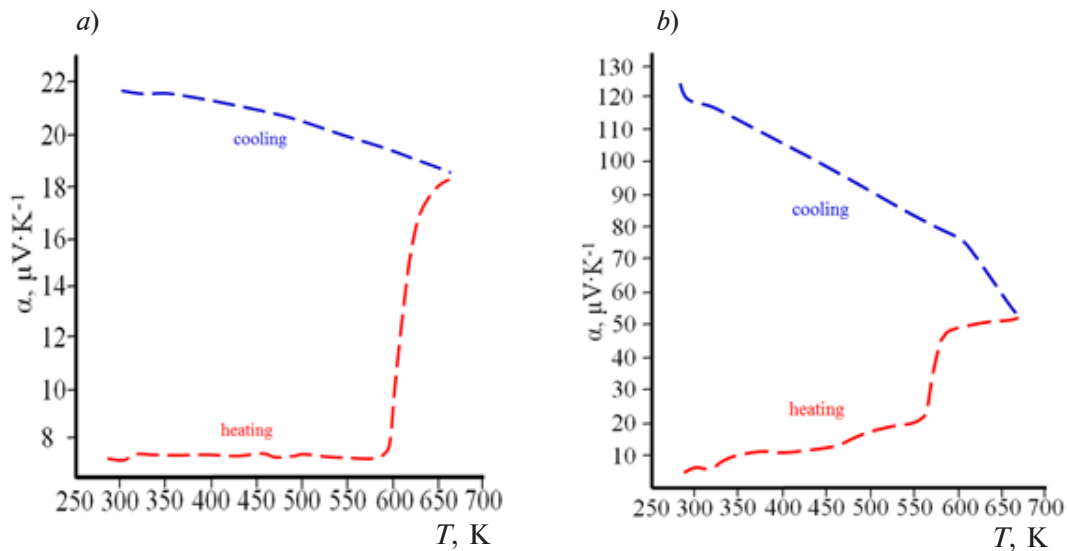


Fig. 5. Temperature dependences of the Seebeck coefficient for the Mn_4Si_7 film in amorphous (a) and polycrystalline (b) phases

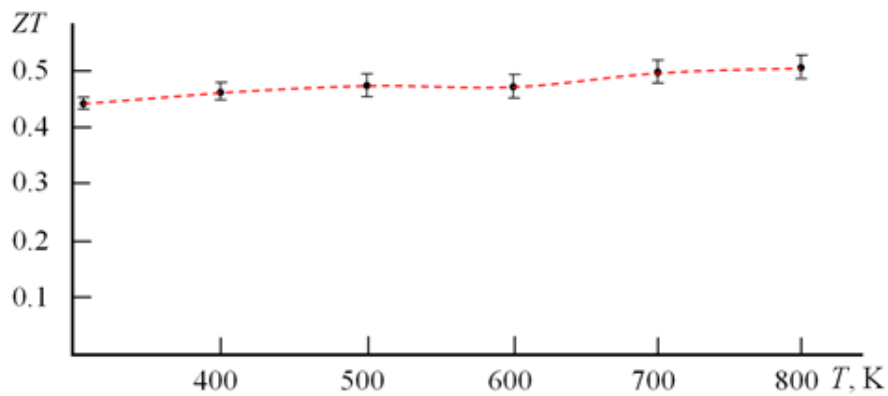


Fig. 6. Temperature dependence of ZT for the Mn_4Si_7 film in polycrystalline phase



corresponding curve for the Mn_4Si_7 film exhibits the maximum ZT ($(ZT)_{\max}$), namely, about 0.5 at 800 K, and this is the highest value currently known and reported for thermoelectric systems (Fig. 6).

As a result of the experiments conducted with the HMS film, it was found that the thermoelectric properties of the film are better in the crystalline phase than in the amorphous one. This is due to the fact that the bond between manganese and silicon atoms is very weak and there are surface defects on the areas that are not completely covered of material. Surface defects of the film are disappeared as a result of structural relaxation and forming new bonds between the manganese and silicon atoms during the annealing, and the total structure acquires semiconductor properties.

Optical properties of the $\text{Mn}_4\text{Si}_7/\text{SiO}_2$ film were measured using an HR-4000 high-precision spectrometer according to the law of light reflection (Fig. 7). The graphs showed that the Mn_4Si_7 film had a high sensitivity in the visible and IR regions for the corresponding wavelengths. In addition, it is possible to determine the band gap of the Mn_4Si_7 silicide film from these data, using the Kubelka – Munk equation. The band gap of the film is 0.66 eV. Here α is the absorption coefficient, $h\nu$ (eV) is the photon energy, R (%) is the reflection coefficient, λ (nm) is the light wavelength [29, 30].

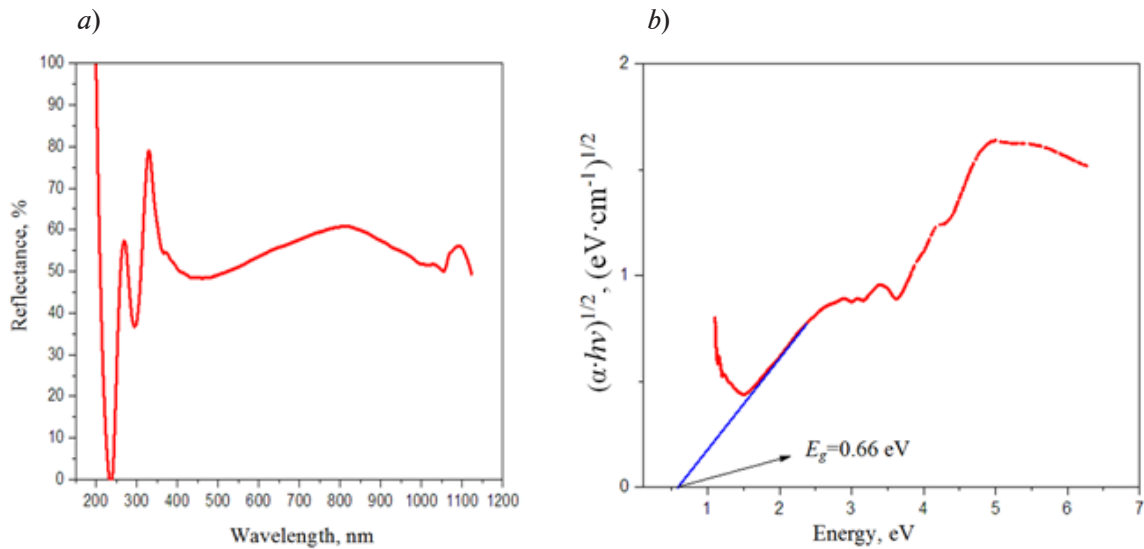


Fig. 7. The Mn_4Si_7 film: the graphs of the light reflection coefficient versus the light wavelength (a) and of the absorbed photon energy versus the incident photon one (b)

The probability of absorbing a photon depends on the likelihood of having a photon and an electron interact in such a way as to move from one energy band to another. For photons which have an energy very close to that of the band gap, the absorption is relatively low since only those electrons directly at the valence band edge can interact with the photon to cause absorption. As the photon energy increases, not just the electrons already having energy close to that of the band gap can interact with the photon. Therefore, a larger number of electrons can interact with the photon and result in the photon being absorbed.

The absorption coefficient α is related to the extinction coefficient k by the following formula:

$$\alpha = 4\pi k/\lambda, \quad (2)$$

Electrophysical properties of the $\text{Mn}_4\text{Si}_7/\text{SiO}_2$ film were measured on HMS-3000 Hall Measurement System. Obtained electrophysical parameters of the Mn_4Si_7 thin film are listed in Table.

Table

The obtained results on electrophysical properties of the Mn_4Si_7 film

Parameter	Unit	Value
Volumetric concentration of charged particles	cm^{-3}	$4.5 \cdot 10^{21}$
Mobility of charged particles	$\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$	1.65
Surface resistance	Ω	313
Resistivity	$\Omega \cdot \text{cm}$	$7.83 \cdot 10^{-4}$
Hall coefficient	cm^3/C	$1.28 \cdot 10^{-3}$
Magnetoresistance	Ω	$1.73 \cdot 10^{-1}$
Surface concentration of charged particles	cm^{-2}	$1.2 \cdot 10^{17}$
Electrical conductivity	S/cm	$1.28 \cdot 10^3$

Summary

The paper has been studied a formation of Mn_4Si_7 (higher manganese silicide) films and their electrophysical properties. It was established that the thermoelectric power (the Seebeck coefficient) of the film increased during the transition from the amorphous phase to the nanocrystalline one. This effect is associated with the selective scattering of charge carriers at the boundaries of nanoclusters. The Seebeck coefficient of the film in the polycrystalline phase turned out to be approximately 6 times higher than that in the amorphous phase. The thermoelectric efficiency of Mn_4Si_7 film exhibited the maximum value ZT_{max} of approximately 0.5 at 800 K.

Moreover, it was revealed that Mn_4Si_7 films grown on a SiO_2/Si substrate had the highest conversion coefficient, and this is explained by the low thermal conductivity $\kappa = 149 \text{ W/mK}$ of SiO_2/Si . The films of Mn_4Si_7 on SiO_2/Si exhibited the high response speed, high sensitivity.

The results obtained indicate that the Mn_4Si_7 films can be recommended for use in thermal wave radiation detectors in the visible and infrared electromagnetic ranges.

REFERENCES

1. Deng T., Xu Zh., Yamashita Y., et al., Modeling the effects of defect parameters on the performance of a $p\text{-BaSi}_2/n\text{-Si}$ heterojunction solar cell, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 205 (February) (2020) 110244.
2. Todorov T. K., Bishop D. M., Lee Y. S., Materials perspectives for next-generation low-cost tandem solar cells, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 180 (15 June) (2018) 350–357.
3. Matsui T., Sai H., Saito K., Kondo M., High-efficiency thin-film silicon solar cells with improved light-soaking stability, Prog. Photovolt. 21 (6) (2013) 1363–1369.
4. Müller J., Rech B., Springer J., Vanecek M., TCO and light trapping in silicon thin film solar cells, Sol. Energy. 77 (6) (2004) 917–930.
5. Chopra K. L., Paulson P. D., Dutta V., Thin-film solar cells: an overview, Prog. Photovolt. 12 (2–3) (2004) 69–92.
6. Shah A. V., Schade H., Vanecek M., et al., Thin-film silicon solar cell technology, Prog. Photovolt. 12 (2–3) (2004) 113–142.
7. Nakamura T., Suemasu T., Takakura K., et al., Investigation of the energy band structure of orthorhombic BaSi_2 by optical and electrical measurements and theoretical calculations, Appl. Phys. Lett. 81 (6) (2002) 1032–1034.
8. Kishino S., Imai T., Iida T., et al., Electronic and optical properties of bulk crystals of semiconducting orthorhombic BaSi_2 prepared by the vertical Bridgman method, J. Alloys Compd. 428 (1–2) (2007) 22–27.



9. **Donaev S. B., Tashatov A. K., Umirzakov B. E.,** Effect of Ar⁺-ion bombardment on the composition and structure of the surface of CoSi₂ / Si(111) nanofilms, *J. Surf. Investig.* 9 (2) (2015) 406–409.
10. **Lu Z., Zhou H., Ye C., et al.,** Fabrication of iron pyrite thin films and photovoltaic devices by sulfurization in electrodeposition method, *Nanomaterials.* 11 (11) (2021) 2844.
11. **Donaev S. B., Umirzakov B. E., Mustafaeva N. M.,** Emissivity of laser-activated Pd-Ba alloy, *Tech. Phys.* 64 (10) (2019) 1541–1543.
12. **Isakhanov Z. A., Umirzakov Y. E., Ruzibaeva M. K., Donaev S. B.,** Effect of the O²⁺-ion bombardment on the TiN composition and structure, *Tech. Phys.* 60 (2) (2015) 313–315.
13. **Donaev S. B., Djurabekova F., Tashmukhamedova D. A., Umirzakov B. E.,** Formation of nanodimensional structures on surfaces of GaAs and Si by means of ion implantation, *Phys. Status Solidi C.* 12 (1–2) (2015) 89–93.
14. **Normuradov M. T., Rysbaev A. S., Bekpulatov I. R., et al.,** Formation and electronic structure of barium-monosilicide and barium-disilicide films, *J. Surf. Investig.* 15 (Suppl. 1) (2021) S211–S215.
15. **Saleemi M., Famengo A., Fiameni S., Toprak M.,** Thermoelectric performance of higher manganese silicide nanocomposites, *J. Alloys Compd.* 619. (15 January) (2015) 31–37.
16. **Joo S., Lee H., Jang J.,** Thermoelectric properties of higher manganese silicide films deposited by radio frequency magnetron co-sputtering, *J. Alloys Compd.* 747 (30 May) (2018) 603–610.
17. **Rysbaev A. S., Khuzhaniyazov Z. B., Rakhimov A. M., Bekpulatov I. R.,** Formation of nanosize silicides films on the Si (111) and Si (100) surfaces by low-energy ion implantation, *Techn. Phys.* 59 (10) (2014) 1526–1530.
18. **Bekpulatov I. R., Imanova G. T., Kamilov T. S., et al.,** Formation of *n*-type CoSi monosilicide film which can be used in instrumentation, *Int. J. Mod. Phys. B.* 36 (32) (2022) 2350164.
19. **Orehov A. S., Kamilov T. S., Ibragimova B. V., Ivakin G. I., Klechkovskaya V. V.,** Structure of thermoelectric films of higher manganese silicide on silicon according to electron microscopy data, *Semiconductors.* 51 (6) (2017) 706–709.
20. **Kamilov T. S., Rysbaev A. S., Klechkovskaya V. V., et al.,** Influence of structural defects in silicon on formation of photosensitive heterostructures Mn₄Si₇-Si-Mn₄Si₇ and Mn₄Si₇-Si-M, *Eurasian J. Phys. Funct. Mater.* 2 (4) (2018) 360–366.
21. **Kamilov T. S., Rysbaev A. S., Klechkovskaya V. V., et al.,** The influence of structural defects in silicon on the formation of photosensitive Mn₄Si₇-Si(Mn)-Mn₄Si₇ and Mn₄Si₇-Si(Mn)-M heterostructures, *Appl. Sol. Energy.* 55 (6) (2019) 380–384.
22. **Liu H., She G., Huang X., et al.,** Synthesis and magnetic properties of Mn₄Si₇ and Si-Mn₄Si₇ axial heterostructure nanowire arrays, *J. Phys. Chem. C.* 117 (5) (2013) 2377–2381.
23. **Zolotarev V. M., Nikonorov N. V., Ignatiev A. I.,** Sovremennyye metody issledovaniya opticheskikh materialov. Chast II. Metody issledovaniya poverkhnosti opticheskikh materialov i tonkikh plenok [Modern methods of studying optical materials. Part II. Methods of studying the surface of optical materials and thin films], NIU ITMO, St. Petersburg, 2013 (in Russian).
24. **Mavrokefalos A., Pettes M. T., Zhou F., Shi L.,** Four-probe measurements of the in-plane thermoelectric properties of nanofilms, *Rev. Sci. Instrum.* 78 (3) (2007) 034901.
25. **Pitarch B. B., Gonjal J. P., Powell A., et al.,** Thermal conductivity, electrical resistivity, and dimensionless figure of merit (ZT) determination of thermoelectric materials by impedance spectroscopy up to 250 °C, *J. Appl. Phys.* 124 (2) (2018) 025105.
26. **Stevens K. R., Kanatzidis M. G., Johnsen S., Girard S. N.,** Investigation of the thermoelectric properties of metal chalcogenides with SnSe, *Nanoscape.* 7 (1) (2010) 52–57.
27. **Yin Y., Tiwari A.,** Understanding the effect of thickness on the thermoelectric properties of Ca₃Co₄O₉ thin films, *Sci. Rep.* 11 (2021) 6324.
28. **Choia S., Kuboa K., Uchiyamaa N., Takeuchi T.,** Thermoelectric properties of higher manganese silicide consolidated by flash spark plasma sintering technique, *J. Alloys Compds.* 921 (15 November) (2022) 166104.
29. **Riungu G. G., Mugo S. W., Ngaruiya J. M., et al.,** Optical band energy, Urbach energy and associated band tails of nano crystalline TiO₂ films at different annealing rates, *Am. J. Nanosci.* 7 (1) (2021) 28–34.
30. **Salah K. H.,** The determination of optical band and optical constants of MnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis, *Berk. Fis. Indones.* 5 (1) (2013) 1–6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Deng T., Xu Zh., Yamashita Y., Sato T., Toko K., Suemasu T. Modeling the effects of defect parameters on the performance of a p -BaSi₂/ n -Si heterojunction solar cell // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2020. Vol. 205. February. P. 110244.
2. Todorov T. K., Bishop D. M., Lee Y. S. Materials perspectives for next-generation low-cost tandem solar cells // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2018. Vol. 180. 15 June. Pp. 350–357.
3. Matsui T., Sai H., Saito K., Kondo M. High-efficiency thin-film silicon solar cells with improved light-soaking stability // Progress in Photovoltaics. 2013. Vol. 21. No. 6. Pp. 1363–1369.
4. Müller J., Rech B., Springer J., Vanecek M. TCO and light trapping in silicon thin film solar cells // Solar Energy. 2004. Vol. 77. No. 6. Pp. 917–930.
5. Chopra K. L., Paulson P. D., Dutta V. Thin-film solar cells: an overview // Progress in Photovoltaics. 2004. Vol. 12. No. 2–3. Pp. 69–92.
6. Shah A. V., Schade H., Vanecek M., Meier J., Sauvain E. V., Wyrsh N., Kroll U., Droz C., Bailat J. Thin-film silicon solar cell technology // Progress in Photovoltaics. 2004. Vol. 12. No. 2–3. Pp. 113–142.
7. Nakamura T., Suemasu T., Takakura K., Hasegawa F., Wakahara A., Imai M. Investigation of the energy band structure of orthorhombic BaSi₂ by optical and electrical measurements and theoretical calculations // Applied Physics Letters. 2002. Vol. 81. No. 6. Pp. 1032–1034.
8. Kishino S., Imai T., Iida T., Nakaishi Y., Shinada M., Takanashi Y., Hamada N. Electronic and optical properties of bulk crystals of semiconducting orthorhombic BaSi₂ prepared by the vertical Bridgman method // Journal of Alloys and Compounds. 2007. Vol. 428. No. 1–2. Pp. 22–27.
9. Донаев С. Б., Ташатов А. К., Умирзаков Б. Е. Влияние бомбардировки ионами Ag⁺ на состав и структуру поверхности нанопленок CoSi₂ / Si(111) // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015. № 4. С. 95–98.
10. Lu Z., Zhou H., Ye C., Chen S., Ning J., Halim M. A., Donaev S. B., Wang S. Fabrication of iron pyrite thin films and photovoltaic devices by sulfurization in electrodeposition method // Nanomaterials. 2021. Vol. 11. No. 11. P. 2844.
11. Донаев С. Б., Умирзаков Б. Е., Мустафаева Н. М. Эмиссионные свойства сплава Pd-Ba, активированного лазерным облучением // Журнал технической физики. 2015. Т. 89. № 10. С. 1589–1591.
12. Исаханов З. А., Умирзаков Ю. Е., Рузбаева М. К., Донаев С. Б. Влияние бомбардировки ионов O²⁺ на состав и структуру TiN // Журнал технической физики. 2015. Т. 85. № 2. С. 156–158.
13. Donaev S. B., Djurabekova F., Tashmukhamedova D. A., Umirzakov B. E. Formation of nanodimensional structures on surfaces of GaAs and Si by means of ion implantation // Physica Status Solidi C. 2015. Vol. 12. No. 1–2. Pp. 89–93.
14. Normuradov M. T., Rysbaev A. S., Bekpulatov I. R., Normuradov D. A., Tursunmetova Z. A. Formation and electronic structure of barium-monosilicide- and barium-disilicide films // Journal of Surface Investigation. 2021. Vol. 15. No. 1 (Supplement). Pp. S211–S215.
15. Saleemi M., Famengo A., Fiameni S., Toprak M. Thermoelectric performance of higher manganese silicide nanocomposites // Journal of Alloys and Compounds. 2015. Vol. 619. 15 January. Pp. 31–37.
16. Joo S., Lee H., Jang J. Thermoelectric properties of higher manganese silicide films deposited by radio frequency magnetron co-sputtering // Journal of Alloys and Compounds. 2018. Vol. 747. 30 May. Pp. 603–610.
17. Рысбаев А. С., Хужаниязов Ж. Б., Рахимов А. М., Бекпулатов И. Р. Формирование наноразмерных пленок силицидов на поверхности Si(111) и Si(100) методом низкоэнергетической ионной имплантации // Журнал технической физики. 2014. Т. 84. № 10. С. 107–111.
18. Bekpulatov I. R., Imanova G. T., Kamilov T. S., Igamov B. D., Turapov I. K. Formation of n -type CoSi monosilicide film which can be used in instrumentation // International Journal of Modern Physics B. 2022. Vol. 36. No. 32. P. 2350164.
19. Орехов А. С., Камиллов Т. С., Ибрагимова Б. В., Ивакин Г. И., Клечковская В. В. Структура термоэлектрических пленок высшего силицида марганца на кремнии по данным электронной микроскопии // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51. № 6. С. 740–743.

20. Kamilov T. S., Rysbaev A. S., Klechkovskaya V. V., Orekhov A. S., Dzhuraev Sh. Kh., Kasymov A. S. Influence of structural defects in silicon on formation of photosensitive heterostructures $\text{Mn}_4\text{Si}_7\text{-Si-Mn}_4\text{Si}_7$ and $\text{Mn}_4\text{Si}_7\text{-Si-M}$ // Eurasian Journal of Physics and Functional Materials. 2018. Vol. 2. No. 4. Pp. 360–366.
21. Kamilov T. S., Rysbaev A. S., Klechkovskaya V. V., Orekhov A. S., Igamov B. D., Bekpulatov I. R. The influence of structural defects in silicon on the formation of photosensitive $\text{Mn}_4\text{Si}_7\text{-Si(Mn)-Mn}_4\text{Si}_7$ and $\text{Mn}_4\text{Si}_7\text{-Si(Mn)-M}$ heterostructures // Applied Solar Energy. 2019. Vol. 55. No. 6. Pp. 380–384.
22. Liu H., She G., Huang X., Qi X., Mu L., Meng X., Shi W. Synthesis and magnetic properties of Mn_4Si_7 and $\text{Si-Mn}_4\text{Si}_7$ axial heterostructure nanowire arrays // The Journal of Physical Chemistry C. 2013. Vol. 117 No. 5. Pp. 2377–2381.
23. Золотарев В. М., Никоноров Н. В., Игнатьев А. И. Современные методы исследования оптических материалов. Часть II. Методы исследования поверхности оптических материалов и тонких пленок. СПб.: НИУ ИТМО, 2013. 166 с.
24. Mavrokefalos A., Pettes M. T., Zhou F., Shi L. Four-probe measurements of the in-plane thermoelectric properties of nanofilms // Review of Scientific Instruments. 2007. Vol. 78. No. 3. P. 034901.
25. Pitarch B. B., Gonjal J. P., Powell A., Ziolkowski P., Canadas J. G. Thermal conductivity, electrical resistivity, and dimensionless figure of merit (ZT) determination of thermoelectric materials by impedance spectroscopy up to 250 °C // Journal of Applied Physics. 2018. Vol. 124. No. 2. P. 025105.
26. Stevens K. R., Kanatzidis M. G., Johnsen S., Girard S. N. Investigation of the thermoelectric properties of metal chalcogenides with SnSe // Nanoscale. 2010. Vol. 7. No. 1. Pp. 52–57.
27. Yin Y., Tiwari A. Understanding the effect of thickness on the thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thin films // Scientific Reports. 2021. Vol. 11. P. 6324.
28. Choia S., Kuboa K., Uchiyamaa N., Takeuchi T. Thermoelectric properties of higher manganese silicide consolidated by flash spark plasma sintering technique // Journal of Alloys and Compounds. 2022. Vol. 921. 15 November. P. 166104.
29. Riungu G. G., Mugo S. W., Ngaruiya J. M., John G. M., Mugambi N. Optical band energy, Urbach energy and associated band tails of nano crystalline TiO_2 films at different annealing rates // American Journal of Nanosciences. 2021. Vol. 7. No. 1. Pp. 28–34.
30. Salah K. H. The determination of optical band and optical constants of MnO_2 thin films prepared by spray pyrolysis // Berkala Fisika Indonesia. 2013. Vol. 5. No. 1. Pp. 1–6.

THE AUTHORS

BEKPULATOV Ilkhom R.

Tashkent State Technical University
2 Universitetskaya St., Tashkent, 100095, Uzbekistan
bekpulatov85@rambler.ru
ORCID: 0000-0001-6311-6631

LOBODA Vera V.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
vera_loboda@mail.ru
ORCID: 0000-0003-3103-7060

NORMURADOV Muradulla T.

Karshi State University
17 Kuchabog St., Karshi, 180103, Uzbekistan
m.normuradov@mail.ru
ORCID: 0000-0003-1771-0853

DONAEV Burkhon D.

Karshi Engineering-Economics Institute

225 Mustakillik Sqr., Karshi, 180100, Uzbekistan

donaev.sardor@gmail.com

ORCID: 0000-0001-7152-1610

TURAPOV Ilkhom Kh.

Tashkent State Technical University

2 Universitetskaya St., Tashkent, 100095, Uzbekistan

turapov_19_86@mail.ru

ORCID: 0000-0001-8946-4079

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

БЕКПУЛАТОВ Ильхом Рустамович — *PhD, доцент кафедры общей физики Ташкентского государственного технического университета, г. Ташкент, Узбекистан.*

100095, Узбекистан, г. Ташкент, Университетская ул., 2.

bekpulatov85@rambler.ru

ORCID: 0000-0001-6311-6631

ЛОБОДА Вера Владимировна — *кандидат физико-математических наук, директор Высшей школы электроники и микросистемной техники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.*

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

vera_loboda@mail.ru

ORCID: 0000-0003-3103-7060

НОРМУРАДОВ Мурадулла Тогаевич — *доктор физико-математических наук, профессор кафедры экспериментальной и теоретической физики Каршинского государственного университета, г. Карши, Узбекистан.*

180103, Узбекистан, г. Карши, ул. Кучабог, 17

m.normuradov@mail.ru

ORCID: 0000-0003-1771-0853

ДОНАЕВ Бурхон Донаевич — *кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической механики Каршинского инженерно-экономического института, г. Карши, Узбекистан.*

180100, Узбекистан, г. Карши, пл. Мустакиллик, 225

donaev.sardor@gmail.com

ORCID: 0000-0001-7152-1610

ТУРАПОВ Ильхом Химматалиевич — *кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Ташкентского государственного технического университета, г. Ташкент, Узбекистан.*

100095, Узбекистан, г. Ташкент, Университетская ул., 2.

turapov_19_86@mail.ru

ORCID: 0000-0001-8946-4079

Received 16.01.2023. Approved after reviewing 25.01.2023. Accepted 26.01.2023.

Статья поступила в редакцию 16.01.2023. Одобрена после рецензирования 25.01.2023. Принята 26.01.2023.

Original article

UDC 621.52

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16208>

EMISSION, OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF GaInP/GaP NANOFILMS

G. M. Shirinov¹, S. B. Donaev¹ ✉, B. Y. Umirzakov¹, V. V. Loboda²

¹ Tashkent State Technical University Named after Islam Karimov, Tashkent, Uzbekistan;

² Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

✉ sardor.donaev@gmail.com

Abstract. In order to search for materials with improved semiconductor properties, thin films of GaInP have been fabricated on the GaP surface (the molecular beam epitaxy and ion implantation procedures were used). These films were investigated by the Auger electron spectroscopy, ultraviolet photoelectron and light absorption ones. The energy and angle dependences of the secondary-electron-emission coefficient (SEEC) were obtained as well. An analysis of the experimental data allowed for the first time to determine the main energy-band and emission parameters of the $\text{Ga}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{P}/\text{GaP}(111)$ nanofilm. The energy-gap width was found to be 1.85 eV, which was significantly less than that of the substrate GaP, and thus, the maximum value σ_{max} of the SEEC and the quantum yield K of photoelectrons (at $h\nu = 10.8$ eV) values of the $\text{Ga}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{P}/\text{GaP}$ system decreased slightly relative to the pure GaP.

Keywords: band gap, photoabsorption, energy-band parameter, nanofilm, heterostructure

For citation: Shirinov G. M., Donaev S. B., Umirzakov B. Y., Loboda V. V., Emission, optical and electrical properties of GaInP/GaP nanofilms, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 16 (2) (2023) 89–97. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16208>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Научная статья

УДК 621.52

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16208>

ЭМИССИОННЫЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОПЛЕНОК GaInP/GaP

Г. М. Ширинов¹, С. Б. Донаев¹ ✉, Б. Е. Умирзаков¹, В. В. Лобода²

¹ Ташкентский государственный технический университет им. Ислама Каримова,

г. Ташкент, Узбекистан;

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,

Санкт-Петербург, Россия

✉ sardor.donaev@gmail.com

Аннотация. С целью поиска материала с улучшенными полупроводниковыми свойствами были изготовлены тонкие пленки GaInP на поверхности GaP (использованы методы молекулярно-лучевой эпитаксии и ионной имплантации). Эти пленки были изучены методами оже-электронной спектроскопии, ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии, а также оптической спектроскопии поглощения

света. Были также получены энергетические и угловые зависимости коэффициентов вторичной электронной эмиссии. Анализ полученных экспериментальных данных позволил впервые определить основные параметры энергетических зон и эмиссионные параметры нанопленки $\text{Ga}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{P}/\text{GaP}$ (111). Установлено, что ширина запрещенной зоны пленки равна 1,85 эВ, что существенно меньше, чем таковая у подложки GaP; следовательно, максимальное значение коэффициента вторичной электронной эмиссии σ_{max} и квантовый выход фотоэлектронов K (при $h\nu = 10,8$ эВ) системы $\text{Ga}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{P}/\text{GaP}$ немного уменьшаются относительно чистого GaP.

Ключевые слова: ширина запрещенной зоны, фотопоглощение, зонно-энергетические параметры, нанопленка, гетероструктура

Для цитирования: Ширинов Г. М., Донаев С. Б., Умирзаков Б. Е., Лобода В. В. Эмиссионные, оптические и электрофизические свойства нанопленок GaInP/GaP // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2023. Т. 16. № 2. С. 89–97. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16208>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Introduction

$\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ binary semiconductors and multicomponent heterostructures based on them are widely used in the creation of various opto-, micro-, and nanoelectronic devices. In particular, multilayer structures with GaP, GaInP, AlGaInP layers are used and hold promise for the manufacture of laser diodes, solar cells, photovoltaic and optoelectronic devices. Particular interest is the preparation of ternary solid solutions such as $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ with an adjustable band gap [1 – 4]. At present, the composition, structure, optical and electronic properties of $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ / GaAs multilayer structures fabricated by various epitaxy methods are well studied, which is associated with their wide use in various micro- and optoelectronic devices [5 – 10].

$\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ alloys with a large band gap can potentially be used for high junction in tandem solar cells and yellow-green light emitting diodes [5, 6]. Due to the weak luminescence emission, studies of the optical properties of $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ alloys near the intersection of straight and indirect bands and in the region of indirect bands are more difficult than those for straight bands [5 – 7]. In addition, the absence of lattice-matched substrates and the ordering of effects complicate the studies. The authors of Ref. [8, 9] provided detailed information on the electronic structure of $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ ($0 \leq x \leq 1$).

Experimental results obtained in Ref. [10] showed that the luminescence efficiency of LEDs based on $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ significantly decreases at an emission wavelength shorter than 590 nm (< 2.1 eV). Despite the problems of carrier confinement for $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ alloys with a large band gap [11, 12], a simplified approach has been developed to simulate the degradation of luminescence intensity depending on the energy separation between direct and indirect bands [13].

In Ref. [14], $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ films were doped with tellurium ions with a concentration from $7 \cdot 10^{16}$ to $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. The study of the photoluminescence spectra showed that the transition from the indirect band to the direct one occurs at the temperatures between 40 and 100 K, and the direct emission of the band dominates in the photoluminescence (PL) spectra at room temperature.

In recent years, the most common method of fabrication nanofilms on the surfaces of semiconductor and dielectric films has been the low-energy ion implantation in an annealing test [15 – 19]. It has been established in private studies that when high-dose bombarded with argon ions Ar^+ , the surface is enriched with gallium (Ga) atoms, and when bombarded with metal ions ($\text{Me} = \text{Ba}^{++}$ and Na^+), Ga and Me atoms are enriched. However, such studies have not yet been practically carried out for the case of gallium phosphide (GaP) implanted with low-energy In^+ ions [20 – 22].

This paper is devoted to investigation of physical properties of $\text{GaInP}/\text{GaP}(111)$ nanofilms formed by means of implantation of In^+ ions into GaP.



Materials and research methods

GaP(111) single-crystal samples were chosen as target of research. Prior to ion implantation, they were degassed under conditions of ultrahigh vacuum: the pressure $P = 10^{-7}$ Pa at the temperature $T = 900$ K for about 4 hours.

Molecular beam epitaxy (MBE) is the most promising method for growing these structures. In the process of MBE being a vacuum deposition, the film growth is determined mainly by the kinetic interaction of beams with the crystal surface, in contrast to other methods. Prior to MBE, the GaP(111) samples were degassed under conditions of ultrahigh vacuum ($P = 10^{-7}$ Pa).

Ultraviolet photoelectron spectroscopy (UVPS) was used, and the energy and angular dependences of the secondary electron emission (SEE) coefficients were obtained. Ultraviolet photoelectron spectra were recorded at photon energies $h\nu \approx 10.8$ eV. The photon source was a standard hydrogen-discharge lamp.

Results and discussion

The GaInP thin films with a thickness of $30 - 50$ Å were formed by implanting In^+ ions into GaP(111) followed by annealing at $T \approx 950$ K. Fig. 1 shows the photoelectron spectra of GaP implanted with In^+ ions with an energy E_0 of 1 keV at a dose of $6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ and annealed at $T = 950$ K for 40 min. In this case, a nanocrystalline film of the $\text{Ga}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{P}$ type with a thickness of $d \approx 30 - 35$ Å was formed. These spectra reflect well the density distributions of electronic state in the valence band. One can see that the pure GaP spectrum exhibits maxima at binding energies $E_b \approx -0.8, -2.2$ and -4.0 eV, probably due to the excitation of electrons from the $4p$ and $(4p + 4s)$ states of Ga, as well as the hybridization of the $4s$ state of Ga with the $3s$ one of P (see Fig. 1, curve 1). In the case of the GaInP film, the spectrum (see Fig. 1, curve 2) contains intense peaks with $E_b = -1.2, -3.3$ and -5.6 eV, apparently associated with the excitation of electrons from the hybridized electronic states of $4s(\text{Ga}) + 5p(\text{In})$, $4s(\text{Ga}) + 5p(\text{In}) + 3d(\text{P})$, and $4s(\text{Ga}) + 5s(\text{In}) + 3d(\text{P})$.

Fig. 2 presents optical absorption spectra (graphs of the relative intensity I of the light passing through the sample versus the photon energy $h\nu$) for GaP(111) and GaP(111) with a $\text{Ga}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{P}$ film with a thickness of $d \approx 50$ Å.

As Fig. 2 suggests, at first the I value does not change practically with an increase in $h\nu$, and then sharply decreases approaching zero. For the GaP(111) and GaInP/GaP nanofilms, a decrease in the I value is observed from $h\nu \approx 2.2$ eV and $h\nu \approx 1.7$ eV, respectively. Extrapolation of the sharply decreasing parts of the curves to the $h\nu$ axis gives the value of the band gap E_g of

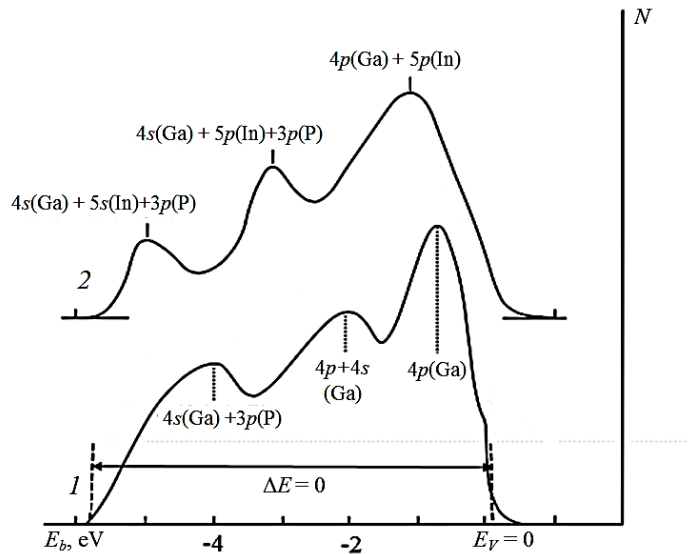


Fig. 1. Photoelectron spectra of the samples under study:
GaP(111) (curve 1); GaP(111) with the $\text{Ga}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{P}$ film about 50 Å thick (curve 2).
Identification of peaks is given

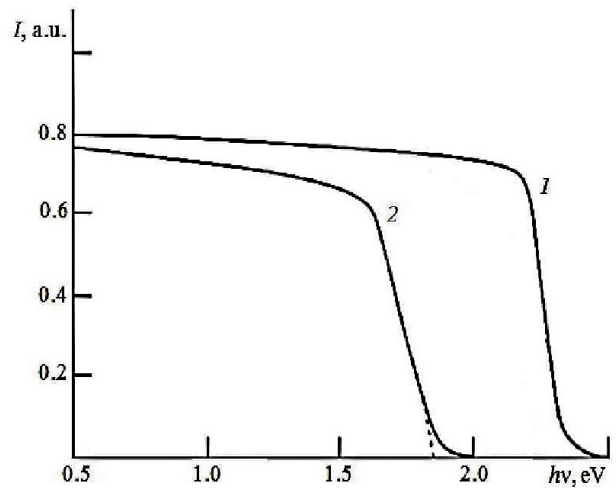


Fig. 2. Optical absorption spectra of GaP(111) (1) and GaP(111) with the $\text{Ga}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{P}$ nanofilm about 50 Å thick (2)

the material. As can be seen from Fig. 2, the E_g value for GaP(111) is approximately equal to 2.36 eV, and for the $\text{Ga}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{P}$ film it is about 1.85 eV.

Table presents the obtained values of main energy band parameters and emission characteristics of the samples under study. The photoelectric work function and electron affinity are determined by the formulas:

$$\Phi = h\nu - \Delta E,$$

where ΔE is the width of the photoelectron spectra, and

$$\chi = \Phi - E_g.$$

In heterostructural systems, the degree of crystallinity and epitaxiality of a nanofilm is of particular interest. For the film thickness $d < \lambda$ (λ is the photon wavelength), the degree of epitaxiality can be estimated from the angular dependences of the secondary electron emission (SEE) coefficients. Fig. 3 shows the dependences $\sigma_{800}(\varphi)$ for pure GaP(111) and for GaP with a GaInP film 50 Å thick formed by ion implantation in combination with annealing and MBE. Here σ_{800} is the value of σ at electron energy $E_p = 800$ eV. The angle φ was determined with respect to the normal of the sample.

Table

The obtained values of main energy-band parameters and emission characteristics of the samples under study

Parameter	Notation	Unit	Parameter value	
			GaP(111)	$\text{Ga}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{P}$
Photoelectric work function	Φ	eV	5.3	5.5
Band gap	E_g		2.36	1.85
Electron affinity	χ		2.94	3.65
Coefficient of secondary electron emission (max)	σ_{max}	—	1.95	1.70
Quantum yield of photoelectrons (at $h\nu=10.8$ eV)	K		$6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$

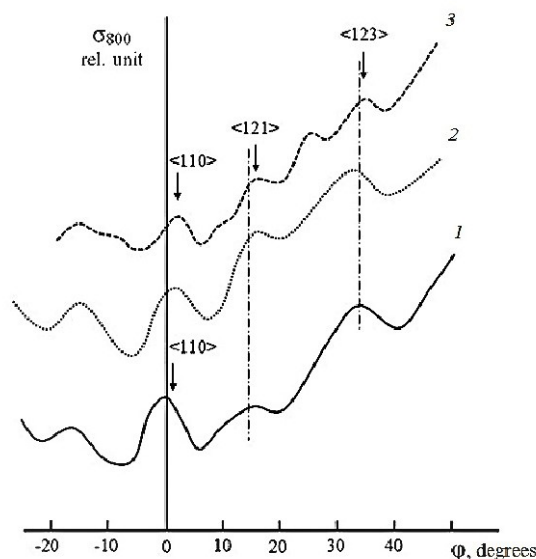


Fig. 3. The angular dependences of the secondary electron emission coefficient for pure GaAs (1), for GaP with the Ga_{0.5}Al_{0.5}As film (50 Å thick) formed by ion implantation (2) and MBE (3). Crystallographic directions are shown

As evident from Fig. 3, a nonmonotonic increase in the value of σ_{800} with increasing φ occurs in all cases. Maxima and minima are observed on the $\sigma_{800}(\varphi)$ curves, and their positions are related by certain crystallographic directions.

The angular positions of the peaks for GaP and the GaInP nanofilms formed by ion implementation are in well arrangement with each other. From this observation, we can conclude that a strict epitaxial growth of the Ga_{0.6}In_{0.4}P film takes place in this case. As for the MBE case (see Fig. 3, curve 3), the peak intensity on the $\sigma_{800}(\varphi)$ curve significantly decreases as compared to the corresponding GaP one, and new peaks appear near these peaks. The processing of the $\sigma(\varphi)$ dependences taken at different E_p values made it possible to establish that the exit depth was about 50 Å at $E_p \approx 200$ eV. In this case, the GaP peaks completely disappeared on the $\sigma(d)$ curve, while the intensity of the GaInP peaks increased significantly.

Conclusions

The information about the state density of valence electrons and the energy bands parameters of Ga_{0.6}In_{0.4}P nanofilms has been presented. The nanofilms were fabricated by In⁺ implantation in GaP with subsequent annealing; in this case, a strict epitaxial growth of the film took place. The crystallographic orientations of GaInP and GaP were established to coincide completely at the interface. Moreover, the energy gap of the GaInP nanofilm was found to be 1.85 eV.

REFERENCES

1. Fedorchenko I. V., Kushkov A. R., Gaev D. S., et al., Growth method for A^{III}B^V and A^{IV}B^{VI} heterostructures, J. Cryst. Growth. 483 (1 February) (2018) 245–250.
2. Spirina A. A., Nastovjak A. G., Usenkov S.V., Shvarts N. L., Lattice Monte Carlo model of Langmuir evaporation of A^{III}B^V semiconductors, J. Comput. Technol. 23 (6) (2018) 81–94 (in Russian).
3. Blokhin E. E., Simulation QD-InAs/GaAs heterostructure for near infrared photodetectors, Fundamental Research. (9) (2015) 39–43 (in Russian).
4. Krasil'nikova L. M., Ivonin I. V., Yakubenya M. P., et al., Solid-state recrystallization processes in Ni-GaAs and Pd-GaAs structures // Soviet Physics Journal. 32 (3) (1989) 207–211.
5. Chang L. L., Ploog K. (Eds.), Molecular beam epitaxy and heterostructures, Springer, Dordrecht, 2012.

6. Laref S., Mezabih S., Abbar B., et al., First-principle calculations of electronic and positronic properties of AlGaAs₂, *Physica B Condens.* 396 (1–2) (2007) 169–176.
7. Zolotarev V. V., Leshko A. Y., Lyutetskii A. V., et al., Semiconductor lasers with internal wavelength selection, *Semiconductors.* 47 (1) (2013) 122–126.
8. Seredin P. V., Domashevskaya E. P., Arsenyev I. N., et al., Superstructured ordering in Al_xGa_{1-x}As and GaIn_{1-x}P alloys, *Semiconductors.* 47 (1) (2013) 1–6.
9. Chaldyshev V. V., Shkol'nik A. S., Evtikhiyev V. P., Holden T., Optical reflection and contactless electroreflection from GaAlAs layers with periodically arranged GaAs quantum wells, *Semiconductors.* 40 (12) (2006) 1432–1435.
10. Seredin P. V., Glotov A. V., Domashevskaya E. P., et al., Structural and optical properties of low-temperature hydride-MOCVD AlGaAs/GaAs(100) heterostructures based on omission solid solutions, *Semiconductors.* 43 (12) (2009) 1610–1616.
11. Mori M. J., Lattice mismatched epitaxy of heterostructures for non-nitride green light emitting devices, Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy in Electronic Materials, Massachusetts Institute of Technology, USA. June, 2008.
12. Chang S. J., Chang C. S., Su Y. K., et al., AlGaInP yellow-green light-emitting diodes with a tensile strain barrier cladding layer, *IEEE Photon. Technol. Lett.* 9 (9) (1997) 1199–1201.
13. Oelgart G., Schwabe R., Heider M., Jacobs B., Photoluminescence of Al_xGa_{1-x}As near the Γ -X crossover, *Semicond. Sci. Technol.* 2 (7) (1987) 468–474.
14. Wang C., Wang B., Made R. I., et al., Direct bandgap photoluminescence from *n*-type indirect GaInP alloys, *Photonics Res.* 5 (3) (2017) 239–244.
15. Umirzakov B. E., Donaev S. B., On the creation of ordered nuclei by ion bombardment for obtaining nanoscale Si structures on the surface of CaF₂ films, *J. Surface Investig.* 11(4) (2017) 746–748.
16. Umirzakov D. A., Tashmukhamedova D. A., Muradkabilov D. M., Boltaev K. K., Electron spectroscopy of the nanostructures created in Si, GaAs, and CaF₂ surface layers using low-energy ion implantation, *Tech. Phys.* 58 (6) (2013) 841–844.
17. Umirzakov B. E., Tashmukhamedova D. A., Ruzibaeva D. A., et al., Investigation of change of the composition and structure of the CaF₂/Si films surface at the low-energy bombardment, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 2014. Vol. 326. 1 May. Pp. 322–325.
18. Ergashov Y. S., Tashmukhamedova D. A., Umirzakov B. E., On the synthesis of nanoscale phases of metal silicides in the near-surface region of silicon and the study of their electronic structures by passing light, *J. Surf. Investig.* 11 (2) (2017) 480–484.
19. Danaev S. B., Umirzakov B. E., Tashmukhamedova D. A., Electronic structure of Ga_{1-x}Al_xAs nanostructures grown on the GaAs surface by ion implantation, *Techn. Phys.* 60 (10) (2015) 1563–1566.
20. Normuradov M. T., Rysbaev A. S., Bekpulatov I. R., et al., Formation and electronic structure of barium-monosilicide and barium-disilicide films, *J. Surf. Investig.* 15 (Suppl. 1) (2021) S211–S215.
21. Rysbaev A. S., Khuzhaniyazov Z. B., Normuradov M. T., et al., Peculiarities of the electron structure of nanosized ion-implanted layers in silicon, *Techn. Phys.* 59 (11) (2014) 1705–1710.
22. Rysbaev A. S., Khuzhaniyazov Z. B., Rakhimov A. M., Bekpulatov I. R., Formation of nanosize silicides films on the Si (111) and Si (100) surfaces by low-energy ion implantation, *Techn. Phys.* 59 (10) (2014) 1526–1530.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fedorchenko I. V., Kushkov A. R., Gaev D. S., Rabinovich O. I., Marenkin S. F., Didenko S. I., Legotin S. A., Orlova M. N., Krasnov A. A. Growth method for A^{III}B^V and A^{IV}B^{VI} heterostructures // *Journal of Crystal Growth.* 2018. Vol. 483. 1 February. Pp. 245–250.
2. Спирина А. А., Настовьяк А. Г., Усенков С. В., Шварц Н. Л. Решеточная Монте-Карло модель лэнгмюровского испарения полупроводников A^{III}B^V // *Вычислительные технологии.* 2018. Т. 23. № 6. С. 80–93.
3. Блохин Э. Е. Моделирование QD-InAs/GaAs гетероструктур для фотодетекторов ближнего ИК-диапазона // *Фундаментальные исследования.* 2015. № 11-1. С. 39–43.



4. Красильникова Л. М., Ивонин И. В., Якубеня М. П., Максимова И. К., Арбузова Г. К. Процессы твердотельной перекристаллизации в структурах Ni-GaAs, Pd-GaAs // Известия вузов. Физика. 1989. Т. 32. № 3. С. 60–65.
5. Эсаки Л., Мёнх У., Джойс Б. А., Хекингботтом Р., Менх У., Фэрроу Р. Ф. К., Сарис Ф. У., Кремер Г., Бастар Г. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры. Пер. с англ. под ред. Алфёрова Ж. И., Шмарцева Ю. В. М.: Мир, 1989. 582 с.
6. Laref S., Meçabih S., Abbar B., Bouhafs B., Laref A. First-principle calculations of electronic and positronic properties of AlGaAs₂ // Physica B: Condensed Matter. 2007. Vol. 396. No. 1–2. Pp. 169–176.
7. Золотарев В. В., Лешко А. Ю., Лютецкий А. В. и др. Полупроводниковые лазеры с внутренией селекцией излучения // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47. № 1. С. 124–128.
8. Середин П. В., Домашевская Е. П., Арсентьев И. Н., Винокуров Д. А., Станкевич А. Л., Prutskij T. Сверхструктурное упорядочение в твердых растворах Al_xGa_{1-x}As и Ga_xIn_{1-x}P // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47. № 1. С. 3–8.
9. Чалдышев В. В., Школьник А. С., Евтихий В. П., Holden T. Оптическое отражение и бесконтактное электроотражение от слоев GaAlAs с периодически расположенными квантовыми ямами GaAs // Физика и техника полупроводников. 2006. Т. 40. № 12. С. 1466–1469.
10. Середин П. В., Готов А. В., Домашевская Е. П., Арсентьев И. Н., Винокуров Д. А., Станкевич А. Л., Тарасов И. С. Структурные и оптические свойства низкотемпературных МОС-гибридных гетероструктур AlGaAs/GaAs(100) на основе твердых растворов вычитания // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43. № 12. С. 1654–1661.
11. Mori M. J. Lattice mismatched epitaxy of heterostructures for non-nitride green light emitting devices. Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy in Electronic Materials. Massachusetts Institute of Technology, USA. June, 2008. 165 p.
12. Chang S. J., Chang C. S., Su Y. K., Chang P. T., Wu Y. R., Huang K. H., Chen T. P. AlGaInP yellow-green light-emitting diodes with a tensile strain barrier cladding layer // IEEE Photonic Technology Letters. 1997. Vol. 9. No. 9. Pp. 1199–1201.
13. Oelgart G., Schwabe R., Heider M., Jacobs B. Photoluminescence of Al_xGa_{1-x}As near the Γ-X crossover // Semiconductor Science and Technology. 1987. Vol. 2. No 7. Pp. 468–474.
14. Wang C., Wang B., Made R. I., Yoon S.-F., Michel J. Direct bandgap photoluminescence from n-type indirect GaInP alloys // Photonics Research. 2017. Vol. 5. No. 3. Pp. 239–244.
15. Умирзаков Б. Е., Донаев С. Б. Создание ионной бомбардировкой упорядоченных зародышей для получения наноразмерных структур Si на поверхности пленок CaF₂ // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и рентгеновские исследования. 2017. № 7. С. 70–73.
16. Умирзаков Б. Е., Ташмухамедова Д. А., Мурадкалилов Д. М., Болтаев Х. Х. Электронная спектроскопия наноструктур, созданных в поверхностных слоях Si, GaAs и CaF₂ методом низкоэнергетической ионной имплантации // Журнал технической физики. 2013. Т. 83. № 6. С. 66–70.
17. Umirzakov B. E., Tashmukhamedova D. A., Ruzibaeva D. A., Djurabekova F. G., Donaev S. B. Investigation of change of the composition and structure of the CaF₂/Si films surface at the low-energy bombardment // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2014. Vol. 326. 1 May. Pp. 322–325.
18. Эргашев Е. С., Ташмухамедова Д. А., Умирзаков Б. Е. Получение наноразмерных фаз силицидов металлов в приповерхностной области кремния и изучение их электронных структур методом прохождения света // Поверхность. 2017. № 4. С. 104–108.
19. Данаев С. Б., Умирзаков Б. Е., Ташмухамедова Д. А. Электронная структура наноразмерных структур Ga_{1-x}Al_xAs, созданных на поверхности GaAs методом ионной имплантации // Журнал технической физики. 2015. Т. 85. № 10. С. 148–151.
20. Normuradov M. T., Rysbaev A. S., Bekpulatov I. R., Normuradov D. A., Tursunmetova Z. A. Formation and electronic structure of barium-monosilicide- and barium-disilicide films // Journal of Surface Investigation. 2021. Vol. 15. No. 1 (Supplement). Pp. S211–S215.
21. Рысбаев А. С., Хужаниязов Ж. Б., Нормурадов М. Т., Рахимов А. М., Бекпулатов И. Р. Особенности электронной структуры наноразмерных ионно-имплантированных слоев в кремнии // Журнал технической физики. 2014. Т. 84. № 11. С. 128–133.

22. Рысбаев А. С., Хужаниязов Ж. Б., Рахимов А. М., Бекпулатов И. Р. Формирование наноразмерных пленок силицидов на поверхности Si(111) и Si(100) методом низкоэнергетической ионной имплантации // Журнал технической физики. 2014. Т. 84. № 10. С. 107–111.

THE AUTHORS

SHIRINOV Ganjimurod M.

Tashkent State Technical University Named after Islam Karimov
2, Universitetskaya St., Tashkent, 100095, Uzbekistan
ganjimurod777@gmail.com
ORCID: 0000-0002-7188-2560

DONAEV Sardor B.

Tashkent State Technical University Named after Islam Karimov
2, Universitetskaya St., Tashkent, 100095, Uzbekistan
sardor.donaev@gmail.com
ORCID: 0000-0001-5656-126X

UMIRZAKOV Baltokhodja Y.

Tashkent State Technical University Named after Islam Karimov
2, Universitetskaya St., Tashkent, 100095, Uzbekistan
be.umirzakov@gmail.com
ORCID: 0000-0002-9815-2111

LOBODA Vera V.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
vera_loboda@mail.ru
ORCID: 0000-0003-3103-7060

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ШИРИНОВ Ганжимурад Мамир угли — докторант кафедры общей физики Ташкентского государственного технического университета имени Ислама Каримова, г. Ташкент, Узбекистан. 100095, Узбекистан, г. Ташкент, Университетская ул., 2
ganjimurod777@gmail.com
ORCID: 0000-0002-7188-2560

ДОНАЕВ Сардор Бурханович — доктор физико-математических наук, проректор по науке и инновациям Ташкентского государственного технического университета имени Ислама Каримова, г. Ташкент, Узбекистан. 100095, Узбекистан, г. Ташкент, Университетская ул., 2
sardor.donaev@gmail.com
ORCID: 0000-0001-5656-126X

УМИРЗАКОВ Балтоходжа Ерматович — доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей физики Ташкентского государственного технического университета имени Ислама Каримова, г. Ташкент, Узбекистан. 100095, Узбекистан, г. Ташкент, Университетская ул., 2
be.umirzakov@gmail.com
ORCID: 0000-0002-9815-2111



ЛОБОДА Вера Владимировна — кандидат физико-математических наук, директор Высшей школы электроники и микросистемной техники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

vera_loboda@mail.ru

ORCID: 0000-0003-3103-7060

Received 25.01.2023. Approved after reviewing 01.02.2023. Accepted 01.02.2023.

Статья поступила в редакцию 25.01.2023. Одобрена после рецензирования 01.02.2023. Принята 01.02.2023.

Biophysics and medical physics

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM16209>

DETERMINATION OF CONDITIONS FOR OBTAINING RADIOACTIVITY OF NITROGEN-13 ISOTOPE FOR MEDICAL USE BY NX2 DENSE PLASMA FOCUS DEVICE

A. Nassif¹ ✉, W. Sahyouni², O. Zeidan², N. Kafa²

¹ Al-Wataniya Private University, Hama, Syrian Arab Republic;

² Al-Baath University, Homs, Syrian Arab Republic

✉ alaa.nassif.85@hotmail.com

Abstract. In the paper, a theoretical study to calculate the value of the radioactivity of nitrogen-13 isotope required for use in positron emission tomography (PET) has been presented. The isotope is produced by deuteron beams from NX2 dense plasma focus device. First the effect of three factors was studied, namely, the deuterium gas density, exposure time and the repetition rate of the device. The results showed an increase in radioactivity as deuterium gas pressure decreased. It was next possible to obtain four radioactivity values, suitable for use in PET, by varying the two rest factors.

Keywords: nitrogen-13 isotope, NX2 dense plasma focus device, radioactivity

For citation: Nassif A., Sahyouni W., Zeidan O., Kafa N., Determination of conditions for obtaining radioactivity of nitrogen-13 isotope for medical use by NX2 dense plasma focus device, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 16 (2) (2023) 98–110. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16209>

Научная статья

УДК 533.9.07

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16209>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ РАДИОАКТИВНОСТИ ИЗОТОПА АЗОТ-13, ТРЕБУЕМОЙ ДЛЯ МЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ УСТРОЙСТВА ПЛАЗМЕННОЙ ФОКУСИРОВКИ NX2

A. Нассиф¹ ✉, В. Сахьюни², О. Зейдан², Н. Кафа²

¹ Частный университет Аль-Ватания, г. Хама, Сирийская Арабская Республика;

² Университет Аль-Баас, г. Хомс, Сирийская Арабская Республика

✉ alaa.nassif.85@hotmail.com

Аннотация. В работе представлено теоретическое исследование, направленное на расчет значений радиоактивности изотопа ^{13}N , необходимых для медицинского применения в позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ). Изотоп можно получать путем ядерной реакции $^{12}\text{C}(d, n)^{13}\text{N}$, реализуемой пучками дейтронов из устройства фокусировки плотной плазмы NX2. На первой стадии исследования изучалось влияние на уровень радиоактивности трех параметров устройства NX2: давления газообразного дейтерия (ДГД), времени экспозиции и частоты следования импульсов. Результаты показали рост уровня радиоактивности по мере снижения ДГД. На второй стадии удалось получить четыре значения радиоактивности, пригодные для использования в ПЭТ, путем подбора значений двух других факторов.



Ключевые слова: изотоп азот-13, радиоактивность, устройство плазменной фокусировки NX2, пучок дейтронов

Для цитирования: Нассиф А., Сахьюни В., Зейдан О., Кафа Н. Определение условий получения радиоактивности изотопа азот-13, требуемой для медицинского применения при использовании устройства плазменной фокусировки NX2 // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2023. Т. 16. № 2. С. 98–110. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16209>

Introduction

Since the initial design of the dense plasma focus devices by J. W. Mather [1] and N. V. Filippov et al. [2], a large number of studies have been conducted on this phenomenon due to its distinction in terms of obtaining very hot, very dense plasma that constitutes a source for a large number of radioactive emissions and ion beams and electrons, depending on the type of gas used in the operation process [3].

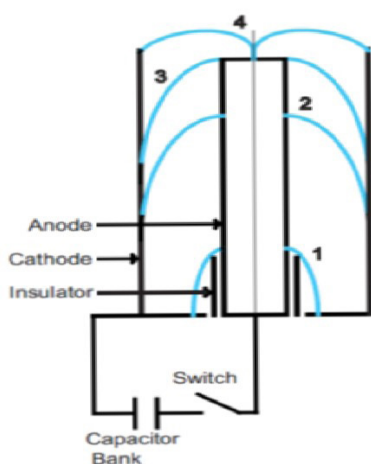


Fig. 1. Scheme of the dense plasma focus device able to cause the nuclear reaction required for the production of short-lived radioactive isotopes, e. g. ^{13}N

In Fig. 1 one can see an elementary scheme of this device. In the process of evolving plasma, a focus known as "pinch" is formed; it is a small column of plasma that collapses after a very short period (ns) due to the instability of the plasma [4, 5], leading to beams of ions and electrons moving in opposite directions [6]. The properties of these beams have been studied and characterized with a view to their practical application such as thin film deposition [7 – 11], material synthesis [12 – 15] and the production of short-lived radioisotopes [16, 17].

In the case when deuterium gas is used in a dense plasma device, it is possible to take advantage of the energy ion beams produced after the collapse of the plasma pinch and its collision with a suitable target in order to cause the desired reaction. For this purpose, many researches have been conducted experimental and computational studies aimed at the possibility of benefiting from the ion beams emitted by the collapse of a plasma column formed in the dense plasma focus device, especially when using deuterium as working gas in order to bring about the nuclear reaction required for the production of short-lived radioactive isotopes. M. Sumini et al. [18] designed a 150 kJ dense

plasma focus device operating in a 1 Hz frequency mode to produce the ^{18}F radioactive isotope (1 Ci in a time of 2 hrs) and put the engineering designs of the electrodes and the parameters of the electrical circuit, and 128 shots were carried out. B. Shirani et al. [19] also studied the possibility of obtaining the radioactive isotope ^{13}N from a low-energy dense plasma focus device, and a radioactivity value of 10 kBq for one shot was obtained. In the process, the radioactivity value increased to several tens of MBq at an operating rate of $f = 1$ Hz with an operating time of 600 s. Since the medically required radioactivity is about 4 GBq, the idea to change the design of the electrodes or the pressure of deuterium gas was put forward. In order to increase the energy of the outgoing deuterons spectrum, M. Akel et al. [20] conducted numerical experiments using the Lee code for calculating the characteristics of the ion beams emitted by a number of dense plasma devices with different operating energies and for calculating the radioactivity of the $^{12}\text{C}(d, n)^{13}\text{N}$ reaction. As a result, they found that the device should operate in a repetitive mode (the repetition rate was $f = 25$ Hz for an operation period of 600 s) to reach the value of the medically required radioactivity and came to the conclusion that this possibility of operation was not available in the current devices. In addition, there was a problem of endurance of targets to resulting thermal loads.

In 2019, H. Sadeghi et al. [21] developed the idea of adding magnetic lenses in order to focus and direct the outgoing ion beams, as well as to reduce the scattering ratio. Simulations were carried out on 16 different plasma incinerators with different energies (from 400 J to 500 kJ) and a radioactivity value of 0.016–7.71 GBq was reached. It was established that 9 of the devices studied were able to achieve the medically required radioactivity value of the isotope ^{13}N by using this technique.

Research technique

Firstly, the number of deuterium ions emitting from the collapse of the plasma pinch was found, then the radioactivity of the isotope was calculated for the 3 Torr pressure deuterium gas. Secondly, the effect of changing the pressure of deuterium gas on the value of radioactivity was calculated. Thirdly, the advantage of repetitive operation of the studied plasma focus device NX2 was taken in order to explore the effect of the exposure time and repetition rate on radioactivity. The results obtained are presented next.

Results and discussion

Finding deuterons beam properties emitted by a NX2 dense plasma focus device. The number of generated ions was calculated by taking advantage of the parameters of the plasma pinch (the source) that were found using the Lee code, by taking advantage of the following device features [22]:

$$\begin{aligned} \text{Operating potential } V &= 14 \text{ kV;} \\ \text{Capacitor bank capacity } C_0 &= 28 \text{ }\mu\text{F;} \\ \text{Inductance } L_0 &= 20 \text{ nH.} \end{aligned}$$

The value of the total discharge current produced by the capacitor bank can be calculated as follows:

$$I_0 = \frac{V_0}{\sqrt{\frac{L_0}{C_0}}} = \frac{4 \cdot 10^3}{\sqrt{\frac{20 \cdot 10^{-9}}{28 \cdot 10^{-6}}}} = 523.83 \text{ kA.} \quad (1)$$

The capacitor bank discharge time is

$$t_0 = \sqrt{L_0 C_0} = \sqrt{20 \cdot 10^{-9} \cdot 28 \cdot 10^{-6}} = 74.8 \text{ }\mu\text{s;} \quad (2)$$

$$T = 2\pi t_0 = 2\pi \cdot 74.8 \cdot 10^{-6} = 469.98 \text{ }\mu\text{s.} \quad (3)$$

The time of movement of the plasma sheath through the axial phase is given by Ref. [23]:

$$t_a = \sqrt{\left[\frac{2\pi^2 (c^2 - 1)}{\mu_0 \ln c} \right] \left[\frac{\sqrt{f_m \cdot Z_0 \sqrt{\rho}}}{f_c \left(\frac{I_0}{a} \right)} \right]}, \quad (4)$$

where c is the ratio of the cathode radius b to the anode one a ($c = b/a = 4.1/1.9 = 2.2$); μ_0 is the permeability of the plasma, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H/(m} \cdot \text{Z}_0)$; Z_0 is the anode length; f_m, f_c are the factors of mass and current losses in the axial phase, relatively, $f_m = 0.06, f_c = 0.70$ [22].

The time of movement of the plasma sheath radially at the top of anode until reaching the stage of pinching is given by Ref. [23]:

$$t_r = \sqrt{\frac{4\pi}{\mu_0 (\gamma + 1)}} \left[\frac{\sqrt{f_m \sqrt{\rho}}}{f_c \left(\frac{I_0}{a} \right)} \right] a, \quad (5)$$



where γ is the specific heat capacity of deuterium plasma, $\gamma = 5/3$.

The density ρ (kg/m³) of deuterium gas is calculated by the formula

$$\rho = P \cdot M / (R \cdot T). \quad (6)$$

Our studies showed that about 60 % of the total discharge current will form the peak current I_{peak} which continues to push the plasma sheath until reaching the stage of the formation of the plasma pinch [24]. Deuterium gas has $P = 3$ Torr where this condition is met by Lee code. Thus, we get that the pressure is

$$P = 3 \cdot 1.013 \cdot 10^5 / 760 = 400 \text{ Pa}.$$

The temperature $T = 273 + 20 = 293$ K; the gas constant $R = 8.31$ J/(K·mol); the molar mass of deuterium gas $M = 4.027$ kg/mol.

Substituting these values into Eq. (6) for the deuterium gas density, we obtain that

$$\rho = 0.661 \text{ kg/m}^3. \quad (7)$$

The values obtained were taken to calculate the velocity values of the plasma sheath in the axial and radial phases by using Lee code. The following are the results obtained:

$$\text{The axial velocity } v_a = 1290 \text{ km/s}, \quad (8)$$

$$\text{The radial velocity } v_r = 327 \text{ km/s}, \quad (9)$$

The ion current density is calculated using the Langmuir – Child formula [25]:

$$J_i = 1.86 \cdot \left(\frac{4}{9}\right) \epsilon_0 \sqrt{\frac{2e}{m_i}} \cdot \frac{\Phi^{3/2}}{d^2}, \quad (10)$$

where ϵ_0 is the permittivity of free space, $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$; e is the electric charge, $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C; m_i is the mass of the deuterium ion, $m_i = 3,34 \cdot 10^{-27}$ kg; d is the width of the formed plasma sheath; Φ is the induced voltage within the plasma pinch,

$$\Phi = I_0 (dL_p/dt). \quad (11)$$

We calculate the induction within the plasma pinch dL_p/dt by using Ref. [26]:

$$\frac{dL_p}{dt} = \frac{\mu_0}{2\pi} \left[\ln \left(\frac{b}{r_p} \right) v_a + \left(\frac{z}{r_p} \right) v_r \right], \quad (12)$$

where b , r_p are the radii of the cathode and plasma pinch, relatively, $b = 4.100$ cm, $r_p = 0.302$ cm; z is the length of the plasma pinch, $z = 2.806$ cm.

Substituting these values, we get that $dL_p/dt = 0.674$.

Thus, according to Eq. (11), the induced potential within plasma pinch is

$$\Phi = 523.83 \cdot 10^3 \cdot 0.674 = 353 \text{ kV}.$$

Now let us calculate ion current density:

$$J_i = 1.86 \cdot \left(\frac{4}{9}\right) \epsilon_0 \sqrt{\frac{2e}{m_i}} \cdot \frac{\Phi^{3/2}}{d^2} = 19 \text{ kA/m}^2.$$

Thus we get the number of deuterium ions ejected from the plasma pinch:

$$N_i = \pi \frac{r_p^2}{e} J_i \tau_p = 6.5 \cdot 10^{12} \text{ (ions)}. \quad (13)$$

Calculation of the radiative yield. The energy distribution $f(E)$ of the ions emitted from the plasma pinch is given by Ref. [20]:

$$f(E) = dN_i / dE = C \cdot E^{-m}, \quad (14)$$

where C is the constant, power coefficient m takes values within the range $2.0 < m < 3.5$;

$$N_i = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} CE^{-m} dE = C \left[\frac{E^{1-m}}{1-m} \right]_{E_{\min}}^{E_{\max}}.$$

Consequently, the function $f(E)$ is of the form

$$f(E) = N_i \left(\frac{1-m}{E_{\max}^{1-m} - E_{\min}^{1-m}} \right) E^{-m}. \quad (15)$$

where $E_{\max}$, $E_{\min}$ are the maximum and minimum energies of the emitting deuterons.

The radiative yield of the reaction is given by Ref. [27]:

$$\langle y \rangle = \frac{\Omega_1}{\Omega_2} \left(\frac{1-m}{E_{\max}^{1-m} - E_{\min}^{1-m}} \right) \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} n \frac{E^{-m} \sigma(E)}{dE/dx} dE. \quad (16)$$

where Ω_1 , Ω_2 are the solid angles of the source (the pinch) and of the target, relatively; n is the density of graphite target, $n = 1.129 \cdot 10^{29} \text{ m}^{-3}$; dE/dx is the stopping power of the graphite target; $\sigma(E)$ is the experimental cross-section of the reaction $^{12}\text{C}(d, n)^{13}\text{N}$.

There are two angles Ω_1 and Ω_2 that need to be calculated: the former is the angle of emission of ions from the pinch, and the latter is the angle of arrival of ions to the target.

Deuterium ions are emitted in the form of a cone whose top rests on the grip and its base does on the target. The solid angle of a cone is given by

$$\Omega_1 = 2\pi(1 - \cos \theta_1). \quad (17)$$

If we assume that the angle $\theta_1 = 25^\circ = 0.436 \text{ rad}$, then $\Omega_1 = 0.587 \text{ sr}$.

The portion of the released ions falls on the graphite target. The angle of arrival of ions to the target is proportional to the surface area and is given by the following relationship:

$$\Omega_2 = \pi\theta_2 = \pi(r/R)^2, \quad (18)$$

where r is the radius of the source, R is the distance between the target and the source (the grip).

If we assume that $r = 1 \text{ cm}$ and $R = 20 \text{ cm}$, then $\Omega_2 = 0.0078 \text{ sr}$.

Calculation of the stopping power dE/dx of a graphite target. The 2013 SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter) program (see Ref. [28]) was used to find the stopping power of deuterium ions within the energy range $0.6 - 3 \text{ MeV}$ within the graphite target. By drawing the matching curve, we obtained the formula for the stopping power: $dE/dx = 51408E^{-0.691}$.

The results obtained are shown in Table 1 and Fig. 2.

Table 1
The ion energy – the stopping power
relationship obtained using SRIM

Ion kinetic energy, MeV	Stopping power, GeV/m
0.60	71.6
0.70	65.0
0.90	55.5
1.00	51.9
1.10	49.0
1.50	39.4
1.70	36.0
1.80	34.5
2.00	32.0
2.50	27.1
2.75	25.3
3.00	23.7

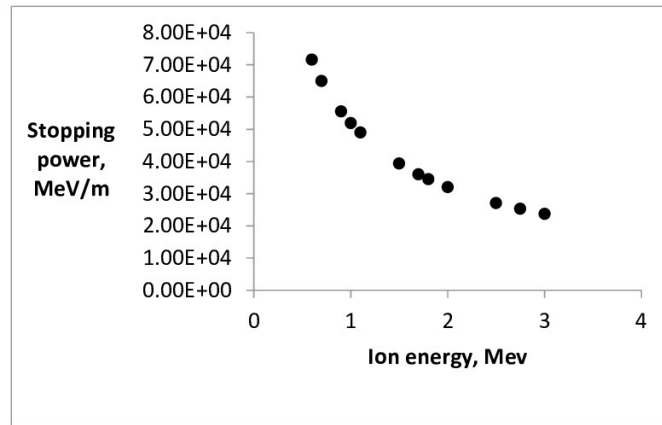


Fig. 2. The dependence of the stopping power of deuterium ions within the graphite target on their kinetic energy

Finding the experimental cross-section $\sigma(E)$ for the reaction $^{12}\text{C}(d, n)^{13}\text{N}$. To find this cross-section, the Experimental Nuclear Reaction Data (EXFOR) of the International Atomic Energy Agency (IAEA) (see Ref. [29]) was used. This result is presented in Fig. 3 and Table 2. Thus, we obtained the formula giving the cross-section:

$$\sigma(E) = -72.771E^2 + 314E - 164.78.$$

Table 2

Experimental dependence of cross-section values on the ion energy for the $^{12}\text{C}(d, n)^{13}\text{N}$ reaction (taken from EXFOR database)

Ion kinetic energy E , Mev	σ , mb
0.65	12.37
1.04	82.29
1.52	130.2
2.00	186.5
3.00	119.9

Substituting the previous relations to calculate the yield value at the values $m = 2.0, 3.0, 3.5$, we can find three $\langle y \rangle$ values. They are equal respectively:

$$9.3100 \cdot 10^{-5}, 1.4534 \cdot 10^{-5}, 3.1420 \cdot 10^{-5}.$$

The radioactivity is calculated by Ref. [20]:

$$A = N_i \langle y \rangle \ln 2 / T_{1/2}, \quad (19)$$

where $T_{1/2}$ is the half-life of the radioactive isotope ^{13}N , $T_{1/2} = 10 \text{ min} = 600 \text{ s}$.

Therefore, the value of the radioactivity for $m = 2$ is: $A = 6.99 \cdot 10^5 \text{ Bq}$.

The effect of the density of deuterium gas on the value of radioactivity. The density of deuterium gas is considered as one of the factors affecting the formation of the plasma sheath, its axial and radial velocity, and the parameters of the plasma pinch formed at the end of radial phase, and thus, its effect on the induction generated within the pinch and the voltage generated within it, and later on the current density and the number of ions emitting from the collapse of the pinch.

The calculations of the density of the gas when changing the pressure of deuterium gas from the value $P = 1 \text{ Torr}$ to the value at which focusing does not occur, and then finding the values of the velocities of the axial and radial plasma sheath, the dimensions and the duration of the formed plasma pinch using the Lee code were performed. The results obtained are presented in Table 3.

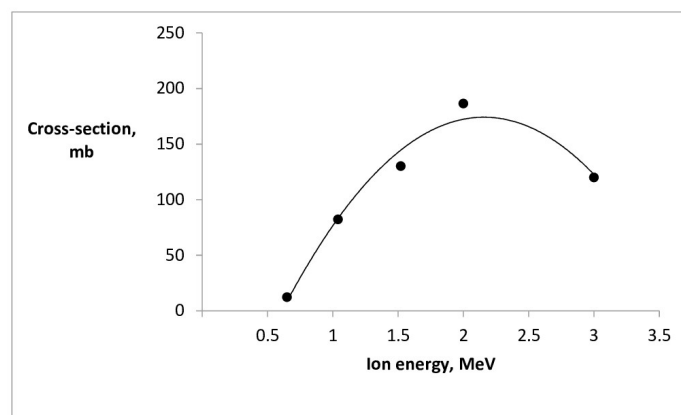


Fig. 3. Cross-section of the $^{12}\text{C}(d, n)^{13}\text{N}$ reaction (taken from (EXFOR) database)

Table 3

**The dependence of some key plasma parameters
on the deuterium gas pressure and density using the Lee code**

Deuterium gas		Plasma sheath velocity		Plasma pinch		
Pressure, Torr	Density, g/m ³	Axial, km/s	Radial, km/s	Radius, mm	Length, mm	Duration, ns
1	220	176	457	3.01	28.06	13.5
2	440	145	371	3.02	28.04	16.7
3	661	129	327	3.04	28.06	19.1
4	881	118	297	3.05	28.04	21.0
5	1102	111	274	3.06	28.05	22.8
6	1322	105	257	3.08	28.03	24.3
7	1543	100	243	3.09	28.02	25.8
8	1763	95	231	3.11	28.05	27.3
9	1984	92	221	3.12	28.03	28.6
10	2204	89	211	3.13	28.03	30.0
11	2424	86	203	3.15	28.05	31.4
12	2645	83	195	3.17	28.02	32.6
13	2865	81	189	3.18	28.04	33.9
14	3086	79	183	3.20	28.03	35.2
15	3306	77	176	3.22	28.04	36.5
16	3527	75	171	3.24	28.05	37.7
17	3747	74	166	3.26	28.04	39.0
18	3968	72	161	3.28	28.04	40.3
19	41885	71	157	3.30	28.02	41.6

The value of the plasma pinch induction, the voltage generated within it, the density of the ion current and the number of the ejected ions were calculated using Eqs. (10) – (13) (see Table 4). Then, using Eq. (19), the value of the radioactivity was calculated with changing in the deuterium gas pressure. The results are shown in Fig. 4.



Table 4

The dependence of some plasma pinch and deuterium ion beam parameters on the deuterium gas pressure using the Lee code

Deuterium gas pressure, Torr	Plasma pinch		Deuterium ion beam	
	Induction	Voltage in it, kV	Current density, kA/m ²	Number of ejected ions
1	0.9439	494.5	31.64	660
2	0.7645	400.5	23.09	595
3	0.6707	351.4	18.95	559
4	0.6074	318.2	16.35	530
5	0.5599	293.3	14.46	509
6	0.5221	273.5	13.04	489
7	0.4924	257.9	11.95	475
8	0.4656	243.9	10.97	462
9	0.4444	232.8	10.24	452
10	0.4237	221.9	9.534	441
11	0.4056	212.5	8.919	432
12	0.3872	202.8	8.336	419
13	0.3747	196.3	7.924	414
14	0.3608	189.0	7.495	407
15	0.3457	181.1	7.022	395
16	0.3341	175.0	6.668	388
17	0.3230	169.2	6.342	382
18	0.3116	163.2	6.010	374
19	0.3023	158.4	5.753	369

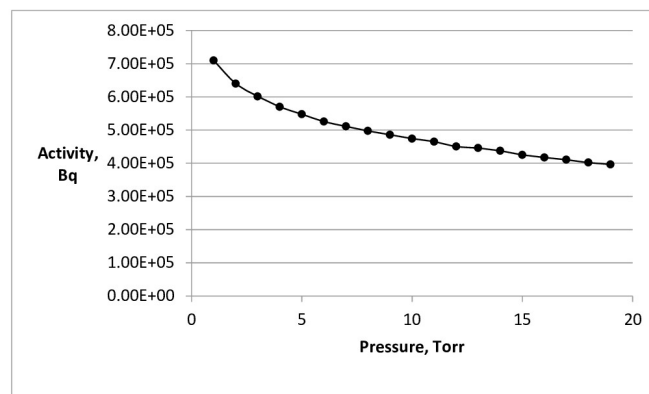


Fig. 4. The plots of the radioactivity values versus the deuterium gas pressure

An analysis of the obtained results allows us to note that an increase in the pressure of deuterium gas has led to an increase in the time of movement of the plasma sheath both axially and radially and consequently decreasing of axial velocity of the plasma from 176 km/s at a pressure of 1 Torr to 71 km/s at the highest pressure value (19 Torr), and the plasma velocity at the top of

the anode radially decreased from 457 km/s to 157 km/s, and thus, the decrease in the value of the energy coming from the capacitor bank to the plasma pinch, and as a result the decrease in the value of the induction inside the plasma pinch and the voltage generated within it, and thus, the number of ions ejected from the plasma pinch according to Eqs. (11) – (13), the value of the radioactivity of the isotope ^{13}N decreases, as shown in Fig. 3, from 710 kBq to 397 kBq. So, decreasing the gas pressure led to an increase in the radioactivity value of the isotope ^{13}N , but in order to make it suitable for use in medicine, rather in PET, the radioactivity value must be within the range 370 – 740 MBq [30] and therefore it is necessary to search for additional methods for increasing the value of radioactivity, apart from the low pressure of deuterium gas, such as increasing the device's operating rate, i. e., exposure of the target to a number of successive shots (i. e., increasing reaction yield) or by increasing the operating power of the device.

Calculation of the radioactivity value when changing the frequency of operation and exposure time. The value of the radioactivity of the isotope ^{13}N was found at repetition rates equal to 1, 5, 10, 16 Hz and the exposure time of the graphite target to deuterium ions equal to 30, 60, 100, 200, 300, 400, 500 s.

The value of the radioactivity was calculated according to the formula given in Ref. [20]:

$$A_v = N_i \cdot \langle \nu \rangle \nu [1 - \exp(-\lambda t)], \quad (20)$$

where ν is the frequency of shots, $\lambda = (\ln 2)/T_{1/2}$ ($T_{1/2}$ is the radioactive half-period); t is the exposure time.

The calculation results are presented in Table 5 and Fig. 5.

Table 5

The dependence of the radioactivity values on the exposure time at different values of the repetition rate

Exposure time, s	Radioactivity value, MBq			
	1 Hz	5 Hz	10 Hz	16 Hz
30	18.9	94.3	189	302
60	34.9	174	349	558
100	53.8	269	538	861
200	97.8	489	978	1560
300	133.0	666	1330	2130
400	164.0	818	1640	2620
500	189.0	944	1890	3020

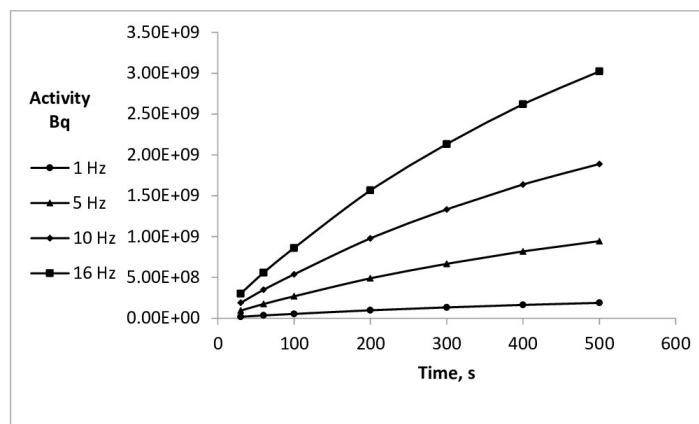


Fig. 5. Plots of the radioactivity values versus the exposure time at different repetition rates



Table 6

The radioactivity values that meet the requirements for use in PET

Radioactivity value, MBq	Exposure time, s	Repetition rate, Hz
489	200	5
538	100	10
558	60	16
666	300	5

It is evident from the results shown in the Table 5 and Fig. 5, that there are four values for the radioactivity of the isotope for use in a PET technique. We specially listed these values in ascending order in the separate Table 6.

Conclusions

This study presents a visualization of the operational conditions that should be met in the NX2 dense plasma focus device as a medium-energy apparatus for the possibility of producing ^{13}N isotope suitable for use in PET. The results also determined the values of the repetition rate and the exposure time required in order to obtain the value of the required radioactivity, where four values were obtained.

This study can be expanded in order to study the effect of the geometric dimensions of the vacuum chamber and the possibility of modifying them for increasing the radioactivity.

We expect that in the current operational conditions, the operating energy of the dense plasma focus device should not be less than 100 kJ in order to obtain the required radioactivity of ^{13}N isotope.

REFERENCES

1. **Mather J. W.**, Formation of a high-density deuterium plasma focus, *Phys. Fluids*. 8 (2) (1965) 366–377.
2. **Filippov N. V., Filippova T. I., Vinogradov V. P.**, Dense high-temperature plasma in a non-cylindrical Z-pinch compression, *Nucl. Fusion, Suppl. Part 2* (January) (1962) 577.
3. **Haines M. G.**, A review of the dense Z-pinch, *Plasma Phys. Control. Fusion*. 53 (9) (2011) 093001.
4. **Al-Hawat S., Akel M., Lee S., Saw S. H.**, Model parameters versus gas pressure in two different plasma focus devices operated in argon and neon, *J. Fusion Energy*. 31 (1) (2012) 13–20.
5. **Lee S., Saw S. H.**, Plasma focus ion beam fluence and flux – For various gases, *Phys. Plasmas*. 20 (6) (2013) 062702.
6. **Mohamed A. E. S.**, A dense plasma focus device as a pulsed neutron source for material identification, A dissertation for the degree of Ph.D., Kansas State University, Kansas, USA, 2015.
7. **Feugeas J. N., Llonch E. C., De González C. O., Galambos G.**, Nitrogen implantation of AISI 304 stainless steel with a coaxial plasma gun, *J. Appl. Phys.* 64 (5) (1988) 2648–2651.
8. **Rawat R. S., Srivastava M. P., Tandon S., Mansingh A.**, Crystallization of an amorphous lead zirconate titanate thin film with a dense-plasma-focus device, *Phys. Rev. B*. 47 (9) (1993) 4858–4862.
9. **Kant C. R., Srivastava M. P., Rawat R. S.**, Thin carbon film deposition using energetic ions of a dense plasma focus, *Phys. Lett. A*. 226 (3–4) (1997) 212–216.
10. **Tan K. S.**, High growth rate synthesis of zinc oxide and carbon based nanostructured materials using dense plasma focus device, A dissertation for the degree Ph.D, Nanyang Technological University, Singapore, 2017.
11. **Rawat R. S.**, Dense plasma focus – High-energy-density pulsed plasma device based novel facility for controlled material processing and synthesis, In book: *Plasma Science and Technology for Emerging Economies*, Springer, Singapore (2017) 39–112.
12. **Zhang T., Lin J., Patran A., et al.**, Optimization of a plasma focus device as an electron beam source for thin film deposition, *Plasma Sources Sci. Technol.* 16 (2) (2007) 250–256.

13. **Pimenov V. N., Demina E. V., Ivanov L. I., et al.**, Damage and modification of materials produced by pulsed ion and plasma streams in Dense Plasma Focus device, *Nukleonika*. 53 (3) (2008) 111–121.
14. **Gribkov V. A.**, Physical processes taking place in dense plasma focus devices at the interaction of hot plasma and fast ion streams with materials under test, *Plasma Phys. Control. Fusion*. 57 (6) (2015) 065010.
15. **Roshan M. V., Lee P., Lee S., et al.**, Backward high energy ion beams from plasma focus, *Phys. Plasmas*. 16 (7) (2009) 074506.
16. **Brzosko J. S., Nardi V.**, High yield of $^{12}\text{C}(d, n)^{13}\text{N}$ and $^{14}\text{N}(d, n)^{15}\text{O}$ reactions in the plasma focus pinch, *Phys. Lett. A*. 155 (2–3) (1991) 162–168.
17. **Roshan M. V., Razaghi S., Asghari F., et al.**, Potential medical applications of the plasma focus in the radioisotope production for PET imaging, *Phys. Lett. A*. 378 (30–31) (2014) 2168–2170.
18. **Sumini M., Mostacci D., Rocchi F., et al.**, Preliminary design of a 150 kJ repetitive plasma focus for the production of 18-F, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*. 562 (2) (2006) 1068–1071.
19. **Shirani B., Abbasi F.**, Prospects for ^{13}N production in a small plasma focus device, *J. Fusion Energy*. 32 (2) (2013) 235–241.
20. **Akel M., Alsheikh Salo S., Ismael S., et al.**, Interaction of the high energy deuterons with the graphite target in the plasma focus devices based on Lee model, *Phys. Plasmas*. 21 (7) (2014) 072507.
21. **Sadeghi H., Amrollahi R., Fazelpour S., Omrani M.**, Simulation of dense plasma focus devices to produce N-13 efficiently, *Laser Part. 37* (2) (2019) 209–216.
22. **Lee S., Saw S. H.**, Plasma focus ion beam fluence and flux – Scaling with stored energy, *Phys. Plasmas*. 19 (11) (2012) 112703.
23. **Lee S., Saw S. H.**, The plasma focus – Numerical experiments, insights and application, In book: *Plasma Science and Technology for Emerging Economies: An AAAPT Experience*, Rawat R. S. (Editor), Springer, Singapore, 2017. 811 p. Pp. 131–137.
24. **Soto L.**, New trends and future perspectives on plasma focus research, *Plasma Phys. Control. Fusion*. 47 (5A) (2005) A361.
25. **Carlqvist P.**, Current limitation and solar flares, *Sol. Phys.* 7 (3) (1969) 377–392.
26. **Talaei A., Sadat Kiai S. M.**, Study the influence of the bank energy on the dynamical pinch in plasma focus, *J. Fusion Energy*. 28 (3) (2009) 304–313.
27. **Young F. C., Golden J., Kapetanakis C. A.**, Diagnostics for intense pulsed ion beams, *Rev. Sci. Instrum.* 48 (4) (1977) 432–443.
28. www.srim.org for the stopping and range of ions in matter.
29. **Michelmann R.**, <https://www-nds.iaea.org/exfor/exfor.htm>.
30. **Castillo S.**, Medical and statistical review of N-13 ammonia Positron Emission Tomography, 1999, Florence Houn, MD MPH FACP, Medical Office.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Mather J. W.** Formation of a high-density deuterium plasma focus // *Physics of Fluids*. 1965. Vol. 8. No. 2. Pp. 366–377.
2. **Filippov N. V., Filippova T. I., Vinogradov V. P.** Dense high-temperature plasma in a non-cylindrical Z-pinch compression // *Nuclear Fusion. Supplement*. 1962. Part 2. January. P. 577.
3. **Haines M. G.** A review of the dense Z-pinch // *Plasma Physics and Controlled Fusion*. 2011. Vol. 53. No. 9. P. 093001.
4. **Al-Hawat S., Akel M., Lee S., Saw S. H.** Model parameters versus gas pressure in two different plasma focus devices operated in argon and neon // *Journal of Fusion Energy*. 2012. Vol. 31. No. 1. Pp. 13–20.
5. **Lee S., Saw S. H.** Plasma focus ion beam fluence and flux – For various gases // *Physics of Plasmas*. 2013. Vol. 20. No. 6. P. 062702.
6. **Mohamed A. E. S.** A dense plasma focus device as a pulsed neutron source for material identification. A dissertation for the degree of Ph.D. Kansas, USA: Kansas State University, 2015. 168 p.
7. **Feugeas J. N., Llonch E. C., De González C. O., Galambos G.** Nitrogen implantation of AISI 304 stainless steel with a coaxial plasma gun // *Journal of Applied Physics*. 1988. Vol. 64. No. 5. Pp. 2648–2651.



8. **Rawat R. S., Srivastava M. P., Tandon S., Mansingh A.** Crystallization of an amorphous lead zirconate titanate thin film with a dense-plasma-focus device // *Physical Review B*. 1993. Vol. 47. No. 9. Pp. 4858–4862.
9. **Kant C. R., Srivastava M. P., Rawat R. S.** Thin carbon film deposition using energetic ions of a dense plasma focus // *Physics Letters A*. 1997. Vol. 226. No. 3–4. Pp. 212–216.
10. **Tan K. S.** High growth rate synthesis of zinc oxide and carbon based nanostructured materials using dense plasma focus device. A dissertation for the degree of Ph.D. Singapore: Nanyang Technological University, 2017.
11. **Rawat R. S.** Dense plasma focus – high-energy-density pulsed plasma device based novel facility for controlled material processing and synthesis // *Plasma Science and Technology for Emerging Economies: An AAAPT Experience*. Rawat R. S. (Editor). Singapore: Springer, 2017. 811 p. Pp. 39–112.
12. **Zhang T., Lin J., Patran A., Wong D., Hassan S. M., Mahmood S., Rawat R. S.** Optimization of a plasma focus device as an electron beam source for thin film deposition // *Plasma Sources Science and Technology*. 2007. Vol. 16. No. 2. Pp. 250–256.
13. **Pimenov V. N., Demina E. V., Ivanov L. I., Gribkov V. A., Dubrovsky A. V., Ugaste U., Tartari A.** Damage and modification of materials produced by pulsed ion and plasma streams in Dense Plasma Focus device // *Nukleonika*. 2008. Vol. 53. No. 3. Pp. 111–121.
14. **Gribkov V. A.** Physical processes taking place in dense plasma focus devices at the interaction of hot plasma and fast ion streams with materials under test // *Plasma Physics and Controlled Fusion*. 2015. Vol. 57. No. 6. P. 065010.
15. **Roshan M. V., Lee P., Lee S., Talebitaher A., Rawat R. S., Springham S. V.** Backward high energy ion beams from plasma focus // *Physics of Plasmas*. 2009. Vol. 16. No. 7. P. 074506.
16. **Brzosko J. S., Nardi V.** High yield of $^{12}\text{C} (d, n)^{13}\text{N}$ and $^{14}\text{N} (d, n)^{15}\text{O}$ reactions in the plasma focus pinch // *Physics Letters A*. 1991. Vol. 155. No. 2–3. Pp. 162–168.
17. **Roshan M. V., Razaghi S., Asghari F., Rawat R. S., Springham S. V., Lee P., Tan T. L.** Potential medical applications of the plasma focus in the radioisotope production for PET imaging // *Physics Letters A*. 2014. Vol. 378. No. 30–31. Pp. 2168–2170.
18. **Sumini M., Mostacci D., Rocchi F., Frignani M., Tartari A., Angeli E., Cucchi G.** Preliminary design of a 150 kJ repetitive plasma focus for the production of 18-F // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2006. Vol. 562. No. 2. Pp. 1068–1071.
19. **Shirani B., Abbasi F.** Prospects for ^{13}N production in a small plasma focus device // *Journal of Fusion Energy*. 2013. Vol. 32. No. 2. Pp. 235–241.
20. **Akel M., Alsheikh Salo S., Ismael S., Saw S. H., Lee S.** Interaction of the high energy deuterons with the graphite target in the plasma focus devices based on Lee model // *Physics of Plasmas*. 2014. Vol. 21. No. 7. P. 072507.
21. **Sadeghi H., Amrollahi R., Fazelpour S., Omrani M.** Simulation of dense plasma focus devices to produce N-13 efficiently // *Laser and Particle Beams*. 2019. Vol. 37. No. 2. Pp. 209–216.
22. **Lee S., Saw S. H.** Plasma focus ion beam fluence and flux – Scaling with stored energy // *Physics of Plasmas*. 2012. Vol. 19. No. 11. P. 112703.
23. **Lee S., Saw S. H.** The plasma focus – Numerical experiments, insights and application // *Plasma Science and Technology for Emerging Economies: An AAAPT Experience*. Rawat R. S. (Editor). Singapore: Springer, 2017. 811 p. Pp. 131–137.
24. **Soto L.** New trends and future perspectives on plasma focus research // *Plasma Physics and Controlled Fusion*. 2005. Vol. 47. No. 5A. P. A361.
25. **Carlqvist P.** Current limitation and solar flares // *Solar Physics*. 1969. Vol. 7. No. 3. Pp. 377–392.
26. **Talaei A., Sadat Kiai S. M.** Study the influence of the bank energy on the dynamical pinch in plasma focus // *Journal of Fusion Energy*. 2009. Vol. 28. No. 3. Pp. 304–313.
27. **Young F. C., Golden J., Kapetanakis C. A.** Diagnostics for intense pulsed ion beams // *Review of Scientific Instruments*. 1977. Vol. 48. No. 4. Pp. 432–443.
28. www.srim.org for the stopping and range of ions in matter
29. **Michelmann R.** <https://www-nds.iaea.org/exfor/exfor.htm>
30. **Castillo S.** Medical and Statistical Review of N-13 Ammonia Positron Emission Tomography. 1999. Florence Houn, MD MPH FACP, Medical Office.

THE AUTHORS

NASSIF Alaa

Al-Wataniya Private University

Al-Wataniya Private University, International Hama–Homs Highway, Hama,
XQ92+PMC, Syrian Arab Republic
alaa.nassif.85@hotmail.com

SAHYOUNI Walid

Al-Baath University

Al-Baath University, Damascus – Aleppo Highway, Homs, PP75+5VC, Syrian
Arab Republic
wsahyouni@albaath-univ.edu.sy

ZEIDAN Ola

Al-Baath University

Al-Baath University, Damascus – Aleppo Highway, Homs, PP75+5VC, Syrian
Arab Republic
ozedan@albaath-univ.edu.sy

KAFA Noha

Al-Baath University

Al-Baath University, Damascus – Aleppo Highway, Homs, PP75+5VC, Syrian
Arab Republic
nohakafa10@gmail.com

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

НАССИФ Алаа — доктор военных наук, профессор инженерного факультета Частного университета Аль-Ватания, г. Хама, Сирийская Арабская Республика.

XQ92+PMC, Syrian Arab Republic, Hama, Al-Wataniya Private University
alaa.nassif.85@hotmail.com

САХЬЮНИ Валид — *Ph.D.*, профессор кафедры физики (исследовательский отдел физики плазмы) Университета Аль-Баас, г. Хомс, Сирийская Арабская Республика.

PP75+5VC, Syrian Arab Republic, Homs, Damascus – Aleppo Highway
wsahyouni@albaath-univ.edu.sy

ЗЕЙДАН Ола — *Ph.D.*, профессор кафедры физики (исследовательский отдел физики плазмы) Университета Аль-Баас, г. Хомс, Сирийская Арабская Республика.

PP75+5VC, Syrian Arab Republic, Homs, Damascus – Aleppo Highway
ozedan@albaath-univ.edu.sy

КАФА Ноха — сотрудник кафедры физики Университета Аль-Баас, г. Хомс, Сирийская Арабская Республика.

PP75+5VC, Syrian Arab Republic, Homs, Damascus – Aleppo Highway
nohakafa10@gmail.com

Received 25.02.2023. Approved after reviewing 20.03.2023. Accepted 20.03.2023.

Статья поступила в редакцию 25.02.2023. Одобрена после рецензирования 20.03.2023. Принята 20.03.2023.

Ядерная физика

Научная статья

УДК 539.12

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16210>

МОДЕЛИ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗНАЧЕНИЙ НЕНАБЛЮДАЕМЫХ ПАРАМЕТРОВ, СВЯЗАННЫХ С ЦЕНТРАЛЬНОСТЬЮ, ДЛЯ ШИРОКОГО СПЕКТРА ЯДЕРНЫХ СИСТЕМ ПРИ ЭНЕРГИИ 200 ГэВ

А. А. Лобанов ✉, **Я. А. Бердников**, **Ю. М. Митранков**

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,

Санкт-Петербург, Россия

✉ lobanov2.aa@edu.spbstu.ru

Аннотация. В работе проведен сравнительный анализ и поиск оптимальной модели машинного обучения, которая позволила бы предсказывать значения ненаблюдаемых величин, характеризующих центральность, основываясь на экспериментальных данных для наблюдаемых величин: числа заряженных частиц и числа нейтральных частиц, рождающихся во взаимодействии как тяжелых, так и легких ультрарелятивистских ядер. Искомые ненаблюдаемые величинами были число раненых нуклонов, участвующих во взаимодействии, и число бинарных нуклон-нуклонных столкновений. В качестве моделей машинного обучения были выбраны и рассмотрены линейная и полиномиальные регрессии различных степеней, дерево решений (ДР), случайный лес (СЛ) и многослойный перцептрон (МП). Точность предсказания моделей характеризовалась и проверялась коэффициентом детерминации. Установлено, что модели ДР, СЛ и МП с наибольшей точностью предсказывают искомые значения, т. е. дают одинаково хорошие результаты.

Ключевые слова: машинное обучение, столкновение ядер, регрессия, дерево решений, случайный лес, многослойный перцептрон

Для цитирования: Лобанов А. А., Бердников Я. А., Митранков Ю. М. Модели машинного обучения для определения значений ненаблюдаемых параметров, связанных с центральностью, для широкого спектра ядерных систем при энергии 200 ГэВ // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2023. Т. 16. № 2. С. 111–120. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16210>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16210>

MACHINE LEARNING MODELS TO DETERMINE UNOBSERVABLE CENTRALITY-RELATED PARAMETER VALUES FOR A WIDE RANGE OF NUCLEAR SYSTEMS AT THE ENERGY OF 200 GeV

A. A. Lobanov ✉, **Ya. A. Berdnikov**, **Iu. M. Mitrانков**

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

✉ lobanov2.aa@edu.spbstu.ru

Abstract. In the paper, a comparative analysis and a search for the optimal machine learning model have been conducted. The model should predict the values of unobservable centrality-related quantities based on the experimental data for observable quantities, namely, the number of charged particles and the number of neutral ones born in the interactions of both heavy and light ultrarelativistic nuclei. The sought-for unobservable values were the numbers of wounded nucleons involved in the interactions and of the binary nucleon-nucleon collisions. Linear and polynomial regressions of various degrees, a decision tree (DT), a random forest (RF), and a multilayer perceptron (MP) were chosen and considered as machine learning models. The prediction accuracy of the models was characterized and tested by the coefficient of determination. The DT, RF, and MP models were found to predict the desired values with the highest accuracy, i.e., they gave equally good results.

Keywords: machine learning, nuclei collisions, regression, decision tree, random forest, multilayer perceptron

For citation: Lobanov A. A., Berdnikov Ya. A., Mitrnikov Iu. M., Machine learning models to determine unobservable centrality-related parameter values for a wide range of nuclear systems at the energy of 200 GeV, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 16 (2) (2023) 111–120. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16210>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

Интерес к методам машинного обучения обусловлен их хорошими результатами в различных областях, начиная от речевых моделей и до генерации изображений.

Вследствие этого стоит использовать известные и разрабатывать новые алгоритмы машинного обучения в ядерной физике, физике элементарных частиц и физике высоких энергий.

Физика ультрарелятивистских столкновений ядер — одна из многообещающих и интереснейших областей современных фундаментальных исследований, связанных с необычным состоянием вещества — кварк-глюонной материей [1].

Изучение особенностей взаимодействий ядер при высоких энергиях, как правило, осуществляется в коллайдерных экспериментах, в которых измеряются характеристики частиц, рожденных в столкновениях пучков ядер [2].

Энергия пучка ядер обычно выражается величиной энергии, приходящейся на один нуклон ядра. Это позволяет сопоставлять соударения ядер с протонными соударениями; при этом предполагается, что движущиеся ядра представляют собой пучок нуклонов, а столкновение ядер — это комбинация парных столкновений нуклонов от разных ядер.

Как было установлено [3], важным свойством соударений ядер явилось значительное увеличение средней множественности (рассчитана на одно парное столкновение внутриядерных нуклонов) по отношению к средней множественности, наблюдаемой в парном столкновении свободных (не внутриядерных) нуклонов.

Количество нуклонных пар N_{coll} , которые вступали во взаимодействие, и число раненых нуклонов N_{part} при соударении ядер соответствует понятию центральности соударения [4]. Центральность определяет объем области перекрытия сталкивающихся ядер и связана с прицельным параметром соударения (рис. 1).

Объем перекрытия, в свою очередь, связан с количеством N_{coll} нуклонов-участников взаимодействия и числом раненых нуклонов N_{part} , находящихся в этом объеме и испытавших неупругое рассеяние. Для каждого столкновения ядер (события) величины N_{coll} и N_{part} невозможно определить экспериментально. Однако еще ранние данные, полученные на ускорителях RHIC (Relativistic Heavy Ion Collider — релятивистский коллайдер тяжелых ионов) и SPS (Super Proton Synchrotron — суперпротонный синхротрон) [5, 6], показали, что множественность частиц (или их суммарная поперечная энергия) прямо пропорциональны N_{coll} и N_{part} . Это означает, что для выделенных значений множественности (или суммарной поперечной энергии) можно определить величины N_{coll} и N_{part} .

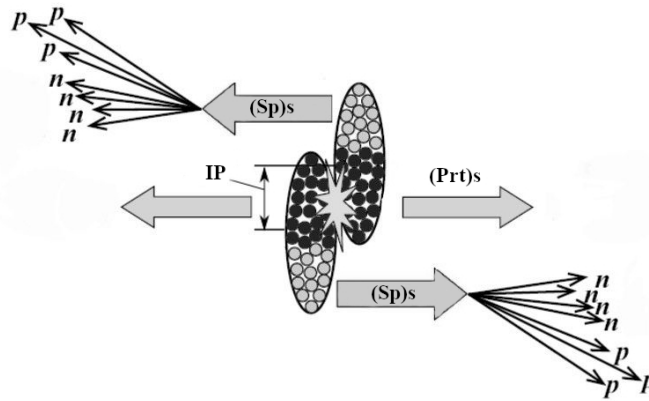


Рис. 1. Схематическое представление ядерной реакции:
 (Sp)s – спекторы; (Prt)s – участники; IP – прицельный параметр.
 Показаны нуклоны, вступавшие во взаимодействие (черные кружки), и
 пролетевшие мимо (серые кружки); p – протоны, n – нейтроны

Целью настоящей работы являлась разработка оптимальной модели машинного обучения, которая бы позволяла предсказывать значения ненаблюдаемых величин, характеризующих центральность.

Эти ненаблюдаемые величины – число раненых нуклонов, участвующих во взаимодействии, и число бинарных нуклон-нуклонных столкновений.

Основой предсказания должны служить величины, наблюдаемые на эксперименте: число заряженных частиц и число нейтронов, рождающихся в каждом отдельном ядро-ядерном взаимодействии.

Методика моделирования и вычислений

Модель машинного обучения должна предсказывать число раненых нуклонов N_{part} и число бинарных нуклон-нуклонных столкновений N_{coll} в ядро-ядерном столкновении при заданной начальной энергии. В качестве параметров модели были выбраны число заряженных и число нейтральных частиц в каждом событии, в интервалах псевдобыстроты $3 < |\eta| < 4$ и $5 < |\eta| < 8$ соответственно. Выбор диапазонов диктовался экспериментальными данными, и указанные интервалы были взяты близкими к используемым в экспериментах [2, 7]. С целью расширения работоспособности модели для различных систем (ядер) столкновений, к перечисленным выше параметрам были добавлены число протонов и число нейтральных частиц во взаимодействующих ядрах.

В связи с тем, что величины N_{part} и N_{coll} невозможно определить на эксперименте, для обучения были взяты N_{part} и N_{coll} , предварительно полученные в настоящей работе на основе использования генератора Монте-Карло PYTHIA8/Angantyr версии 8,307 [8].

Во всех рассматриваемых ядро-ядерных взаимодействиях энергия в системе центра масс на одно нуклон-нуклонное столкновение была выбрана равной $\sqrt{s_{NN}} = 200$ ГэВ. Данная энергия используется в большом числе экспериментов на коллайдере RHIC [2].

Число сгенерированных столкновений ядер составляло 100 тыс.

С точки зрения машинного обучения, предсказание значений N_{part} и N_{coll} в зависимости от множественностей заряженных частиц N_{ch} и нейтронов N_{neut} – это задача регрессии [9] (обучение с учителем), поэтому в качестве моделей машинного обучения были выбраны и рассмотрены методы, наиболее часто используемые для данного типа задач: линейная регрессия [10], полиномиальные регрессии различных степеней [10], дерево решений [11], случайный лес [12] и многослойный перцептрон [13].

Гиперпараметры моделей (параметры, которые не определяются в ходе обучения) были подобраны с использованием библиотеки Optuna [14]. В качестве алгоритма был выбран Tree Parzen Estimators [15].

Характеристикой точности предсказания моделей выступал коэффициент детерминации R^2 [16], который следует выражению

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^N y_i^2},$$

где y_i – эталонные значения (например, N_{coll}), $\hat{y}_i$ – значения величины N_{coll} , предсказанные моделью, N – число значений.

Величина коэффициента детерминации R^2 имеет максимальное значение, равное 1. Чем оно ближе к единице, тем ближе к эталонным будут значения, полученные с помощью модели. Качество предсказания моделью значений N_{coll} и N_{part} характеризовалось средним арифметическим значением их коэффициентов детерминации (так как в работе предполагалось предсказывать значения двух величин). Далее под R^2 подразумевается это среднее арифметическое.

Определение доверительных интервалов и погрешностей коэффициента детерминации R^2 выполнялось методом бутстрэп (англ. bootstrap) [17].

Этот численный метод позволяет исследовать статистические распределения. Он основан на многократной генерации выборок методом Монте-Карло на базе имеющейся выборки (введен в 1977 году Брэдли Эфроном и основан на генерации эмпирического распределения [18] по имеющейся выборке). Использование эмпирического распределения как теоретического распределения вероятностей позволяет сгенерировать большое число псевдовыборок произвольного размера с помощью генератора случайных чисел. На полученном множестве псевдовыборок проводится оценка среднего значения, погрешности и строится доверительный интервал для исследуемой случайной величины с доверительной вероятностью $p = 0,997$.

Для каждого ядро-ядерного взаимодействия (используется 100 тыс. столкновений ядер, сгенерированных в PYTHIA8/Angantyr) можно получить значения N_{coll} , N_{part} , N_{ch} . На этой основе строится зависимость N_{coll} , N_{part} от множественности заряженных частиц N_{ch} для реакции столкновения ядер золота Au + Au при энергии $\sqrt{s_{NN}} = 200$ ГэВ (исходные данные).

На рис. 2, а приведена зависимость N_{coll} от N_{ch} , полученная описанным здесь образом. Видно, что N_{coll} , N_{ch} имеют некоторые распределения, возникающие при моделировании в пакете PYTHIA8/Angantyr. С целью ускорения обучения и оптимизации работы моделей, эти распределения величин были разделены на 50 интервалов, каждый из которых был охарактеризован своим средним значением физической величины. На рис. 2, б представлена такая усредненная зависимость числа нуклон-нуклонных столкновений (N_{coll}) от средней множественности заряженных частиц (N_{ch}).

Полученные 50 интервалов были разбиты случайным образом на 80 % для обучения моделей и на 20 % для их проверки.

Сходная расчетная картина имеет место и для зависимости N_{part} от N_{ch} .

Сравнение линейной и полиномиальной моделей машинного обучения для предсказания зависимости N_{coll} (N_{ch}) в реакции Au+Au

Как было отмечено выше, в данной работе использовались следующие модели машинного обучения: линейная регрессия, полиномиальные регрессии различных степеней, дерево решений, случайный лес и многослойный перцептрон.

Линейная и полиномиальная регрессии. Для начала рассмотрим указанные простейшие модели. В качестве модели полиномиальной регрессии были выбраны квадратичная и кубическая функции, чтобы избежать переобучения модели при более высоких степенях полинома [19]. Для их сравнения была рассмотрена система столкновения ядер золота (Au + Au) при значении энергии взаимодействия $\sqrt{s_{NN}} = 200$ ГэВ.

На рис. 2, а приведена аппроксимация зависимости числа нуклон-нуклонных столкновений от множественности заряженных частиц линейной, квадратичной и кубической функциями. На рис. 2, б представлена аппроксимация теми же тремя функциями зависимости усредненного числа раненых нуклонов (N_{coll}) от средней множественности заряженных частиц (N_{ch}).

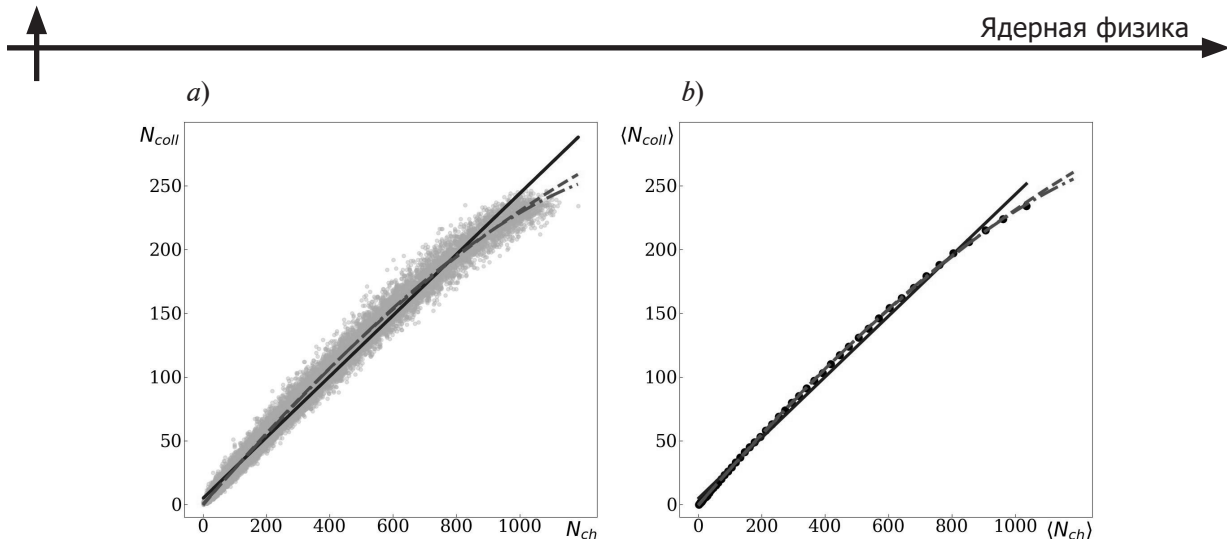


Рис. 2. Исходная (область серого цвета) (a) и усредненная (символы) (b) расчетные зависимости числа нуклон-нуклонных столкновений ядер золота от исходной (a) и усредненной (b) множественности заряженных частиц, а также аппроксимации данных различными функциями: линейной (сплошные прямые), квадратичной (пунктиры) и кубической (штрихпунктиры)

Как следует из анализа данных на рис. 2, для аппроксимации линейной функцией наблюдается систематическое завышение числа раненых нуклонов при высоких значениях множественности заряженных частиц. Поэтому далее будут рассматриваться расчетные результаты только для полиномов 2-й и 3-й степеней.

Результаты предсказания моделями машинного обучения зависимости $N_{coll}(N_{ch})$ для столкновений тяжелых ядер

Для того чтобы оценить возможности моделей по обобщению зависимостей и их определению, рассмотрим обучение моделей на симметричных системах столкновения тяжелых ядер: меди (Cu + Cu), ксенона (Xe + Xe), золота (Au + Au), свинца (Pb + Pb) и урана (U + U), а также их проверку на несимметричных системах (см. табл. 1).

Здесь представлена зависимость R^2 для различных моделей и различных ядерных систем, на которых модели не обучались. Как следует из анализа данных табл. 1, для большинства систем столкновений тяжелых ядер полиномиальная зависимость 3-й степени дает результаты, заметно худшие и отличные от остальных моделей. Для такой модели коэффициент детерминации R^2 во многих системах существенно меньше единицы. В связи с этим, ее дальнейшее рассмотрение представляется нецелесообразным.

Полученные значения коэффициента детерминации совпадают в пределах погрешностей для всех моделей (кроме полинома 3-й степени) в рамках одной системы (см. табл. 1). Исключение наблюдается для полиномиальной регрессии 3-й степени, для которой величина R^2 статистически значимо отличается от остальных моделей.

Результаты предсказания для столкновений легких ядер с тяжелыми

В данном разделе рассмотрен случай обучения моделей на столкновениях легких ядер с тяжелыми:

$$p + Au, p + Cu, d + Au, d + Cu, He + Au, He + Cu,$$

где p – протоны, d – ядра дейтерия.

При этом проверяется корректность моделей на несимметричных системах, перечисленных в табл. 2. Эта ситуация интересна тем, что она позволяет провести дальнейшее обобщение на различные (отличные от ранее рассмотренных) ядерные системы столкновений и проверить, насколько хорошо модели могут работать в данном случае.

В табл. 2 представлена зависимость коэффициента детерминации для рассматриваемых в данной работе моделей и различных ядерных систем, на которых модели не обучались. Из данных таблицы следует, что для большинства систем столкновений полиномиальная зависимость 2-й степени дает заметно худшие (статистически оправданные) результаты, в

Таблица 1

**Значения коэффициента детерминации для различных моделей
и несимметричных систем ядер**

Система ядер	Значение коэффициента детерминации R^2 для модели				
	Полином степени		Дерево решений	Случайный лес	Многослойный перцептрон
	2-й	3-й			
Cu + Xe	$0,990 \pm 0,025$	$0,175 \pm 0,005$	$0,979 \pm 0,030$	$0,981 \pm 0,021$	$0,967 \pm 0,023$
Cu + Au	$0,986 \pm 0,023$	$-2,301 \pm 0,328$	$0,963 \pm 0,024$	$0,969 \pm 0,028$	$0,934 \pm 0,025$
Cu + Pb	$0,984 \pm 0,026$	$-0,087 \pm 0,442$	$0,960 \pm 0,027$	$0,963 \pm 0,026$	$0,926 \pm 0,024$
Cu + U	$0,982 \pm 0,029$	$0,460 \pm 0,769$	$0,960 \pm 0,026$	$0,961 \pm 0,031$	$0,921 \pm 0,024$
Xe + Au	$0,997 \pm 0,028$	$0,155 \pm 0,004$	$0,991 \pm 0,027$	$0,992 \pm 0,030$	$0,987 \pm 0,029$
Xe + Pb	$0,996 \pm 0,026$	$-0,284 \pm 0,013$	$0,990 \pm 0,026$	$0,991 \pm 0,027$	$0,984 \pm 0,029$
Xe + U	$0,996 \pm 0,028$	$-0,224 \pm 0,119$	$0,987 \pm 0,029$	$0,989 \pm 0,026$	$0,977 \pm 0,022$
Au + Pb	$1,000 \pm 0,031$	$0,999 \pm 0,025$	$0,998 \pm 0,024$	$0,999 \pm 0,026$	$0,999 \pm 0,030$
Au + U	$0,999 \pm 0,024$	$0,901 \pm 0,024$	$0,998 \pm 0,030$	$0,998 \pm 0,027$	$0,996 \pm 0,027$
Pb + U	$0,999 \pm 0,027$	$0,963 \pm 0,026$	$0,998 \pm 0,027$	$0,998 \pm 0,031$	$0,997 \pm 0,028$

Примечание. Представлены данные по проверке моделей для ядерных систем, на которых модели не обучались.

Таблица 2

**Значения коэффициента детерминации для четырех моделей
и для систем столкновений легких ядер с тяжелыми**

Система ядер	Значение коэффициента детерминации R^2 для модели			
	Полином 2-й степени	Дерево решений	Случайный лес	Многослойный перцептрон
$p + U$	$0,511 \pm 0,016$	$0,988 \pm 0,031$	$0,965 \pm 0,026$	$0,953 \pm 0,026$
$p + Xe$	$0,978 \pm 0,029$	$0,990 \pm 0,028$	$0,973 \pm 0,026$	$0,947 \pm 0,026$
$d + Pb$	$0,856 \pm 0,022$	$0,996 \pm 0,028$	$0,987 \pm 0,027$	$0,983 \pm 0,027$
$d + U$	$0,507 \pm 0,015$	$0,996 \pm 0,023$	$0,983 \pm 0,027$	$0,983 \pm 0,026$
$d + Xe$	$0,990 \pm 0,031$	$0,988 \pm 0,024$	$0,982 \pm 0,024$	$0,973 \pm 0,022$
He + Pb	$0,863 \pm 0,023$	$0,996 \pm 0,033$	$0,990 \pm 0,026$	$0,991 \pm 0,024$
He + U	$0,597 \pm 0,016$	$0,993 \pm 0,026$	$0,977 \pm 0,026$	$0,992 \pm 0,024$
He + Xe	$0,989 \pm 0,030$	$0,989 \pm 0,026$	$0,982 \pm 0,024$	$0,983 \pm 0,023$

Примечание. Представлены данные по проверке моделей для ядерных систем, на которых модели не обучались.



отличие от остальных моделей. Для нее коэффициент детерминации во многих системах существенно отличен от единицы. Как и в первом случае, ее дальнейшее рассмотрение представляется нецелесообразным.

Полученные значения коэффициента детерминации совпадают в пределах погрешностей для всех остальных моделей (кроме результатов для полинома 2-й степени) в рамках одной системы.

Обобщенный случай

Наибольший интерес представляет возможность применимости моделей при рассмотрении взаимодействия как легких ядер с тяжелыми, так и тяжелых с тяжелыми. Обучение моделей для таких ситуаций производилось на совокупности систем столкновений как легких, так и тяжелых ядер, рассмотренных в двух предыдущих разделах:

$$\text{Cu} + \text{Cu}, \text{Xe} + \text{Xe}, \text{Au} + \text{Au}, \text{Pb} + \text{Pb}, \text{U} + \text{U};$$

$$p + \text{Au}, p + \text{Cu}, d + \text{Au}, d + \text{Cu}, \text{He} + \text{Au}, \text{He} + \text{Cu}.$$

Проверка точности предсказания проводилась на системах взаимодействия, перечисленных в табл. 3. Там же представлены значения R^2 для различных моделей в зависимости от системы столкновения. Анализ полученных результатов приводит к заключению, что все модели дают сходные значения коэффициента детерминации с учетом погрешностей.

Таблица 3

Обобщение результатов расчетов значений коэффициента детерминации для трех моделей и различных систем ядер, на которых не проводилось обучение

Система ядер	Значение коэффициента детерминации R^2 для модели		
	Дерево решений	Случайный лес	Многослойный перцептрон
$p + \text{U}$	$0,984 \pm 0,030$	$0,954 \pm 0,026$	$0,955 \pm 0,026$
$p + \text{Xe}$	$0,984 \pm 0,029$	$0,960 \pm 0,024$	$0,956 \pm 0,025$
$d + \text{Pb}$	$0,996 \pm 0,027$	$0,982 \pm 0,024$	$0,990 \pm 0,026$
$d + \text{U}$	$0,990 \pm 0,024$	$0,974 \pm 0,025$	$0,987 \pm 0,025$
$d + \text{Xe}$	$0,984 \pm 0,022$	$0,971 \pm 0,023$	$0,971 \pm 0,026$
$\text{He} + \text{Pb}$	$0,997 \pm 0,026$	$0,985 \pm 0,024$	$0,991 \pm 0,029$
$\text{He} + \text{U}$	$0,993 \pm 0,026$	$0,981 \pm 0,029$	$0,990 \pm 0,030$
$\text{He} + \text{Xe}$	$0,985 \pm 0,024$	$0,987 \pm 0,032$	$0,987 \pm 0,026$
$\text{Cu} + \text{Xe}$	$0,980 \pm 0,025$	$0,982 \pm 0,031$	$0,990 \pm 0,027$
$\text{Cu} + \text{Au}$	$0,969 \pm 0,023$	$0,965 \pm 0,025$	$0,983 \pm 0,023$
$\text{Cu} + \text{Pb}$	$0,965 \pm 0,027$	$0,961 \pm 0,025$	$0,981 \pm 0,029$
$\text{Cu} + \text{U}$	$0,959 \pm 0,024$	$0,959 \pm 0,023$	$0,980 \pm 0,027$
$\text{Xe} + \text{Au}$	$0,991 \pm 0,023$	$0,992 \pm 0,029$	$0,996 \pm 0,024$
$\text{Xe} + \text{Pb}$	$0,991 \pm 0,027$	$0,991 \pm 0,029$	$0,995 \pm 0,028$
$\text{Xe} + \text{U}$	$0,988 \pm 0,026$	$0,987 \pm 0,025$	$0,993 \pm 0,026$
$\text{Au} + \text{Pb}$	$0,999 \pm 0,027$	$0,999 \pm 0,027$	$0,999 \pm 0,023$
$\text{Au} + \text{U}$	$0,997 \pm 0,028$	$0,998 \pm 0,026$	$0,998 \pm 0,025$
$\text{Pb} + \text{U}$	$0,998 \pm 0,025$	$0,999 \pm 0,030$	$0,999 \pm 0,028$

Заключение

В данной работе с целью определения оптимального алгоритма для получения ненаблюдаемых в эксперименте параметров, характеризующих центральность столкновения, а именно — числа раненых нуклонов и числа бинарных нуклонных столкновений, на основе наблюдаемых величин — множественности заряженных частиц и числа нейтронов, рожденных в столкновении, был проведен сравнительный анализ моделей машинного обучения. Привлекались модели полиномиальной регрессии различных степеней, дерева решений, случайного леса и многослойного перцептрона.

В результате анализа удалось установить, что дерево решений, случайный лес и многослойный перцептрон с наибольшей точностью ($R^2 \gtrsim 0,95$) предсказывают значения величин N_{part} и N_{coll} , т. е. дают одинаково хорошие результаты (в пределах ошибок), которые, однако, получены для фиксированной начальной энергии.

В качестве естественного продолжения настоящей работы предполагается ввести дополнительный параметр в виде начальной энергии $\sqrt{s_{NN}}$ сталкивающихся ядер с целью расширения диапазона применимости рассмотренных моделей на произвольный диапазон начальных энергий.

В заключение отметим, что расчеты были произведены на процессоре Intel® Core™ i9-9980XE и видеокарте NVIDIA GeForce RTX™ 2080 Ti. Объем оперативной памяти составлял 64 Гб.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шуряк Э. В. Кварк-глюонная плазма // Успехи физических наук. 1982. Т. 138. № 2. С. 327–328.
2. Morrison D. P., Akiba Y., Alford O., et al. The PHENIX experiment at RHIC // Nuclear Physics A. 1998. Vol. 638. No. 1–2. Pp. 565c–569c.
3. ATLAS Collaboration, Aad G., Abbott B., et al. Measurement of the centrality dependence of the charged particle pseudorapidity distribution in lead-lead collisions at $\sqrt{s_{NN}} = 2.76$ TeV with the ATLAS detector // Physics Letters B. 2012. Vol. 710. No. 3. Pp. 363–382.
4. Aguiar C. E., Andrade R., Grassi F., Hama Y., Kodama T., Osada T., Socolowski Jr. O. Comparison between classification using impact parameter and using number of participants in relativistic nuclear collisions // Brazilian Journal of Physics. 2004. Vol. 34. No. 1a. Pp. 319–321.
5. Adcox K., Adler S. S., Ajitanand N. N., et al. Centrality dependence of charged particle multiplicity in Au-Au collisions at $\sqrt{s_{NN}} = 130$ GeV // Physical Review Letters. 2001. Vol. 86. No. 16. Pp. 3500–3505.
6. UAS Collaboration, Alpgård K., Ansorge R. E., et al. Charged particle multiplicities at the CERN SPS collider // Physics Letters B. 1981. Vol. 107. No. 4. Pp. 315–319.
7. Harris J. W., STAR Collaboration, Adams D. L., et al. The STAR experiment at the relativistic heavy ion collider // Nuclear Physics A. 1994. Vol. 566. 3 January. Pp. 277–285.
8. Sjöstrand T., Mrenna S., Skands P. A brief introduction to PYTHIA 8.1 // Computer Physics Communications. 2008. Vol. 178. No. 11. Pp. 852–867.
9. Фёрстер Э., Рёни Б. Методы корреляционного и регрессионного анализа. Пер. с нем. М.: Финансы и статистика, 1983. 303 с.
10. Yan X., Su X. Linear regression analysis: Theory and computing. Singapore: World Scientific, 2009. 348 p.
11. Quinlan J. R. Induction of decision trees // Machine Learning. 1986. Vol. 1. No. 1. Pp. 81–106.
12. Ho T. K. Random decision forests // Proceedings of 3rd International Conference on Document Analysis and Recognition. Montreal, QC, Canada. 14–16 August, 1995. Vol. 1. Pp. 278–282.
13. Хайкин С. Нейронные сети. Полный курс. Пер. с англ. 2-е изд. М.: Изд-во «Вильямс», 2019. 1104 с.
14. Akiba T., Sano S., Yanase T., Ohta T., Koyama M. Optuna: A next-generation hyperparameter optimization framework // Proceedings of the 25th ACM SIGKDD International Conference on Knowledge Discovery & Data Mining. 2019. Pp. 2623–2631.
15. Bergstra J., Bardenet R., Bengio Y., Kégl B. Algorithms for hyper-parameter optimization // Advances in Neural Information Processing Systems 24 (NIPS 2011). Edited by J. Shawe-Taylor, R. Zemel, P. Bartlett, F. Pereira, K. Q. Weinberger. 2011. Vol. 24. Pp. 1–6.

16. **Barten A. P.** The coefficient of determination for regression without a constant term // Heijmans R., Neudecker H. (Eds.) The practice of econometrics. International Studies in Economics and Econometrics. Vol. 15. Dordrecht: Springer, 1987. Pp. 181–189.
17. **Efron B.** Bootstrap methods: Another look at the jackknife // The Annals of Statistics. 1979. Vol. 7. No. 1. Pp. 1–26.
18. **Shorack G. R., Wellner J. A.** Empirical processes with applications to statistics (Classics in Applied Mathematics, Series No. 59). Published by Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, USA, 2009. 348 p.
19. **Tetko I. V., Livingstone D. J., Luik A. I.** Neural network studies. 1. Comparison of overfitting and overtraining // Journal of Chemical Information and Computer Sciences. 1995. Vol. 35. No. 5. Pp. 826–833.

REFERENCES

1. **Shurjak E. V.**, The quark-gluon plasma, Phys. Usp. 25 (10) (1982) 760–761.
2. **Morrison D. P., Akiba Y., Alford O., et al.**, The PHENIX experiment at RHIC, Nucl. Phys. A. 638 (1–2) (1998) 565c–569c.
3. ATLAS Collaboration, **Aad G., Abbott B., et al.**, Measurement of the centrality dependence of the charged particle pseudorapidity distribution in lead-lead collisions at $\sqrt{s_{NN}} = 2.76$ TeV with the ATLAS detector, Phys. Lett. B. 710 (3) (2012) 363–382.
4. **Aguar C. E., Andrade R., Grassi F., et al.**, Comparison between classification using impact parameter and using number of participants in relativistic nuclear collisions, Braz. J. Phys. 34 (1a) (2004) 319–321.
5. **Adcox K., Adler S. S., Ajitanand N. N., et al.**, Centrality dependence of charged particle multiplicity in Au-Au collisions at $\sqrt{s_{NN}} = 130$ GeV, Phys. Rev. Lett. 86 (16) (2001) 3500–3505.
6. UAS Collaboration, **Alpgård K., Ansorge R. E., et al.**, Charged particle multiplicities at the CERN SPS collider, Phys. Lett. B. 107 (4) (1981) 315–319.
7. **Harris J. W., STAR Collaboration, Adams D. L., et al.**, The STAR experiment at the relativistic heavy ion collider, Nucl. Phys. A. 566 (3 January) (1994) 277–285.
8. **Sjöstrand T., Mrenna S., Skands P.**, A brief introduction to PYTHIA 8.1, Comp. Phys. Commun. 178 (11) (2008) 852–867.
9. **Förster E., Rönz B.**, Methoden der Korrelations- und Regressionanalyse, Verlag Die Wirtschaft, Berlin, 1979.
10. **Yan X., Su X.**, Linear regression analysis: Theory and computing, World Scientific, Singapore, 2009.
11. **Quinlan J. R.**, Induction of decision trees, Mach. Learn. 1 (1) (1986) 81–106.
12. **Ho T. K.**, Random decision forests, Proc. 3rd Int. Conf. Document Analysis and Recognition, Montreal, QC, Canada. 14–16 Aug. 1995. IEEE. 1 (1995) 278–282.
13. **Haykin S.** Neural networks. A comprehensive foundation. Prentice Hall, New Jersey, USA, 1998.
14. **Akiba T., Sano S., Yanase T., et al.**, Optuna: A next-generation hyperparameter optimization framework, Proc. 25th ACM SIGKDD Int. Conf. Knowledge Discovery & Data Mining (2019) 2623–2631.
15. **Bergstra J., Bardenet R., Bengio Y., Kégl B.**, Algorithms for hyper-parameter optimization, In book: Advances in Neural Information Processing Systems 24 (NIPS 2011). Edited by J. Shawe-Taylor, R. Zemel, P. Bartlett, F. Pereira, K. Q. Weinberger. 24 (2011) 1–6.
16. **Barten A. P.**, The coefficient of determination for regression without a constant term, In book: Heijmans R., Neudecker H. (Eds.) The practice of econometrics (International Studies in Economics and Econometrics. Vol. 15). Springer, Dordrecht (1987) 181–189.
17. **Efron B.**, Bootstrap methods: Another look at the jackknife, Ann. Stat. 7 (1) (1979) 1–26.
18. **Shorack G. R., Wellner J. A.**, Empirical processes with applications to statistics (Classics in Applied Mathematics, Ser. No. 59). Publ. by SIAM, Philadelphia, USA, 2009.
19. **Tetko I. V., Livingstone D. J., Luik A. I.**, Neural network studies. 1. Comparison of overfitting and overtraining, J. Chem. Inf. Comput. Sci. 35 (5) (1995) 826–833.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ЛОБАНОВ Андрей Александрович — студент Физико-механического института Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

lobanov2.aa@edu.spbstu.ru

ORCID: 0000-0002-8910-4775

БЕРДНИКОВ Ярослав Александрович — доктор физико-математических наук, профессор Высшей школы фундаментальных физических исследований Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

berdnikov@spbstu.ru

ORCID: 0000-0003-0309-5917

МИТРАНКОВ Юрий Михайлович — ассистент Высшей школы фундаментальных физических исследований Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

mitrankovy@gmail.com

ORCID: 0000-0002-9774-2339

THE AUTHORS

LOBANOV Andrey A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

lobanov2.aa@edu.spbstu.ru

ORCID: 0000-0002-8910-4775

BERDNIKOV Yaroslav A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

berdnikov@spbstu.ru

ORCID: 0000-0003-0309-5917

MITRANKOV Iurii M.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

mitrankovy@gmail.com

ORCID: 0000-0002-9774-2339

Статья поступила в редакцию 18.01.2023. Одобрена после рецензирования 30.01.2023. Принята 31.01.2023.

Received 18.01.2023. Approved after reviewing 30.01.2023. Accepted 31.01.2023.

Научная статья

УДК 539.12

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16211>

МОДЕЛИ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ НАХОЖДЕНИЯ ЗНАЧЕНИЙ НЕНАБЛЮДАЕМЫХ ПАРАМЕТРОВ, ОПИСЫВАЮЩИХ ЦЕНТРАЛЬНОСТЬ, ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ РАЗЛИЧНЫХ ЯДЕР В ЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ ДИАПАЗОНЕ ОТ 40 ДО 200 ГэВ

А. А. Лобанов ✉, **А. Я. Бердников**, **М. М. Митранкова**

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,

Санкт-Петербург, Россия

✉ lobanov2.aa@edu.spbstu.ru

Аннотация. Данная работа продолжает исследования возможностей моделей машинного обучения, направленные на поиск оптимального пути предсказания значений ненаблюдаемых величин, характеризующих центральность, основываясь на экспериментальных данных для наблюдаемых величин: числа заряженных частиц и числа нейтронов, рождающихся во взаимодействии ультрарелятивистских ядер. Искомые ненаблюдаемые величинами были число раненых нуклонов, участвующих во взаимодействии, и число бинарных нуклон-нуклонных столкновений. В качестве моделей машинного обучения были протестированы дерево решений, случайный лес и многослойный перцептрон (МП). Точность предсказания моделей характеризовалась коэффициентом детерминации R^2 . Получены зависимости значений R^2 от начальных энергий (40 – 200 ГэВ) для разных систем сталкивающихся ядер. Установлено, что модель МП способна с хорошей точностью предсказывать значения искомых величин в широком диапазоне начальных энергий для различных систем ядерных взаимодействий.

Ключевые слова: машинное обучение, столкновение ядер, начальная энергия, коэффициент детерминации, многослойный перцептрон

Для цитирования: Лобанов А. А., Бердников А. Я., Митранкова М. М. Модели машинного обучения для нахождения значений ненаблюдаемых параметров, описывающих центральность, при столкновениях различных ядер в энергетическом диапазоне от 40 до 200 ГэВ // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2023. Т. 16. № 2. С. 121–131. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16211>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16211>

MACHINE LEARNING MODELS TO FIND UNOBSERVABLE CENTRALITY-RELATED PARAMETER VALUES IN COLLISIONS OF DIFFERENT NUCLEI IN THE INITIAL ENERGY RANGE FROM 40 TO 200 GeV

A. A. Lobanov ✉, **A. Ya. Berdnikov**, **M. M. Mitrankova**

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

✉ lobanov2.aa@edu.spbstu.ru

Abstract. This paper continues studies in machine learning models capabilities aimed to finding the best way to predict the values of unobservable quantities that characterize centrality, based on experimental data for observable quantities: the number of charged particles and the number of neutrons produced in ultrarelativistic nuclear interactions. The sought-for unobservable quantities were the number of wounded nucleons involved in the interaction and the number of binary nucleon-nucleon collisions. A decision tree, a random forest, and a multilayer perceptron (MP) were tested as machine learning models. The prediction accuracy of the models was characterized by the coefficient of determination R^2 . Dependences of R^2 values on initial energies (40 – 200 GeV) for different systems of colliding nuclei were obtained. The MP model was found to be able to predict the values of unknown quantities in a wide range of initial energies for different systems of nuclear interactions with good accuracy.

Keywords: machine learning, nuclei collisions, initial energy, R-squared, multilayer perceptron

For citation: Lobanov A. A., Berdnikov A. Ya., Mitrankova M. M., Machine learning models to find unobservable centrality-related parameter values in collisions of different nuclei in the initial energy range from 40 to 200 GeV, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 16 (2) (2023) 121–131. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16211>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

Алгоритмы на основе методов машинного обучения уже давно обеспечивают хорошие результаты в различных областях науки и техники и зачастую превосходят «стандартные» алгоритмы [1]. В связи с этим целесообразно рассмотреть применение машинного обучения к физике ультрарелятивистских столкновений ядер.

Данная статья продолжает исследования, представленные в работе [2], и нацелена на их развитие. В указанном исследовании рассмотрено применение методов машинного обучения для определения значений ненаблюдаемых на эксперименте величин от наблюдаемых. К первым относятся число бинарных нуклон-нуклонных столкновений N_{coll} в ядро-ядерном столкновении при заданной начальной энергии и число раненых нуклонов N_{part} при соударении ядер; ко вторым – число заряженных частиц N_{ch} и число нейтронов N_{neut} , рождающихся в каждом отдельном ядро-ядерном взаимодействии.

Нами было установлено, что три модели, а именно – дерево решений, случайный лес и многослойный перцептрон, способны с хорошей точностью предсказывать значения N_{coll} и N_{part} в широком диапазоне ядерных систем [2].

Однако указанное выше проведенное исследование ограничивалось рассмотрением применимости моделей только при заданной начальной энергии в системе центра масс на один нуклон $\sqrt{s_{NN}} = 200$ ГэВ.

Данная статья является следующим этапом наших исследований: необходимо выяснить возможность использования рассмотренных моделей при варьировании значений начальной энергии $\sqrt{s_{NN}}$. Дело в том, что значение начальной энергии при столкновении ядер может определять характер протекания процессов, обусловленных физикой взаимодействия ядер [3].

Настоящая работа посвящена применимости моделей машинного обучения, которые бы позволили предсказывать число раненых нуклонов N_{part} , участвующих во взаимодействии, и число бинарных нуклон-нуклонных столкновений N_{coll} (параметры, характеризующие центральность), при значениях начальной энергии в диапазоне 40 – 200 ГэВ.

Основой должны служить значения величин, наблюдаемых экспериментально: число заряженных частиц и число нейтронов, рождающихся в каждом отдельном ядро-ядерном взаимодействии, в различных системах сталкивающихся ядер.



Методика проведения расчетов

В качестве входных параметров моделей (дерево решений, случайный лес и многослойный перцептрон), выступают величины множественности заряженных частиц N_{ch} и нейтронов N_{neut} .

Множественность заряженных частиц была задана в интервале псевдобыстрот $3 < |\eta| < 4$, а число нейтральных частиц — в интервале псевдобыстрот $5 < |\eta| < 8$. Выбор указанных диапазонов был обусловлен экспериментальными данными [4]. Дополнительными входными параметрами моделей выступали число протонов и нейтронов в сталкивающихся ядрах и энергия в системе центра масс $\sqrt{s_{NN}}$ [5]. Использование данных параметров обеспечивает возможность моделировать столкновения ядер разной природы при различных начальных энергиях.

Рассмотрены события столкновения широкого набора ядер, использованных исследователями в большом числе самых разнообразных экспериментов [4]. Это ядра водорода H (протоны) p, гелия He, меди Cu, ксенона Xe, золота Au, свинца Pb и урана U.

Обучение моделей производилось на следующих бинарных системах, выбранных случайным образом из вышеперечисленных ядер:

$$p + \text{Cu}, p + \text{U}, \text{He} + \text{Xe}, \text{He} + \text{U}, \text{Cu} + \text{Cu}, \text{Cu} + \text{Xe}, \text{Xe} + \text{Pb}, \text{Au} + \text{Au}.$$

Проверка предсказаний моделей производилась на следующих бинарных системах:

$$p + \text{Pb}, p + \text{Xe}, p + \text{Au}, \text{He} + \text{Cu}, \text{He} + \text{Au}, \text{He} + \text{Pb} \\ (\text{системы столкновений легких ядер с тяжелыми});$$

$$\text{Cu} + \text{Au}, \text{Cu} + \text{Pb}, \text{Cu} + \text{U}, \text{Xe} + \text{U}, \text{Au} + \text{Pb}, \text{Au} + \text{U}, \text{Pb} + \text{U} \\ (\text{несимметричные системы тяжелых ядер})$$

$$\text{Xe} + \text{Xe}, \text{Pb} + \text{Pb}, \text{U} + \text{U} \\ (\text{симметричные системы тяжелых ядер}).$$

Выбранный ряд значений начальных энергий $\sqrt{s_{NN}}$ лежал в диапазоне от 40 до 200 ГэВ [4].

Обучение моделей выполнено при энергиях в диапазоне 40 – 200 ГэВ с шагом в 40 ГэВ, а их проверка проведена в расширенном энергетическом диапазоне 20 – 260 ГэВ с шагом 20 ГэВ. В таблицах далее приведена только часть полученных данных (не для всех выбранных значений начальной энергии) для экономии места.

Как и в работе [2], для проведения процедуры обучения и проверки точности предсказаний моделей было необходимо провести моделирование (генерацию) столкновений вышеперечисленных пар ядер, но уже при разных начальных энергиях, указанных выше. Для генерации столкновений использовался программный пакет PYTHIA8/Angantyr версии 8,307 [5]. Число сгенерированных событий составило 100 тыс. Из каждого события были получены числовые значения раненых нуклонов N_{part} и бинарных нуклон-нуклонных столкновений N_{coll} , а также множественностей заряженных частиц и нейтронов (эталонные значения).

В качестве моделей машинного обучения были рассмотрены дерево решений [6], случайный лес [7] и многослойный перцептрон [8], как и в предыдущей работе [2], где данные модели показали наилучшие результаты.

Подбор модельных параметров, которые программа не определяла в ходе обучения (гиперпараметров), осуществлялся с помощью алгоритма Tree Parzen Estimators [9] из библиотеки Optuna [10].

Перечислим подробности проведенного моделирования. Модель дерева решений имела глубину, равную 63. Модель случайного леса включала 37 оценщиков (estimators) с максимальной глубиной каждого, равной 84. Многослойный перцептрон состоял из 7 входных нейронов, 5 скрытых слоев по 512 нейронов в каждом, с активационной функцией ReLu и выходным слоем из двух нейронов с линейной функцией активации. Число эпох для обучения составляло 45, а оптимизатором градиентного спуска был выбран Adam [11].

Для характеристики качества предсказания моделями величин N_{coll} и N_{part} использова-

лись коэффициенты детерминации $R_{N_{coll}}^2$ и $R_{N_{part}}^2$ [12], которые определяются следующей формулой:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^N y_i^2},$$

где R^2 включает $R_{N_{coll}}^2$ либо $R_{N_{part}}^2$; y_i – эталонные значения рассматриваемых величин; $\hat{y}_i$ – значения, предсказанные моделью; N – число значений [2].

Точность предсказания значений параметров N_{coll} и N_{part} характеризовалась средним арифметическим $\bar{R}^2$ от $R_{N_{coll}}^2$ для N_{coll} и $R_{N_{part}}^2$ для N_{part} [13]:

$$\bar{R}^2 = \frac{R_{N_{coll}}^2 + R_{N_{part}}^2}{2}.$$

Чем ближе $\bar{R}^2$ к единице (максимальное значение), тем ближе значения, полученные расчетным путем, к эталонным.

Доверительные интервалы и погрешности коэффициента детерминации R^2 определялись с помощью метода бутстрэп [14].

Результаты расчетов и их обсуждение

В табл. 1 – 9 представлены расчетные результаты для коэффициентов детерминации в зависимости от начальной энергии сталкивающихся ядер для трех классов систем ядер, на которых производилась проверка.

Рассмотрены модели, которые дали наилучшие результаты (см. работу [2]): многослойного перцептрона, дерева решений и случайного леса.

Как следует из анализа данных, представленных в таблицах, при начальных энергиях 40, 80, 120, 160 и 200 ГэВ (при которых проводилось обучение) все использованные модели показали хорошие результаты для любых рассматриваемых систем сталкивающихся ядер, поскольку значения $\bar{R}^2 > 0,95$.

В связи с тем, что одной из целей работы был анализ результатов предсказаний моделей в точках, интерполированных и экстраполированных по энергии, в таблицах приведены коэффициенты детерминации при значениях энергии 20, 60, 180 и 220 ГэВ.

Таблица 1

Зависимость значений коэффициента детерминации модели многослойного перцептрона от начальных энергий $\sqrt{s_{NN}}$ для систем столкновений легких ядер с тяжелыми

$\sqrt{s_{NN}}$, ГэВ	Значение коэффициента детерминации $\bar{R}^2$ для системы ядер				
	$p + \text{Xe}$	$p + \text{Au}$	$p + \text{Pb}$	$\text{He} + \text{Au}$	$\text{He} + \text{U}$
20	0,742±0,019	0,706±0,023	0,789±0,024	0,902±0,023	0,895±0,022
40	0,954±0,022	0,956±0,025	0,954±0,028	0,984±0,023	0,988±0,025
60	0,967±0,025	0,965±0,025	0,932±0,025	0,983±0,025	0,983±0,023
80	0,951±0,026	0,967±0,028	0,969±0,024	0,987±0,026	0,988±0,026
160	0,957±0,025	0,957±0,021	0,965±0,027	0,989±0,025	0,989±0,026
180	0,957±0,027	0,960±0,026	0,961±0,026	0,989±0,024	0,990±0,024
200	0,955±0,029	0,948±0,026	0,959±0,026	0,987±0,027	0,990±0,024
220	0,952±0,027	0,949±0,023	0,951±0,029	0,983±0,025	0,988±0,030

Таблица 2

**Зависимость значений коэффициента детерминации модели
многослойного перцептрона от начальных энергий $\sqrt{s_{NN}}$
для несимметричных систем столкновений тяжелых ядер**

$\sqrt{s_{NN}}$, ГэВ	Значение коэффициента детерминации $\bar{R}^2$ для системы ядер						
	Cu + Au	Cu + Pb	Xe + Pb	Xe + U	Au + Pb	Au + U	Pb + U
20	$0,860 \pm 0,023$	$0,846 \pm 0,021$	$0,725 \pm 0,019$	$0,733 \pm 0,018$	$0,679 \pm 0,014$	$0,689 \pm 0,019$	$0,685 \pm 0,016$
40	$0,978 \pm 0,023$	$0,978 \pm 0,024$	$0,988 \pm 0,023$	$0,994 \pm 0,023$	$0,999 \pm 0,024$	$0,998 \pm 0,028$	$0,999 \pm 0,029$
60	$0,969 \pm 0,028$	$0,949 \pm 0,024$	$0,995 \pm 0,026$	$0,951 \pm 0,024$	$0,980 \pm 0,025$	$0,971 \pm 0,025$	$0,975 \pm 0,028$
80	$0,993 \pm 0,029$	$0,990 \pm 0,026$	$0,998 \pm 0,025$	$0,993 \pm 0,028$	$0,998 \pm 0,027$	$0,994 \pm 0,024$	$0,994 \pm 0,028$
160	$0,996 \pm 0,028$	$0,994 \pm 0,023$	$0,999 \pm 0,025$	$0,998 \pm 0,027$	$0,998 \pm 0,025$	$0,998 \pm 0,031$	$0,998 \pm 0,030$
180	$0,995 \pm 0,030$	$0,994 \pm 0,028$	$0,999 \pm 0,022$	$0,998 \pm 0,033$	$0,999 \pm 0,026$	$0,998 \pm 0,028$	$0,998 \pm 0,023$
200	$0,994 \pm 0,024$	$0,994 \pm 0,024$	$0,999 \pm 0,024$	$0,997 \pm 0,025$	$0,999 \pm 0,035$	$0,998 \pm 0,026$	$0,998 \pm 0,029$
220	$0,996 \pm 0,028$	$0,993 \pm 0,030$	$0,999 \pm 0,027$	$0,997 \pm 0,028$	$0,999 \pm 0,026$	$0,998 \pm 0,025$	$0,998 \pm 0,028$

Таблица 3

**Зависимость значений коэффициента детерминации модели
многослойного перцептрона от начальных энергий $\sqrt{s_{NN}}$
для симметричных систем столкновений тяжелых ядер**

$\sqrt{s_{NN}}$, ГэВ	Значение коэффициента детерминации $\bar{R}^2$ для системы ядер		
	Xe + Xe	Pb + Pb	U + U
20	$0,840 \pm 0,022$	$0,682 \pm 0,020$	$0,627 \pm 0,020$
40	$0,960 \pm 0,028$	$0,998 \pm 0,025$	$0,998 \pm 0,023$
60	$0,899 \pm 0,024$	$0,985 \pm 0,026$	$0,972 \pm 0,027$
80	$0,972 \pm 0,026$	$0,998 \pm 0,027$	$0,993 \pm 0,028$
160	$0,992 \pm 0,026$	$0,998 \pm 0,026$	$0,998 \pm 0,028$
180	$0,993 \pm 0,026$	$0,999 \pm 0,032$	$0,998 \pm 0,025$
200	$0,993 \pm 0,029$	$0,999 \pm 0,027$	$0,999 \pm 0,028$
220	$0,992 \pm 0,028$	$0,999 \pm 0,029$	$0,999 \pm 0,024$

Таблица 4

Зависимость значений коэффициента детерминации модели дерева решений от начальных энергий $\sqrt{s_{NN}}$ для систем столкновений легких ядер с тяжелыми

$\sqrt{s_{NN}}$, ГэВ	Значение коэффициента детерминации $\bar{R}^2$ для системы ядер				
	$p + \text{Xe}$	$p + \text{Au}$	$p + \text{Pb}$	$\text{He} + \text{Au}$	$\text{He} + \text{U}$
20	0,399±0,009	0,151±0,004	0,251±0,007	0,228±0,006	0,328±0,008
40	0,978±0,025	0,978±0,027	0,986±0,025	0,975±0,028	0,983±0,029
60	0,577±0,014	0,672±0,019	0,454±0,014	0,502±0,013	0,611±0,019
80	0,969±0,034	0,973±0,026	0,964±0,023	0,972±0,025	0,970±0,027
160	0,985±0,026	0,995±0,028	0,988±0,027	0,983±0,030	0,997±0,024
180	0,971±0,024	0,983±0,024	0,985±0,026	0,964±0,026	0,980±0,036
200	0,982±0,027	0,980±0,029	0,989±0,029	0,966±0,028	0,969±0,030
220	0,993±0,028	0,988±0,031	0,980±0,027	0,974±0,026	0,953±0,029

Таблица 5

Зависимость значений коэффициента детерминации модели дерева решений от начальных энергий $\sqrt{s_{NN}}$ для несимметричных систем столкновений тяжелых ядер

$\sqrt{s_{NN}}$, ГэВ	Значение коэффициента детерминации $\bar{R}^2$ для системы ядер						
	Cu+Au	Cu+Pb	Xe+Pb	Xe+U	Au+Pb	Au+U	Pb+U
20	0,260± ±0,008	0,268± ±0,008	0,359± ±0,008	0,304± ±0,008	0,361± ±0,015	0,398± ±0,010	0,364± ±0,010
40	0,966± ±0,023	0,976± ±0,027	0,981± ±0,028	0,994± ±0,033	0,996± ±0,024	0,992± ±0,027	0,989± ±0,028
60	0,293± ±0,008	0,173± ±0,004	0,027± ±0,001	0,557± ±0,016	0,685± ±0,018	0,732± ±0,022	0,782± ±0,021
80	0,989± ±0,027	0,980± ±0,026	0,997± ±0,026	0,994± ±0,024	0,996± ±0,027	0,991± ±0,027	0,988± ±0,025
160	0,982± ±0,026	0,973± ±0,026	0,990± ±0,028	0,996± ±0,028	0,989± ±0,028	0,986± ±0,026	0,978± ±0,023
180	0,966± ±0,027	0,968± ±0,028	0,978± ±0,024	0,983± ±0,025	0,990± ±0,027	0,976± ±0,027	0,978± ±0,030
200	0,980± ±0,025	0,986± ±0,026	0,983± ±0,024	0,994± ±0,027	0,996± ±0,027	0,988± ±0,023	0,982± ±0,027
220	0,976± ±0,026	0,984± ±0,028	0,964± ±0,026	0,987± ±0,024	0,988± ±0,025	0,979± ±0,028	0,978± ±0,024



Таблица 6

Зависимость значений коэффициента детерминации модели дерева решений от начальных энергий $\sqrt{s_{NN}}$ для симметричных систем столкновений тяжелых ядер

$\sqrt{s_{NN}}$, ГэВ	Значение коэффициента детерминации $\bar{R}^2$ для системы ядер		
	Хе + Хе	Pb + Pb	U + U
20	0,275 ± 0,007	0,383 ± 0,010	0,329 ± 0,009
40	0,983 ± 0,025	0,996 ± 0,029	0,983 ± 0,027
60	0,169 ± 0,005	0,715 ± 0,020	0,757 ± 0,021
80	0,981 ± 0,027	0,994 ± 0,028	0,970 ± 0,025
160	0,965 ± 0,023	0,994 ± 0,026	0,965 ± 0,025
180	0,971 ± 0,025	0,984 ± 0,028	0,973 ± 0,027
200	0,978 ± 0,025	0,995 ± 0,023	0,978 ± 0,025
220	0,979 ± 0,023	0,989 ± 0,028	0,977 ± 0,028

Таблица 7

Зависимость значений коэффициента детерминации модели случайного леса от начальных энергий $\sqrt{s_{NN}}$ для систем столкновений легких ядер с тяжелыми

$\sqrt{s_{NN}}$, ГэВ	Значение коэффициента детерминации $\bar{R}^2$ для системы ядер				
	$p + \text{Хе}$	$p + \text{Au}$	$p + \text{Pb}$	He + Au	He + U
20	0,311±0,008	0,098±0,002	0,205±0,006	0,192±0,006	0,302±0,009
40	0,979±0,026	0,980±0,024	0,985±0,025	0,980±0,025	0,980±0,025
60	0,628±0,016	0,705±0,015	0,508±0,012	0,589±0,016	0,661±0,019
80	0,973±0,024	0,989±0,032	0,988±0,028	0,983±0,025	0,979±0,030
160	0,990±0,023	0,991±0,029	0,987±0,025	0,981±0,027	0,992±0,028
180	0,989±0,028	0,994±0,031	0,993±0,025	0,990±0,029	0,992±0,032
200	0,994±0,029	0,993±0,027	0,997±0,025	0,984±0,02	0,984±0,030
220	0,986±0,030	0,994±0,027	0,990±0,030	0,980±0,027	0,970±0,024

Таблица 8

**Зависимость значений коэффициента детерминации
модели случайного леса от начальных энергий $\sqrt{s_{NN}}$
для несимметричных систем столкновений тяжелых ядер**

$\sqrt{s_{NN}}$, ГэВ	Значение коэффициента детерминации $\bar{R}^2$ для системы ядер						
	Cu+Au	Cu+Pb	Xe+Pb	Xe+U	Au+Pb	Au+U	Pb+U
20	0,270± ±0,007	0,274± ±0,007	0,343± ±0,012	0,290± ±0,007	0,338± ±0,010	0,378± ±0,010	0,352± ±0,008
40	0,983± ±0,027	0,986± ±0,026	0,992± ±0,029	0,995± ±0,027	0,994± ±0,024	0,972± ±0,025	0,967± ±0,028
60	0,501± ±0,012	0,393± ±0,011	0,282± ±0,007	0,709± ±0,018	0,754± ±0,020	0,793± ±0,021	0,806± ±0,020
80	0,988± ±0,025	0,984± ±0,028	0,997± ±0,026	0,994± ±0,028	0,992± ±0,031	0,974± ±0,025	0,968± ±0,025
160	0,988± ±0,031	0,987± ±0,024	0,996± ±0,033	0,998± ±0,025	0,995± ±0,028	0,985± ±0,031	0,981± ±0,026
180	0,985± ±0,027	0,984± ±0,027	0,983± ±0,026	0,995± ±0,023	0,992± ±0,025	0,984± ±0,027	0,983± ±0,027
200	0,986± ±0,025	0,988± ±0,025	0,983± ±0,024	0,997± ±0,028	0,993± ±0,028	0,987± ±0,024	0,983± ±0,029
220	0,977± ±0,026	0,980± ±0,024	0,962± ±0,026	0,987± ±0,026	0,984± ±0,027	0,976± ±0,028	0,975± ±0,023

Таблица 9

**Зависимость значений коэффициента детерминации
модели случайного леса от начальных энергий $\sqrt{s_{NN}}$
для симметричных систем столкновений тяжелых ядер**

$\sqrt{s_{NN}}$, ГэВ	Значение коэффициента детерминации $\bar{R}^2$ для системы ядер		
	Xe + Xe	Pb + Pb	U + U
20	0,277 ± 0,008	0,379 ± 0,010	0,311 ± 0,008
40	0,986 ± 0,023	0,990 ± 0,029	0,947 ± 0,027
60	0,456 ± 0,014	0,759 ± 0,022	0,768 ± 0,022
80	0,977 ± 0,030	0,986 ± 0,030	0,952 ± 0,027
160	0,985 ± 0,026	0,995 ± 0,029	0,968 ± 0,027
180	0,986 ± 0,032	0,991 ± 0,028	0,977 ± 0,027
200	0,988 ± 0,027	0,992 ± 0,025	0,973 ± 0,025
220	0,978 ± 0,028	0,981 ± 0,029	0,971 ± 0,027



Из сравнения полученных данных следует, что при интерполированной начальной энергии 60 ГэВ модель многослойного перцептрона показала наилучшие результаты, по сравнению с остальными, так как для нее значения $\bar{R}^2$ ближе всех к единице. Отметим также, что величина $\bar{R}^2$ для моделей дерева решений и случайного леса заметно меньше единицы (в пределах ошибок, приведенных в таблицах).

В то же время анализ данных таблиц показывает, что при экстраполяции приведенных значений в сторону больших энергий (220 ГэВ) все модели показывают хорошие результаты ($\bar{R}^2 > 0,9$). Однако при энергиях, которые меньше обучаемых (20 ГэВ), все модели не способны в полной степени описать рассматриваемые зависимости. Коэффициент детерминации для всех трех моделей, рассмотренных в этой работе, много меньше единицы. Это обусловлено чересчур низкими значениями множественности заряженных частиц N_{ch} и нейтронов N_{neut} при начальной энергии 20 ГэВ. Вследствие сильных различий в значениях N_{ch} и N_{neut} при 20 ГэВ, а также при энергиях, на которых проводилось обучение, ни одна из моделей, как оказалось, не способна верно предсказывать требуемые значения N_{coll} и N_{part} .

Заключение

Исследования, проведенные в данной работе, позволили установить оптимальную модель машинного обучения, которая способна предсказывать ненаблюдаемые в эксперименте число раненых нуклонов N_{part} и число бинарных нуклонных столкновений N_{coll} , характеризующих центральность столкновения, на основе наблюдаемых в эксперименте значений множественности заряженных частиц N_{ch} и числа нейтронов N_{neut} , рожденных в столкновении, для широкого диапазона ядерных систем в интервале начальных энергий $\sqrt{s_{NN}}$ от 40 до 200 ГэВ.

При начальных условиях и выбранных параметрах (энергии и системы ядер, для которых проводилось обучение, а также энергии интерполированных и экстраполированных точек) в работе было установлено, что модель многослойного перцептрона дает наилучшие результаты, по сравнению с моделями дерева решений и случайного леса. Кроме того, многослойный перцептрон способен предсказывать с высокой точностью ($\bar{R}^2 > 0,9$) значения N_{coll} и N_{part} в столкновениях при более высоких (экстраполированных) значениях начальной энергии столкновения: 220, 240 и 260 ГэВ.

Для расчетов использовались процессор Intel® Core™ i9-9980XE, видеокарта NVIDIA GeForce RTX™ 2080 Ti и 64 Гб оперативной памяти.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krizhevsky A., Sutskever I., Hinton G. E. Imagenet classification with deep convolutional neural networks // Communications of the ACM (Association for Computing Machinery). 2017. Vol. 60. No. 6. Pp. 84–90.
2. Лобанов А. А., Бердников Я. А., Митранков Ю. М. Модели машинного обучения для определения значений ненаблюдаемых параметров, связанных с центральностью, для широкого спектра ядерных систем при энергии 200 ГэВ // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2023. Т. 16. № 2. С. 111–120.
3. Esumi S. (STAR Collaboration). Results from beam energy scan program at RHIC-STAR // The International Conference on Critical Point and Onset of Deconfinement, CERN, 15–19 March 2021. Pp. 1–33.
4. Morrison D. P., Akiba Y., Alford O., et al. The PHENIX experiment at RHIC // Nuclear Physics A. 1998. Vol. 638. No. 1–2. Pp. 565c–569c.
5. Sjöstrand T., Mrenna S., Skands P. A brief introduction to PYTHIA 8.1 // Computer Physics Communications. 2008. Vol. 178. No. 11. Pp. 852–867.
6. Quinlan J. R. Induction of decision trees // Machine Learning. 1986. Vol. 1. No. 1. Pp. 81–106.
7. Ho T. K. Random decision forests // Proceedings of 3rd International Conference on Document Analysis and Recognition. Montreal, QC, Canada. 14–16 August, 1995. Vol. 1. Pp. 278–282.
8. Хайкин С. Нейронные сети. Полный курс. Пер. с англ. 2-е изд. М.: Изд-во «Вильямс», 2019. 1104 с.

9. **Bergstra J., Bardenet R., Bengio Y., Kégl B.** Algorithms for hyper-parameter optimization // *Advances in Neural Information Processing Systems 24 (NIPS 2011)*. Edited by J. Shawe-Taylor, R. Zemel, P. Bartlett, F. Pereira, K. Q. Weinberger. 2011. Vol. 24. Pp. 1–6.
10. **Akiba T., Sano S., Yanase T., Ohta T., Koyama M.** Optuna: A next-generation hyperparameter optimization framework // *Proceedings of the 25th ACM SIGKDD International Conference on Knowledge Discovery & Data Mining*. 2019. Pp. 2623–2631.
11. **Kingma D. P., Ba J.** Adam: A method for stochastic optimization // *arXiv preprint arXiv:1412.6980*. 2014.
12. **Barten A. P.** The coefficient of determination for regression without a constant term // Heijmans R., Neudecker H. (Eds.) *The practice of econometrics. International Studies in Economics and Econometrics*. Vol. 15. Dordrecht: Springer, 1987. Pp. 181–189.
13. **Mastelini S. M., Santana E. J., da Costa V. G. T., Barbon S.** Benchmarking multi-target regression methods // *Proceedings of the 7th Brazilian Conference on Intelligent Systems (BRACIS-2018)*, São Paulo, Brazil, October 22–25, 2018. Pp. 396–401.
14. **Efron B.** Bootstrap methods: Another look at the jackknife // *The Annals of Statistics*. 1979. Vol. 7. No. 1. Pp. 1–26.

REFERENCES

1. **Krizhevsky A., Sutskever I., Hinton G. E.**, Imagenet classification with deep convolutional neural networks, *Commun. ACM*. 60 (6) (2017) 84–90.
2. **Lobanov A. A., Berdnikov Ya. A., Mitrankov Iu. M.**, Machine learning models to determine unobservable centrality-related parameter values for a wide range of nuclear systems at the energy of 200 GeV, *St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics*. 16 (2) (2023) 111–120.
3. **Esumi S.** (STAR Collaboration), Results from beam energy scan program at RHIC-STAR, *Proc. Int. Conf. on Critical Point and Onset of Deconfinement, CERN*, 15–19 Mar. 2021. (2021) 1–33.
4. **Morrison D. P., Akiba Y., Alford O., et al.**, The PHENIX experiment at RHIC, *Nucl. Phys. A*. 638 (1–2) (1998) 565c–569c.
5. **Sjöstrand T., Mrenna S., Skands P.**, A brief introduction to PYTHIA 8.1, *Comp. Phys. Commun.* 178 (11) (2008) 852–867.
6. **Quinlan J. R.**, Induction of decision trees, *Mach. Learn.* 1 (1) (1986) 81–106.
7. **Ho T. K.**, Random decision forests, *Proc. 3rd Int. Conf. Document Analysis and Recognition*, Montreal, QC, Canada, 14–16 Aug. 1995, *IEEE*. 1 (1995) 278–282.
8. **Haykin S.**, *Neural networks. A comprehensive foundation*. Prentice Hall, New Jersey, USA, 1998.
9. **Bergstra J., Bardenet R., Bengio Y., Kégl B.**, Algorithms for hyper-parameter optimization, In book: *Advances in Neural Information Processing Systems 24 (NIPS 2011)*. Edited by J. Shawe-Taylor, R. Zemel, P. Bartlett, F. Pereira, K. Q. Weinberger. 24 (2011) 1–6.
10. **Akiba T., Sano S., Yanase T., et al.**, Optuna: A next-generation hyperparameter optimization framework, *Proc. 25th ACM SIGKDD Int. Conf. Knowledge Discovery & Data Mining* (2019) 2623–2631.
11. **Kingma D. P., Ba J.**, Adam: A method for stochastic optimization, *arXiv preprint arXiv:1412.6980*. 2014.
12. **Barten A. P.**, The coefficient of determination for regression without a constant term, In book: Heijmans R., Neudecker H. (Eds.) *The practice of econometrics, (International Studies in Economics and Econometrics. Vol. 15)*. Springer, Dordrecht (1987) 181–189.
13. **Mastelini S. M., Santana E. J., da Costa V. G. T., Barbon S.**, Benchmarking multi-target regression methods, *Proc. 7th Brazilian Conf. on Intelligent Systems (BRACIS-2018)*, São Paulo, Brazil, Oct. 22–25, 2018. (2018) 396–401.
14. **Efron B.**, Bootstrap methods: Another look at the jackknife, *Ann. Stat.* 7 (1) (1979) 1–26.

**СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ**

ЛОБАНОВ Андрей Александрович — студент Физико-механического института Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

lobanov2.aa@edu.spbstu.ru

ORCID: 0000-0002-8910-4775

БЕРДНИКОВ Александр Ярославич — кандидат физико-математических наук, доцент Высшей школы фундаментальных физических исследований Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

alexber@phmf.spbstu.ru

ORCID: 0000-0002-0093-6875

МИТРАНКОВА Мария Максимовна — аспирантка Высшей школы фундаментальных физических исследований Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

mashalario@gmail.com

ORCID: 0000-0002-6798-6092

THE AUTHORS

LOBANOV Andrey A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

lobanov2.aa@edu.spbstu.ru

ORCID: 0000-0002-8910-4775

BERDNIKOV Alexander Ya.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

alexber@phmf.spbstu.ru

ORCID: 0000-0002-0093-6875

MITRANKOVA Maria M.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

mashalario@gmail.com

ORCID: 0000-0002-6798-6092

Статья поступила в редакцию 14.02.2023. Одобрена после рецензирования 22.02.2023. Принята 22.02.2023.

Received 14.02.2023. Approved after reviewing 22.02.2023. Accepted 22.02.2023.

Theoretical physics

Original article

UDC 530.121

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16212>

THE MOTION OF AN UNCHARGED RELATIVISTIC PARTICLE: AN ANALYSIS OF ITS INTEGRABLE MOTION INTEGRALS DYNAMICS

N. S. Akintsov^{1, 2}, **A. P. Nevecheria**³ ✉, **A. A. Martynov**³

¹ Nantong University, Nantong, People's Republic of China;

² Ocean University of China, Qingdao, People's Republic of China;

³ Kuban State University, Krasnodar, Russia

✉ artiom1989@mail.ru

Abstract. In this study, the dynamics of a relativistic particle that does not have an electric charge and is under the action of an external force has been analyzed on the basis of the special theory of relativity. The accelerated motion of such a particle was also investigated in the absence of an external electromagnetic field specified by the scalar and vector potentials. An analytical method for efficient writing of classical equations of relativistic dynamics was developed, and an estimate of integrals of motion was carried out. The motion integral was established to be valid both for charged particles and uncharged ones. The use of motion integrals made it possible to describe the relationship between dynamic parameters. The dependence of the ξ space-time coordinate on the integral of motion was also obtained.

Keywords: motion integral, relativistic particle energy, radiative friction, radiation intensity

Funding: This study was partially supported by the Nantong Science and Technology Plan Project under Grant Nos. JC2020137 and JC2020138; the Key Research and Development Program of Jiangsu Province of China under Grant BE2021013-1.

For citation: Akintsov N. S., Nevecheria A. P., Martynov A. A., The motion of an uncharged relativistic particle: an analysis of its integrable motion integrals dynamics, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 16 (2) (2023) 132–145. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16212>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Научная статья

УДК 530.121

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM>

АНАЛИЗ ДИНАМИКИ ИНТЕГРИРУЕМЫХ ИНТЕГРАЛОВ ДВИЖЕНИЯ НЕЗАРЯЖЕННОЙ РЕЛЯТИВИСТСКОЙ ЧАСТИЦЫ

Н. С. Акинцов^{1, 2}, **А. П. Невечеря**³ ✉, **А. А. Мартынов**³

¹ Наньтунский университет, г. Наньтун, Китайская Народная Республика;

² Китайский океанологический университет,

г. Циндао, Китайская Народная Республика;

³ Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

✉ artiom1989@mail.ru



Аннотация. На основе специальной теории относительности в работе проанализирована динамика релятивистской частицы, не имеющей электрического заряда, под действием внешней силы. Исследовано ускоренное движение такой частицы и в отсутствие внешнего электромагнитного поля, заданного скалярным и векторным потенциалами. Разработан аналитический метод эффективной записи классических уравнений релятивистской динамики и проведена оценка интегралов движения. Установлено, что интеграл движения справедлив и для заряженных частиц, и для незаряженных. Использование интегралов движения позволило описать связь динамических параметров. Получена также зависимость пространственно-временной координаты ξ от интеграла движения.

Ключевые слова: интеграл движения, энергия релятивистской частицы, радиационное трение, интенсивность излучения незаряженной частицы

Финансирование: Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке грантов № JC2020137 и JC2020138 Проекта Наньтунгского научно-технического плана, а также гранта BE2021013-1 Ключевой программы исследований и разработок Китайской провинции Цзянсу.

Для цитирования: Акинцов Н. С., Невечеря А. П., Мартынов А. А. Анализ динамики интегрируемых интегралов движения незаряженной релятивистской частицы // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2023. Т. 16. № 2. С. 132–145. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16212>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Introduction

The motion equation of a particle of mass m and a charge q in the electromagnetic field has been studied extensively in classical relativistic electrodynamics, and has the following form [1]:

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = q\mathbf{E} + \frac{q}{c}[\mathbf{V} \times \mathbf{H}], \quad (1)$$

where the momentum $\mathbf{p}$ of the particle and its velocity $\mathbf{V}$ are related as follows:

$$\mathbf{p} = \frac{m\mathbf{V}}{\sqrt{1 - \frac{V^2}{c^2}}}. \quad (2)$$

The change $d\varepsilon$ in the energy of the particle was widely established to be determined by the equation

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = q\mathbf{E} \cdot \mathbf{V}, \quad (3)$$

where

$$\varepsilon = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \frac{V^2}{c^2}}} = \sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2}. \quad (4)$$

From Eqs. (1) and (4) the relationship between the energy ε and the longitudinal component $\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}$ of the momentum $\mathbf{p}$ of the particle can be represented as an integral of motion in the following form:

$$\varepsilon - \mathbf{n} \cdot \mathbf{p}c = \gamma_0 c, \quad \gamma_0 = \frac{mc(1 - \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\beta})}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad \boldsymbol{\beta} = \frac{\mathbf{V}}{c}, \quad (5)$$

where $\mathbf{n}$ is the normal vector directed along the particle's trajectory.

It was demonstrated in Ref. [2] that the integral (5) was the same for a plane monochromatic electromagnetic wave and a constant uniform magnetic field.

The acceleration and radiation of relativistic particles were explored in several works [3, 4]. However, generally, the dynamics of particle acceleration was considered under the action of external ponderomotive forces of electromagnetic nature [5 – 9].

In Refs. [2, 10 – 14], the motion integrals of a charged particle were obtained, and the particle momentum was demonstrated to be written as an explicit function of the zero coordinate ξ ($\xi = t - z/c$ where t, z are the laboratory time and coordinate respectively, and c is the velocity of light in vacuo).

In the absence of external forces acting on the particle, the particle's motion is free and obeys the basic dynamics equation. In this study, we focused on the non-electromagnetic 2D force action upon a particle. We intend to show that the motion integral (5) is valid for any particle motion in free space.

The objective of this study is to analyze the dynamics of an uncharged relativistic particle in the absence of external electromagnetic fields, i. e., $\mathbf{E} = \mathbf{H} = 0$, scalar $\varphi = 0$, and vector field potentials $\mathbf{F}$ for the following force acting $\mathbf{A} = 0$, on the particle is of the form

$$\mathbf{F} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} \neq 0, \quad (6)$$

where $\mathbf{p}$ is the relativistic momentum of the particle (see Eq. (2)).

Eventually, we show that the integral of motion is also applicable in the absence of fields ($\mathbf{E} = \mathbf{H} = 0$, $\varphi = 0$, $\mathbf{A} = 0$). We consistently derive formulas for the space-time coordinate ξ , coordinate $\mathbf{r}$, velocity $\boldsymbol{\beta}$, momentum $\mathbf{p}$, energy ε and radiation intensity $I = -d\varepsilon/dt$ of the particle, depending on the motion integrals Q_t and Q_ξ .

Finally, we demonstrate the dependence of the dynamic parameters (ξ , $\mathbf{r}$, $\boldsymbol{\beta}$, $\mathbf{p}$, ε and I) on the motion integral γ .

The main goal of this work is to obtain invariant forms of the integrals of motion

$$\gamma = \gamma(\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}, t, Q_t) \text{ and } Q_t = Q_t(\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}, t, \gamma)$$

in $1 + 1$ dimensions, which are mutually expressed in terms of the coordinate $\mathbf{n} \cdot \mathbf{r} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}(t, Q_t, \gamma)$ and proper time $t = t(\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}, Q_t, \gamma)$ of the particle, based on the law of conservation of energy – momentum for a relativistic particle (4).

Moreover, the aim is to search for an invariant form as the motion integrals for energy $E = E(r, t, \gamma, Q_t)$ and momentum $\mathbf{n} \cdot \mathbf{P} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}, t, \gamma, Q_t)$ of the particle.

An analysis of the space – time coordinate ξ

We introduce the space – time coordinate ξ [1, 2, 10 – 15] such as

$$\xi = t - f \frac{\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}}{c}, \quad (7)$$

where t is the laboratory time, $\mathbf{n}$ is the normal vector, $\mathbf{r}$ is the laboratory coordinate, c is the speed of light, and f characterizes the direction of motion of a particle or wave and takes a value of $+1$ or -1 when the particle moves to the right or left, respectively, relative to the observer located at the initial space – time point $(\mathbf{r}_0, t_0)$.

Differentiating (7) with respect to time t , we obtain

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{dt}{dt} - f \frac{\mathbf{n} \cdot d\mathbf{r}}{c \, dt} = 1 - f \mathbf{n} \cdot \frac{\mathbf{V}}{c} = 1 - f \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\beta}, \quad (8)$$

where $\boldsymbol{\beta} = \mathbf{V}/c$, $\mathbf{V} = d\mathbf{r}/dt$.

From Eq. (7), we can express t as follows:

$$t = \xi + f \frac{\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}}{c}, \quad (9)$$

and by differentiating (9) with respect to ξ , we obtain

$$\frac{dt}{d\xi} = \frac{d\xi}{d\xi} + f \frac{\mathbf{n}}{c} \frac{d\mathbf{r}}{d\xi} = 1 + f \frac{\mathbf{n}}{c} \frac{d\mathbf{r}}{d\xi}. \quad (10)$$

Multiplying Eqs. (8) and (10), and considering that $\frac{d\xi}{dt} \frac{dt}{d\xi} = 1$, we obtain:

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} - \frac{d\mathbf{r}}{d\xi} + \frac{1}{c} f \mathbf{n} \frac{d\mathbf{r}}{dt} \frac{d\mathbf{r}}{d\xi} = 0. \quad (11)$$

By substituting $\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{d\mathbf{r}}{d\xi} \frac{d\xi}{dt}$ into Eq. (11), we can find out that the condition given by Eq. (8) is satisfied, and the following equalities are true:

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = f \mathbf{n} c \left(1 - \frac{d\xi}{dt} \right), \quad (12)$$

$$\frac{d\mathbf{r}}{d\xi} = \frac{\mathbf{V}}{1 - f \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\beta}}, \quad (13)$$

$$\frac{d\xi}{dt} = f \mathbf{n} c \frac{d\xi}{d\mathbf{r}} \left(1 - \frac{d\xi}{dt} \right), \quad (14)$$

$$\frac{d\xi}{d\mathbf{r}} = \frac{(1 - f \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\beta})}{\mathbf{V}}. \quad (15)$$

Differentiating (11) with respect to d/dt gives the following:

$$\frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} \left(1 + \frac{1}{c} f \mathbf{n} \frac{d\mathbf{r}}{d\xi} \right) - \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt d\xi} \left(1 - \frac{1}{c} f \mathbf{n} \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right) = 0, \quad (16)$$

and similarly, by differentiating (11) with respect to $d/d\xi$, we obtain

$$\frac{d^2 \mathbf{r}}{d\xi d\mathbf{r}} \left(1 + \frac{1}{c} f \mathbf{n} \frac{d\mathbf{r}}{d\xi} \right) - \frac{d^2 \mathbf{r}}{d\xi^2} \left(1 - \frac{1}{c} f \mathbf{n} \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right) = 0. \quad (17)$$

Adding (16) and (17) gives

$$\left(\frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + \frac{d^2 \mathbf{r}}{d\xi d\mathbf{r}} \right) \left(1 + \frac{1}{c} f \mathbf{n} \frac{d\mathbf{r}}{d\xi} \right) - \left(\frac{d^2 \mathbf{r}}{dt d\xi} + \frac{d^2 \mathbf{r}}{d\xi^2} \right) \left(1 - \frac{1}{c} f \mathbf{n} \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right) = 0. \quad (18)$$

We subsequently introduce new variables Q_t and Q_ξ , such as

$$Q_\xi = 1 + \frac{1}{c} f \mathbf{n} \frac{d\mathbf{r}}{d\xi} = \frac{1}{1 - f \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\beta}}, \quad Q_t = 1 - \frac{1}{c} f \mathbf{n} \frac{d\mathbf{r}}{dt} = 1 - f \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\beta} = \frac{d\xi}{dt}. \quad (19)$$

Eqs. (19) show that Q_ξ and Q_t integrals of motion, have a one-to-one correspondence, i.e.,

$$Q_\xi Q_t = Q_t Q_\xi = 1. \quad (20)$$

Invariant representation of Q_ξ and Q_t in the $Q_t^+ Q_t^-$ and $Q_\xi^+ Q_\xi^-$

From Eqs. (19), we propose the following notation for Q_t and Q_ξ :

$$\begin{aligned} Q_t^+ Q_\xi^+ &= Q_t^- Q_\xi^- = 1, \\ 1 &= \frac{Q_t^- Q_\xi^-}{Q_t^+ Q_\xi^+} = Q_t^+ Q_\xi^+ = Q_t^- Q_\xi^- = Q_t^- Q_\xi^- Q_t^+ Q_\xi^+, \end{aligned} \quad (21)$$

where

$$\begin{aligned} Q_t^+ &= 1 - \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\beta}, \quad Q_\xi^+ = \frac{1}{1 - \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\beta}}, \\ Q_t^- &= 1 + \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\beta}, \quad Q_\xi^- = \frac{1}{1 + \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\beta}}. \end{aligned} \quad (22)$$

One can see from Eqs. (22) that

$$Q_t^+ Q_t^- = 1 - \beta^2 \quad \text{and} \quad Q_\xi^+ Q_\xi^- = \frac{1}{1 - \beta^2}$$

are invariants and have direct and inverse representations, and that

$$Q_t^- + Q_t^+ = 2 \quad \text{or} \quad Q_\xi^- + Q_\xi^+ = 2Q_\xi^+ Q_\xi^-.$$

We can express $\boldsymbol{\beta}$ in terms of $Q_t^+ Q_t^-$ to obtain

$$\boldsymbol{\beta} = \mathbf{n} \sqrt{1 - Q_t^+ Q_t^-}. \quad (23)$$

Relations of special relativity in the $Q_t^+ Q_t^-$ and $Q_\xi^+ Q_\xi^-$ representations

Let us introduce the dimensionless momentum of a particle $\mathbf{P} = \mathbf{p}/mc$, and the dimensionless energy of the particle $E = \varepsilon/mc^2$.

Thus, Eqs. (2) and (3) can be rewritten as

$$\mathbf{P} = \frac{\boldsymbol{\beta}}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad (24)$$

$$E^2 = \frac{1}{1 - \beta^2} = 1 + P^2. \quad (25)$$

Substituting Eq. (23) into Eq. (24), we obtain the $\boldsymbol{\beta}$ representation of the momentum in terms of $Q_\xi^+ Q_\xi^-$, i. e.,

$$\mathbf{P} = \mathbf{n} \sqrt{1 - Q_t^+ Q_t^-} \sqrt{Q_\xi^+ Q_\xi^-} = \mathbf{n} \sqrt{Q_\xi^+ Q_\xi^- - 1}, \quad (26)$$

and the corresponding representation for energy (following Eq. (25)) will be

$$E = \sqrt{Q_\xi^+ Q_\xi^-}, \quad (27)$$

where $E \geq 0$.

The problem involving eigenfunctions and Q_t^+ , Q_t^- , Q_ξ^+ , Q_ξ^- , $Q_t^+ Q_t^-$, $Q_\xi^+ Q_\xi^-$, as well as $\boldsymbol{\beta} = \mathbf{n} \sqrt{1 - Q_t^+ Q_t^-}$ from d/dt

We determine the eigenvalues with respect to time t . We obtain the following:

$$\frac{d}{dt} Q_t^+ = -\mathbf{n} \frac{d\boldsymbol{\beta}}{dt} = -\mathbf{n} \frac{d\boldsymbol{\beta}}{dt} Q_\xi^+ Q_t^+ = q_t^+ Q_t^+, \quad (28)$$

where

$$q_t^+ = -\mathbf{n} \frac{d\beta}{dt} Q_\xi^+. \quad (29)$$

Similarly, we obtain the following eigenvalues for the Q_t^- , Q_ξ^+ , Q_ξ^- , $Q_t^+ Q_t^-$, $Q_\xi^+ Q_\xi^-$ and $\beta = \mathbf{n} \sqrt{1 - Q_t^+ Q_t^-}$:

$$\frac{d}{dt} Q_t^- = \mathbf{n} \frac{d\beta}{dt} = \mathbf{n} \frac{d\beta}{dt} Q_\xi^- Q_t^- = q_t^- Q_t^-, \quad (30)$$

$$q_t^- = \mathbf{n} \frac{d\beta}{dt} Q_\xi^-. \quad (31)$$

$$\frac{d}{dt} Q_\xi^+ = (1 - \mathbf{n} \cdot \beta)^{-2} \cdot \mathbf{n} \frac{d\beta}{dt} = \mathbf{n} \frac{d\beta}{dt} Q_\xi^+ Q_\xi^+ = q_\xi^+ Q_\xi^+, \quad (32)$$

$$q_\xi^+ = \mathbf{n} \frac{d\beta}{dt} Q_\xi^+. \quad (33)$$

$$\frac{d}{dt} Q_\xi^- = -(1 + \mathbf{n} \cdot \beta)^{-2} \cdot \mathbf{n} \frac{d\beta}{dt} = -\mathbf{n} \frac{d\beta}{dt} Q_\xi^- Q_\xi^- = q_\xi^- Q_\xi^-, \quad (34)$$

$$q_\xi^- = -\mathbf{n} \frac{d\beta}{dt} Q_\xi^-. \quad (35)$$

$$\frac{d}{dt} (Q_t^+ Q_t^-) = q_t^+ Q_t^+ Q_t^- + Q_t^+ q_t^- Q_t^- = -2\beta \frac{d\beta}{dt}. \quad (36)$$

$$\frac{d}{dt} (Q_\xi^+ Q_\xi^-) = Q_\xi^+ Q_\xi^- (q_\xi^- + q_\xi^+) = \frac{2\beta}{(1 - \beta^2)^2} \frac{d\beta}{dt}. \quad (37)$$

$$\frac{d\beta}{dt} = -\frac{1}{2} \mathbf{n} (1 - Q_t^+ Q_t^-)^{-\frac{1}{2}} \cdot \frac{d}{dt} (Q_t^+ Q_t^-) = \frac{\mathbf{n} \frac{d\beta}{dt}}{\sqrt{1 - Q_t^+ Q_t^-}} \beta, \quad (38)$$

where the eigenvalue of the velocity modulus is determined by the expression

$$\beta = \frac{\mathbf{n} \frac{d\beta}{dt}}{\sqrt{1 - Q_t^+ Q_t^-}}. \quad (39)$$

Substituting the values from Eq. (39) into Eqs. (36) and (37), then taking into account that $\beta = \mathbf{n}\beta$, we obtain:

$$\frac{d}{dt} (Q_t^+ Q_t^-) = -2(1 - Q_t^+ Q_t^-)^{\frac{3}{2}}, \quad (40)$$

$$\frac{d}{dt} (Q_\xi^+ Q_\xi^-) = 2(Q_\xi^+ Q_\xi^- - 1)^{\frac{3}{2}} (Q_\xi^+ Q_\xi^-)^{\frac{1}{2}}. \quad (41)$$

Variables ξ , $\frac{\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}}{c}$ and t in the $Q_t^+ Q_t^-$ representation. We now represent Eq. (23) by the following form:

$$\beta = \frac{1}{c} \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d\mathbf{r}}{d(Q_t^+ Q_t^-)} \frac{d(Q_t^+ Q_t^-)}{dt} = \mathbf{n} \sqrt{1 - Q_t^+ Q_t^-}. \quad (42)$$

Substituting Eq. (40) into (42), and integrating over the $d(Q_i^+ Q_i^-)$ from 0 to $Q_i^+ Q_i^-$, we obtain

$$\frac{\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}}{c} = \frac{1}{2} \ln(1 - Q_i^+ Q_i^-). \quad (43)$$

From Eq. (8), we now express dt as follows:

$$dt = d\xi + f\mathbf{n} \frac{d\mathbf{r}}{c}. \quad (44)$$

It is known that $d\xi = Q_i dt$, $Q_i = 1 - f\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\beta}$, and hence, substituting them into Eq. (44), we obtain

$$(1 - Q_i) dt = f\mathbf{n} \frac{d\mathbf{r}}{c}, \text{ or } \boldsymbol{\beta} dt = \frac{d\mathbf{r}}{c}. \quad (45)$$

Substituting $\boldsymbol{\beta}$ from Eq. (23) and $d\mathbf{r}$ from Eq. (42) into Eq. (45), we obtain

$$dt = \frac{1}{2} \frac{d(1 - Q_i^+ Q_i^-)}{(1 - Q_i^+ Q_i^-)^{\frac{3}{2}}}. \quad (46)$$

Subsequently, integrating this over $d(1 - Q_i^+ Q_i^-)$ from 0 to $Q_i^+ Q_i^-$ results in

$$t = 1 - \frac{1}{\sqrt{(1 - Q_i^+ Q_i^-)}}. \quad (47)$$

Finally, substituting Eqs. (43) and (47) into Eq. (7) results in

$$\xi = 1 - \frac{1}{\sqrt{(1 - Q_i^+ Q_i^-)}} - f \frac{1}{2} \ln(1 - Q_i^+ Q_i^-); \quad (48)$$

then, differentiating Eq. (48) with respect to d/dt gives a relationship between $Q_i^+ Q_i^-$ and Q_i as follows:

$$\frac{d\xi}{dt} = 1 - f\sqrt{1 - Q_i^+ Q_i^-} = 1 - f\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\beta} = Q_i. \quad (49)$$

The relationship between $Q_i^+ Q_i^-$ and Q_i . Eq. (49) demonstrates the following relationship between $Q_i^+ Q_i^-$ and Q_i :

$$\sqrt{1 - Q_i^+ Q_i^-} = f(1 - Q_i). \quad (50)$$

By considering Eq. (50), we can represent the following formulas:

$$\boldsymbol{\beta} = \mathbf{n} \sqrt{1 - Q_i^+ Q_i^-} = f\mathbf{n}(1 - Q_i), \quad (51)$$

$$\frac{d\boldsymbol{\beta}}{dt} = \boldsymbol{\beta} \sqrt{1 - Q_i^+ Q_i^-} = \mathbf{n}(1 - Q_i)^2, \quad (52)$$

$$\frac{\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}}{c} = \frac{1}{2} \ln(1 - Q_i^+ Q_i^-) = \frac{1}{2} \ln[(1 - Q_i)^2], \quad (53)$$

$$t = 1 - \frac{1}{\sqrt{1 - Q_i^+ Q_i^-}} = 1 - \frac{1}{f(1 - Q_i)}, \quad (54)$$

$$\xi = 1 - \frac{f}{(1 - Q_i)} - f \frac{1}{2} \ln[(1 - Q_i)^2]. \quad (55)$$

Eigenfunctions and eigenvalues of Q_i and Q_ξ . We now take the derivative of ξ from Eq. (55) with respect to time, i. e.,



$$\frac{d\xi}{dt} = -f \frac{Q_t}{(1-Q_t)^2} \frac{dQ_t}{dt}, \quad (56)$$

and substitute $\frac{d\xi}{dt} = Q_t$ into Eq. (56) to obtain

$$\frac{dQ_t}{dt} = -f(1-Q_t)^2 Q_\xi Q_t, \quad (57)$$

where

$$q_t = -f(1-Q_t)^2 Q_\xi = -f(Q_\xi - 2 + Q_t). \quad (58)$$

Using the relationship

$$\frac{d(Q_t Q_\xi)}{dt} = \frac{dQ_t}{dt} Q_\xi + Q_t \frac{dQ_\xi}{dt} = 0, \quad (59)$$

we can derive $\frac{dQ_\xi}{dt}$ as follows:

$$\frac{dQ_\xi}{dt} = -\frac{dQ_t}{dt} (Q_\xi)^2, \quad (60)$$

$$\frac{dQ_\xi}{dt} = f(1-Q_t)^2 (Q_\xi)^2 = f(1-Q_t)^2 Q_\xi Q_\xi, \quad (61)$$

and finally,

$$q_\xi = f(1-Q_t)^2 Q_\xi = f(Q_\xi - 2 + Q_t). \quad (62)$$

Eqs. (58) and (62) show that

$$q_t + q_\xi = 0. \quad (63)$$

Differentiating Eq. (55) with respect to $\frac{d}{d\xi}$, we obtain the following:

$$\frac{dQ_t}{d\xi} = -f \frac{(1-Q_t)^2}{Q_t} Q_\xi Q_t, \quad (64)$$

where

$$p_t = -f \frac{(1-Q_t)^2}{Q_t} Q_\xi = -f(Q_\xi - 1)^2. \quad (65)$$

Using the following identity

$$\frac{d(Q_t Q_\xi)}{d\xi} = \frac{dQ_t}{d\xi} Q_\xi + Q_t \frac{dQ_\xi}{d\xi} = 0, \quad (66)$$

we find that $\frac{dQ_\xi}{d\xi}$ to be

$$\frac{dQ_\xi}{d\xi} = f \frac{(1-Q_t)^2}{Q_t} Q_\xi Q_\xi = p_\xi Q_\xi, \quad (67)$$

where

$$p_\xi = f \frac{(1-Q_t)^2}{Q_t} Q_\xi = f(Q_\xi - 1)^2, \quad (68)$$

$$p_t + p_\xi = 0. \quad (69)$$

Integrals of motion

From Eq. (5) we can introduce the dimensionless integral of motion $\gamma = \gamma_0/mc$, and then using Eq. (50) we obtain

$$\gamma = \frac{(1 - \mathbf{f}\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\beta})}{\sqrt{1 - \beta^2}} = \frac{\sqrt{1 - \mathbf{f}\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\beta}}}{\sqrt{1 + \mathbf{f}\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\beta}}} = \frac{Q_t}{\sqrt{Q_t^+ Q_t^-}} = \frac{Q_t}{\sqrt{2Q_t - (Q_t)^2}} = \frac{1}{\sqrt{2Q_\xi - 1}}. \quad (70)$$

Expressing Q_t and Q_ξ in terms of the motion integral γ , we obtain:

$$Q_t = \frac{2\gamma^2}{1 + \gamma^2}, \quad Q_\xi = \frac{1 + \gamma^2}{2\gamma^2}, \quad (71)$$

where

$$1 - Q_t = \frac{1 - \gamma^2}{1 + \gamma^2}. \quad (72)$$

Substituting Eq. (72) into the obtained definition for laboratory time t within Eq. (54), the laboratory coordinate $\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}/c$ in Eq. (53), and space-time coordinate ξ in Eq. (55), we obtain the dependence of these parameters on the integral of motion γ :

$$t = 1 - \frac{1}{f(1 - Q_t)} = 1 - f \frac{1 + \gamma^2}{1 - \gamma^2}, \quad (73)$$

$$\frac{\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}}{c} = \frac{1}{2} \ln \left[(1 - Q_t)^2 \right] = \frac{1}{2} \ln \left[\left(\frac{1 - \gamma^2}{1 + \gamma^2} \right)^2 \right], \quad (74)$$

$$\xi = t - f \frac{\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}}{c} = 1 - f \frac{1 + \gamma^2}{1 - \gamma^2} - f \frac{1}{2} \ln \left[\left(\frac{1 - \gamma^2}{1 + \gamma^2} \right)^2 \right]. \quad (75)$$

The dependences of energy and momentum on Q_ξ and γ . By considering Eqs. (21) and (50), the particle energy, as shown in Eq. (27) dependent on both Q_ξ and γ , takes the following form:

$$E = \sqrt{Q_\xi^+ Q_\xi^-} = \frac{Q_\xi}{\sqrt{2Q_\xi - 1}} = Q_\xi \gamma = \frac{1}{2\gamma} (1 + \gamma^2). \quad (76)$$

In the absence of an initial velocity of the particle ($\boldsymbol{\beta} = 0$, $\gamma = 0$), the particle's energy is $E = 1$, i. e., equal to mc^2 .

Following the particle momentum as given by Eq. (26), we can substitute Eqs. (21) and (50) to obtain

$$\mathbf{P} = \mathbf{n} \sqrt{Q_\xi^+ Q_\xi^- - 1} = \mathbf{n} \sqrt{\frac{Q_\xi^2}{(2Q_\xi - 1)} - 1} = f\mathbf{n} (Q_\xi - 1) \gamma = \frac{f\mathbf{n}}{2\gamma} (1 - \gamma^2). \quad (77)$$

Subtracting the longitudinal component of momentum (as given in $\mathbf{n} \cdot \mathbf{P}$, Eq. (77)) from the energy E (see Eq. (76)), we obtain the integral of motion in the form

$$E - \mathbf{n} \cdot \mathbf{P} = \gamma^+, \quad (78)$$

where $\gamma^+ = \sqrt{Q_t^+ / Q_t^-}$, $\gamma^+ \gamma^- = 1$.

Adding the energy E given by Eq. (76) and the longitudinal component of the momentum $\mathbf{n} \cdot \mathbf{P}$ into Eq. (77), we obtain the inverse integral of motion:

$$E + \mathbf{n} \cdot \mathbf{P} = \gamma^-. \quad (79)$$

We then use Eqs. (78) and (79) to conclude that

$$E - f\mathbf{n} \cdot \mathbf{P} = \gamma. \quad (80)$$



Assuming that the momentum $\mathbf{P}$ of the system is equal to the sum of the longitudinal and transverse components, we can see from Eqs. (25), (78) and (79) that the transverse component of the momentum is zero for this $\mathbf{P}_\perp = 0$ system.

For a freely moving particle with a sufficiently small change in energy and momentum, the particle velocity is determined by the following expression:

$$\frac{dE}{d\mathbf{P}} = \frac{d}{d\mathbf{P}} \left(\sqrt{1 + P^2} \right) = \frac{\mathbf{P}}{E} = \boldsymbol{\beta} = f\mathbf{n}(1 - Q_\perp) = f\mathbf{n} \left(\frac{1 - \gamma^2}{1 + \gamma^2} \right). \quad (81)$$

Acceleration of an uncharged relativistic particle in a force field and intensity of its radiation

We now investigate the dynamics of a relativistic charged particle in a force field (following Eq. (6)), i. e.,

$$\mathbf{n} \frac{d\mathbf{P}}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\sqrt{Q_\xi^+ Q_\xi^-} - 1 \right) = \sqrt{(Q_\xi^+ Q_\xi^- - 1) Q_\xi^+ Q_\xi^-} P = P_1 P, \quad (82)$$

where

$$P_1 = \sqrt{(Q_\xi^+ Q_\xi^- - 1) Q_\xi^+ Q_\xi^-} = P \sqrt{Q_\xi^+ Q_\xi^-} = PE;$$

$$P = \sqrt{Q_\xi^+ Q_\xi^- - 1}, \quad (83)$$

and

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{P}_1 = \sqrt{(Q_\xi^+ Q_\xi^- - 1) Q_\xi^+ Q_\xi^-} = P \sqrt{Q_\xi^+ Q_\xi^-} = PE. \quad (84)$$

Differentiating Eq. (82) with respect to time and using Eq. (25), we obtain the radiative friction acting on an uncharged particle as follows:

$$\mathbf{F}_{rad} = \frac{d^2 \mathbf{P}}{dt^2} = (2 + 3P^2) P^2 \mathbf{P}. \quad (85)$$

The radiation intensity of an uncharged particle is determined from the total energy (see Eq. (27)), and without considering the radiative friction force in Eq. (85), the radiation intensity takes the form

$$I = -\frac{dE}{dt} = -\frac{d}{dt} \left(\sqrt{Q_\xi^+ Q_\xi^-} \right) = -\left(Q_\xi^+ Q_\xi^- - 1 \right)^{\frac{3}{2}} = -P^3 = -\frac{f}{8\gamma^3} (1 - \gamma^2)^3, \quad (86)$$

where $I \geq 0$.

Generalization of the obtained results

To generalize the above results to electrons accelerated by the transverse electromagnetic field of an incident laser pulse on the frontal surface of the target and estimate the temperature of fast electrons, similar to the authors of Ref. [16], we substitute the expression for the amplitude of an electron oscillating in a field of a plane monochromatic wave, i. e.,

$$P^2 = Q_\xi^+ Q_\xi^- - 1 = \frac{q^2 E_0^2}{m^2 c^2 \omega^2}, \quad (87)$$

and obtain a formula for the kinetic energy of an electron oscillating in the transverse field of an incident light wave as follows,

$$\bar{K}_e = m_e c^2 \left(\sqrt{1 + \left(\frac{q^2 E_0^2}{m^2 c^2 \omega^2} \right)^2} - 1 \right) = m_e c^2 \left(\sqrt{1 + \frac{I \lambda^2}{1.37 \cdot 10^{18}}} - 1 \right), \quad (88)$$

where m_e , g, is the electron mass; c , km/s, is the speed of light; E_0 , V/m, is the amplitude of the electric field of the incident electromagnetic wave; ω , s⁻¹, is the carrier frequency; I , W/cm², is the intensity of the incident wave; λ , μm, is the wavelength.

A similar formula has been used to theoretically estimate the temperature of fast electrons on the frontal surface of the target and to analyze experimental results [17 – 20].

Further, it is of interest to use this method to describe the dynamics of a relativistic particle in stationary electrical, magnetic and electromagnetic fields [1 – 23], and to study the Doppler effect of a particle displacement in high-intensity fields.

Conclusion

In this study, we have obtained the direct and inverse integrals of the particle motion and demonstrated the advantage of using these approaches to investigate the dynamics of relativistic particle dynamics. It was demonstrated that the relativistic root can be represented by the form $\sqrt{1-\beta^2} = \sqrt{Q_t^+ Q_t^-}$, and further calculation of the arbitrary partial in Q_t^+ and Q_t^- considerably simplifies calculations in relativistic particle dynamics. The total energy of a particle is related to its momentum (25) through $Q_\xi^+ Q_\xi^-$ also simplifies the calculations since the total energy and momentum can be represented as $E = \sqrt{Q_\xi^+ Q_\xi^-}$ and $\mathbf{P} = \mathbf{n} \sqrt{Q_\xi^+ Q_\xi^-} - 1$, respectively. It was shown that the energy (76) and momentum (77) could be separately expressed in terms of the integral of motion γ , and their difference gave the direct integral of motion (78), while the sum did the inverse integral of motion (79). Additionally, a relationship between $Q_t^+ Q_t^-$ and Q_t was obtained. A detailed analysis is given for the space-time coordinate ξ and its dependence on $Q_t^+ Q_t^-$, Q_t and the integral of motion γ .

Furthermore, we demonstrated that as $|\mathbf{V}| \rightarrow c$, $t \rightarrow 0$, to interpret the dependence of the physical quantities t (47) and $\mathbf{n} \cdot \mathbf{r} / c$ (43) on $|\beta|$, it is necessary to apply the following gauge transformations, $-t \rightarrow t$ and $-\mathbf{n} \cdot \mathbf{r} / c \rightarrow \mathbf{n} \cdot \mathbf{r} / c$, its dependence on $Q_\xi^+ Q_\xi^-$. The radiation intensity of a particle in the far-field was obtained, and its dependence of γ on $Q_\xi^+ Q_\xi^-$ was shown. The results appeared from the special theory of relativity. This approach can also be generalized for tensor use, allowing a more detailed description of the dynamics of relativistic particles in a medium.

The proposed approach has all the limitations of the special theory of relativity.

Further, the generalization of this approach to the Lagrangian and Hamiltonian formalism is significant.

The future scope of this work will be to investigate the spectral-angular characteristics of particle radiation and particle dynamics in a force field in the presence of radiative friction forces.

Acknowledgments

The authors would like to thank Prof. Young-Jie Yang, Prof. V. A. Isaev, Prof. E. N. Tumaev and Prof. Kopytov G. F. for their enlightening comments.

REFERENCES

1. Landau L. D., Lifshitz E. M., The classical theory of fields, Second English Edition. Course of Theoretical Physics, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, New York, 1962.
2. Ternov I. M., Khapaev A. M., Volodin B. A., The relativistic charged particles dynamics in the field of the flat electromagnetic wave and in the Redmond's field, Moscow Univ. Phys. Bull. 21 (4) (1980) 70–74 (in Russian).
3. Bagrov V. G., Gitman D. M. (Eds.), Exact solutions of relativistic wave equations (Book Series “Mathematics and its Applications”, Vol. 39), Kluwer Academic Publishers, Amsterdam, 1990.
4. Bagrov V. G., Bisnovatyi-Kogan G. S., Bordovitsin V. A., et al., Teoriya izlucheniya relyativistskikh chastits [Theory of emission by relativistic particles], Fizmatlit Publishing, Moscow, 2002 (in Russian).
5. Kaplan A. E., Pokrovsky A. L., Fully relativistic theory of the ponderomotive force in an ultraintense standing wave, Phys. Rev. Lett. 95 (5) (2005) 053601.
6. Zhu S., Shen W., General relativistic ponderomotive force in a moving medium, J. Opt. Soc. Am. B. 4 (5) (1987) 739–742.
7. Quesnel B., Mora P., Theory and simulation of the interaction of ultraintense laser pulses with electrons in vacuum, Phys. Rev. E. 58 (3) (1998) 3719–3732.
8. Axelrod J. J., Campbell S. L., Schwartz O., et al., Observation of the relativistic reversal of the ponderomotive potential, Phys. Rev. Lett. 124 (13) (2020) 174801.



9. Buts V. A., Zagorodny A. G., New cyclotron resonances and features of charged-particle dynamics in the presence of an intense electromagnetic wave, *Phys. Plasmas*. 28 (2) (2021) 022311.
10. Volodin B. A., Ponomarev I. V., Khapaev A. M., On electron motion in the Redmond field, *Sov. Phys. J.* 27 (3) (1984) 113–115 (in Russian).
11. Kopytov G. F., Tlyachev V. B., Oksuzyan S. S., On the radiation of an electron in a non-monochromatic Redmon field, *Sov. Phys. J.* 28 (2) (1986) 110–111 (in Russian).
12. Qian B.-L., Relativistic motion of a charged particle in a superposition of circularly polarized plane electromagnetic waves and a uniform magnetic field, *Phys. Plasmas*. 7 (2) (2002) 573–543.
13. Kong L.-B., Liu P.-K., Analytical solution for relativistic charged particle motion in a circularly polarized electromagnetic wave, *Phys. Plasmas*. 14 (6) (2007) 063101.
14. Andreev S. N., Makarov V. P., Rukhadze A. A., On the motion of a charged particle in a plane monochromatic electromagnetic wave, *Quantum Electron*. 39 (1) (2009) 68–72.
15. Akintsov N. S., Nevecheria A. P., Acceleration of a charged particle in the Redmond field, *AIP Adv.* 12 (3) (2022) 035212.
16. Wilks S. C., Kruer W. L., Tabak M., Langdon A. B., Absorption of ultraintense laser pulses, *Phys. Rev. Lett.* 69 (9) (1992) 1382–1386.
17. Sentoku Y., Cowan T. E., Kemp A., Ruhl H., High energy proton acceleration in interaction of short laser pulse with dense plasma target, *Phys. Plasmas*. 10 (5) (2003) 2009–2015.
18. D’Humieres E., Lefebvre E., Gremillet L., Malka V., Proton acceleration mechanisms in high-intensity laser interaction with thin foils, *Phys. Plasmas*. 12 (6) (2005) 056401.
19. Mora P., Thin-foil expansion into a vacuum, *Phys. Rev. E*. 72 (5) (2005) 056401.
20. Oishi Y., Nayuki T., Fujii T., et al., Dependence on laser intensity and pulse duration in proton acceleration by irradiation of ultrashort laser pulses on a Cu foil target, *Phys. Plasmas*. 12 (7) (2005) 073102.
21. Shebalin J. V., An exact solution to the relativistic equation of motion of a charged particle driven by a linearly polarized electromagnetic wave, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 16 (3) (1988) 390–392.
22. Acharya S., Saxena A. C., The exact solution of the relativistic equation of motion of a charged particle driven by an elliptically polarized electromagnetic wave, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 21 (2) (1993) 257–259.
23. Ondarza R., Gomez F., Exact solution of the relativistic equation of motion of a charged particle driven by an elliptically polarized electromagnetic shaped pulse propagating along a static and homogeneous magnetic field, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 32 (2) (2004) 808–812.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. В 10 тт. Т. 2. Теория поля. М.: Физматлит. 1962. 424 с.
2. Тернов И. М., Хапаев А. М., Володин В. А. Динамика релятивистских заряженных частиц в поле плоской электромагнитной волны и в поле Редмонда // Вестник Московского университета. Физика. Астрономия. 1980. Т. 21. № 4. С. 70–74.
3. Багров В. Г., Гитман Д. М., Тернов И. М., Халилов В. Р., Шаповалов В. Н. Точные решения релятивистских волновых уравнений. Новосибирск: Академиздатцентр «Наука», 1982. 144 с.
4. Багров В. Г., Бисноватый-Коган Г. С., Бордовицын В. А. Борисов А. В., Дорофеев О. Ф., Жуковский В. Ч., Пивоваров Ю. Л., Шорохов О. В., Эпп В. Я. Теория излучения релятивистских частиц. М.: Физматлит. 2002. 576 с.
5. Kaplan A. E., Pokrovsky A. L. Fully relativistic theory of the ponderomotive force in an ultraintense standing wave // *Physical Review Letters*. 2005. Vol. 95. No. 5. P. 053601.
6. Zhu S., Shen W. General relativistic ponderomotive force in a moving medium // *Journal of the Optical Society of America B*. 1987. Vol. 4. No. 5. Pp. 739–742.
7. Quesnel B., Mora P. Theory and simulation of the interaction of ultraintense laser pulses with electrons in vacuum // *Physical Review E*. 1998. Vol. 58. No. 3. Pp. 3719–3732.
8. Axelrod J. J., Campbell S. L., Schwartz O., Turnbaugh C., Glaeser R. M., Müller H. Observation of the relativistic reversal of the ponderomotive potential // *Physical Review Letters*. 2020. Vol. 124. No. 13. P. 174801.

9. Buts V. A., Zagorodny A. G. New cyclotron resonances and features of charged-particle dynamics in the presence of an intense electromagnetic wave // *Physics of Plasmas*. 2021. Vol. 28. No. 2. P. 022311.
10. Володин Б. А., Пономарев И. В., Хапаев А. М. К вопросу о движении электрона в поле Редмонда // *Известия вузов. Физика*. 1984. Т. 27. № 3. С. 113–115.
11. Копытов Г. Ф., Тлячев В. Б., Оксюзян С. С. Об излучении электрона в немонахроматическом поле Редмонда // *Известия вузов. Физика*. 1986. Т. 29. № 2. С. 110–111.
12. Qian B.-L. Relativistic motion of a charged particle in a superposition of circularly polarized plane electromagnetic waves and a uniform magnetic field // *Physics of Plasmas*. 2002. Vol. 7. No. 2. Pp. 573–543.
13. Kong L.-B., Liu P.-K. Analytical solution for relativistic charged particle motion in a circularly polarized electromagnetic wave // *Physics of Plasmas*. 2007. Vol. 14. No. 6. P. 063101.
14. Андреев С. Н., Макаров В. П., Рухадзе А. А. О движении заряженной частицы в плоской монохроматической электромагнитной волне // *Квантовая электроника*. 2009. Т. 39. № 1. С. 68–72.
15. Akintsov N. S., Nevecheria A. P. Acceleration of a charged particle in the Redmond field // *AIP Advances*. 2022. Vol. 12. No. 3. P. 035212.
16. Wilks S. C., Kruer W. L., Tabak M., Langdon A. B. Absorption of ultraintense laser pulses // *Physical Review Letters*. 1992. Vol. 69. No. 9. Pp. 1382 –1386.
17. Sentoku Y., Cowan T.E., Kemp A., Ruhl H. High energy proton acceleration in interaction of short laser pulse with dense plasma target // *Physics of Plasmas*. 2003. Vol. 10. No. 5. Pp. 2009–2015.
18. D’Humieres E., Lefebvre E., Gremillet L., Malka V. Proton acceleration mechanisms in high-intensity laser interaction with thin foils // *Physics of Plasmas*. 2005. Vol. 12. No. 6. P. 056401.
19. Mora P. Thin-foil expansion into a vacuum // *Physical Review E*. 2005. Vol. 72. No. 5. P. 056401.
20. Oishi Y., Nayuki T., Fujii T., et al. Dependence on laser intensity and pulse duration in proton acceleration by irradiation of ultrashort laser pulses on a Cu foil target // *Physics of Plasmas*. 2005. Vol. 12. No. 7. P. 073102.
21. Shebalin J. V. An exact solution to the relativistic equation of motion of a charged particle driven by a linearly polarized electromagnetic wave // *IEEE Transactions on Plasma Science*. 1988. Vol. 16. No. 3. Pp. 390–392.
22. Acharya S., Saxena A. C. The exact solution of the relativistic equation of motion of a charged particle driven by an elliptically polarized electromagnetic wave // *IEEE Transactions on Plasma Science*. 1993. Vol. 21. No. 2. Pp. 257–259.
23. Ondarza R., Gomez F. Exact solution of the relativistic equation of motion of a charged particle driven by an elliptically polarized electromagnetic shaped pulse propagating along a static and homogeneous magnetic field // *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2004. Vol. 32. No. 2. Pp. 808–812.

THE AUTHORS

AKINTSOV Nikolai S.

Nantong University,

58 Chongchuan Rd., Nantong, 226019, People’s Republic of China;

Ocean University of China,

238 Songling Rd., Qingdao, 266100, People’s Republic of China

akintsov777@mail.ru

ORCID: 0000-0002-1040-1292

NEVECHERIA Artem P.

Kuban State University

149 Stavropolskaya St., Krasnodar, 350040, Russia

artiom1989@mail.ru

ORCID: 0000-0001-6736-4691



MARTYNOV Alexander A.

Kuban State University

149 Stavropolskaya St., Krasnodar, 350040, Russia

martynov159@yandex.ru

ORCID: 0009-0000-7673-966X

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

АКИНЦОВ Николай Сергеевич — кандидат физико-математических наук, научный исследователь (постдокторант) исследовательского центра интеллектуальных информационных технологий Наньтунского университета, г. Наньтун, Китайская Народная Республика; доцент колледжа физики и оптоэлектронной инженерии Китайского океанологического университета, г. Циндао, Китайская Народная Республика.

226019, People's Republic of China, Nantong, 58 Chongchuan Rd.;

266100, People's Republic of China, Qingdao, 238 Songling Rd.

akintsov777@mail.ru

ORCID: 0000-0002-1040-1292

НЕВЕЧЕРЯ Артём Павлович — преподаватель кафедры математических и компьютерных методов Кубанского государственного университета, г. Краснодар, Россия.

350040, Россия, г. Краснодар, Ставропольская ул., 149

artiom1989@mail.ru

ORCID: 0000-0001-6736-4691

МАРТЫНОВ Александр Алексеевич — кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической физики и компьютерных технологий Кубанского государственного университета, г. Краснодар, Россия.

350040, Россия, г. Краснодар, Ставропольская ул., 149

martynov159@yandex.ru

ORCID: 0009-0000-7673-966X

Received 15.12.2022. Approved after reviewing 20.04.2023. Accepted 20.04.2023.

Статья поступила в редакцию 15.12.2022. Одобрена после рецензирования 20.04.2023. Принята 20.04.2023.

Математика

Научная статья

УДК 537.213, 537.612, 517.5

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16213>

ЧИСЛЕННЫЙ АЛГОРИТМ ДЛЯ КОНСТРУИРОВАНИЯ МНОГОЧЛЕНОВ, НАИМЕНЕЕ ОТКЛОНЯЮЩИХСЯ ОТ НУЛЯ С ЗАДАНЫМ ВЕСОМ

А. С. Бердников¹ ✉, **К. В. Соловьев**^{2,1}

¹ Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия;

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

✉ asberd@yandex.ru

Аннотация. В статье рассматриваются численные алгоритмы для определения коэффициентов многочленов с фиксированным старшим коэффициентом, которые обеспечивают на заданном интервале минимальное отклонение от нуля в минимаксной норме с заданной весовой функцией. Указанные многочлены служат полезным инструментом во многих численных методах, в частности в тау-методе Ланцоша, обеспечивающего нахождение приближенного численно-аналитического решения обыкновенных дифференциальных уравнений с коэффициентами в виде многочленов от независимой переменной. Частным случаем таких многочленов являются хорошо известные многочлены Чебышева, определяемые аналитически, однако в большинстве случаев весовых функций такие многочлены можно определить и табулировать только численно.

Ключевые слова: минимаксная норма, многочлен Чебышева, оптимальная аппроксимация, интерполяция, численный алгоритм

Финансирование: Работа выполнена в Институте аналитического приборостроения РАН (г. Санкт-Петербург, Россия) в рамках темы FFZM-2022-0009 (номер гос. регистрации 122040600002-3) государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-01157-23-00 от 29.12.2022.

Для цитирования: Бердников А. С., Соловьев К. В. Численный алгоритм для конструирования многочленов, наименее отклоняющихся от нуля с заданным весом // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2023. Т. 16. № 2. С. 146–160. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16213>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16213>

A NUMERICAL ALGORITHM FOR SYNTHESIZING THE POLYNOMIALS DEVIATING LEAST FROM ZERO WITH A GIVEN WEIGHT

A. S. Berdnikov¹ ✉, **K. V. Solovye**^{2,1}

¹ Institute for Analytical Instrumentation, RAS, St. Petersburg, Russia;

² Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

✉ asberd@yandex.ru



Abstract. The article considers numerical algorithms for determining the coefficients of polynomials with a fixed leading coefficient, the algorithms supplying a minimum deviation from zero in a minimax norm with a given weight function. The polynomials serve as a useful tool in many numerical methods, in particular, in the Lanczos' tau method which provides an approximate numerical analytic solution of ordinary differential equations with coefficients as polynomials in the independent variable. The well-known Chebyshev polynomials determined analytically are the special case of such polynomials, however, in most cases of weight functions, such polynomials can only be determined and tabulated numerically.

Keywords: minimax norm, Chebyshev polynomial, optimal approximation, interpolation, numerical algorithm

Funding: The reported study was carried out at Institute for Analytical Instrumentation, RAS (St. Petersburg, Russia) within the framework of the theme FFZM-2022-0009 (State registration No. 122040600002-3) of the State Assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, No. 075-01157-23-00 dated 29.12.2022.

For citation: Berdnikov A. S., Solovyev K. V., A numerical algorithm for synthesizing the polynomials deviating least from zero with a given weight, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 16 (2) (2023) 146–160. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16213>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

Применение аппроксимаций функций, оптимальных по минимаксной (равномерной) норме, имеет существенные преимущества перед более простой аппроксимацией функций по методу наименьших квадратов [1]. Для приближенного конструирования подобных аппроксимаций часто используют разложение функции в усеченный ряд, состоящий из многочленов, наименее отклоняющихся от нуля [2, 3, 5 – 7]. Кроме того, многочлены, наименее уклоняющиеся от нуля, оказываются полезными при оптимальном выборе точек коллокации для интерполяции функций многочленами (эти точки есть нули соответствующих многочленов [1]), а также при построении приближенных решений для линейных обыкновенных дифференциальных уравнений с коэффициентами в виде многочленов от независимой переменной [1, 2, 4].

К сожалению, набор многочленов, наименее отклоняющихся от нуля на заданном интервале, для которых имеется явное алгебраическое представление в аналитической форме, не слишком велик. В данной работе исследуется уточненный вариант быстро сходящегося численного алгоритма для вычисления коэффициентов многочленов, наименее отклоняющихся от нуля на заданном интервале с заданным весом, который частично был рассмотрен в докладе [8].

Многочлены, наименее отклоняющиеся от нуля

Задача о построении многочлена заданной степени, наименее отклоняющегося от нуля на заданном интервале с заданным весом, выглядит следующим образом. Пусть имеется непрерывная функция $f(x)$ и конечный интервал $[a, b]$, для которого задана непрерывная весовая функция $q(x)$, строго положительная на этом интервале; однако исключениями могут быть концы интервала, где функция $q(x)$ может обращаться в нуль¹. Требуется найти многочлен степени n вида

¹ Для весовой функции с нулями внутри интервала $[a, b]$ потребуется, чтобы максимумы и минимумы Чебышева (и пробные точки для численного алгоритма) не совпадали с нулями весовой функции, а знаки попеременных максимумов и минимумов изменялись в соответствии со знаком весовой функции. Также интервал $[a, b]$ может быть бесконечным справа и/или слева, но при этом весовая функция $q(x)$ должна стремиться к нулю на бесконечности не медленнее, чем степенная функция $1/x^k$ [5 – 7].

$$p(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_{n-1}x^{n-1} + a_nx^n \quad (1)$$

с заранее неопределенными коэффициентами $a_0, a_1, a_2, \dots, a_{n-1}$ и старшим коэффициентом $a_n = 1$, который является решением оптимизационной задачи

$$\max |q(x)p(x)| \rightarrow \min. \quad (2)$$

Здесь максимизация выполняется по переменной $x \in [a, b]$, а минимизация — по коэффициентам $a_0, a_1, a_2, \dots, a_{n-1}$. Такой многочлен называется *многочленом*, наименее отклоняющимся от нуля на интервале $[a, b]$ с весом $q(x)$.

Наименьшее отклонение от нуля на интервале $[-1, +1]$ с весом $q(x) = 1$ обеспечивают многочлены Чебышева первого рода

$$T_n(x) = \cos[n \arccos(x)],$$

которые масштабируются с помощью множителя 2^{-n} таким образом, чтобы старший коэффициент многочлена был равен единице. Наименьшее отклонение от нуля на интервале $[-1, +1]$ с весом $q(x) = (1 - x^2)^{1/2}$ обеспечивают масштабированные многочлены Чебышева второго рода

$$U_n(x) = \sin[(n+1)\arccos(x)]/(1 - x^2)^{1/2}.$$

Многочлены степени n , обеспечивающие наименьшее отклонение от нуля на интервале $[0, 1]$ с весом $q(x) = x$, получаются при выделении множителя в виде весовой функции из многочленов Чебышева первого рода степени $n + 1$, для которых надо выполнить такую замену аргумента $x \rightarrow ax + b$, чтобы интервал $[x_a, 1]$ значений аргумента отобразился на интервал $[0, 1]$, где

$$x_a = \cos[\pi(2n + 1)/(2n + 2)]$$

— это минимальный нуль функции $T_{n+1}(x)$.

Многочлены степени n , обеспечивающие наименьшее отклонение от нуля на интервале $[0, 1]$ с весом $q(x) = x(1 - x)$, получаются при выделении множителя в виде весовой функции из многочленов Чебышева первого рода степени $n + 2$, для которых надо выполнить такую замену аргумента $x \rightarrow ax + b$, чтобы интервал $[x_b, x_c]$ значений аргумента отобразился на интервал $[0, 1]$, где

$$x_b = \cos[\pi(2n + 3)/(2n + 4)] \text{ и } x_c = \cos[\pi/(2n + 4)]$$

— это минимальный и максимальный нули функции $T_{n+2}(x)$.

В книгах [6, 7] приведены и другие примеры многочленов, наименее отклоняющихся от нуля, но в целом таких многочленов, для которых имеются явные алгебраические выражения, известно крайне мало.

Критерий Чебышева

Фундаментальные свойства многочленов, наименее отклоняющихся от нуля, определяются следующим утверждением.

Утверждение 1 (критерий Чебышева для многочленов, наименее отклоняющихся от нуля). *Для того чтобы многочлен $p(x)$ степени n со старшим коэффициентом, равным единице, был решением задачи (2), необходимо и достаточно, чтобы существовал такой набор из $n + 1$ точек $x_0 < x_1 < x_2 < \dots < x_n$, принадлежащих интервалу $[a, b]$, и такое число ε (положительное либо отрицательное), чтобы были выполнены условия*

$$-\varepsilon \leq q(x)p(x) \leq \varepsilon \text{ при } x \in [a, b], \quad (3)$$

$$q(x_k)p(x_k) = (-1)^k \varepsilon \text{ при } k = 0, 1, 2, \dots, n. \quad (4)$$

Данный критерий является частным случаем более общего утверждения о равномерных аппроксимациях дробно-рациональными функциями, которые были исследованы П. Л. Чебышевым в его мемуарах [17] (см. также работы [6, 7]). Мемуары не были опубликованы, поэтому точную дату, когда был получен данный результат, установить достаточно сложно. Следует отметить, что задачей о наилучшем равномерном приближении

многочленами П. Л. Чебышев активно интересовался и ранее (см., например, работу [16]), а к идеям, высказанным в [17], он неоднократно возвращался впоследствии (см., например, его труды [18]).

Далее приводится современное доказательство критерия Чебышева для многочленов, наименее отклоняющихся от нуля, которое для удобства изложения разбито на несколько вспомогательных утверждений 2 – 6: оценка нормы (2) сверху и снизу, существование оптимального решения, достаточность критерия Чебышева, необходимость критерия Чебышева, единственность решения.

Очевидно, что при выполнении условий (3), (4) справедливо равенство $\max |q(x)p(x)| = |\varepsilon|$. Точки $x_0 < x_1 < x_2 < \dots < x_{n+1}$ интервала $[a, b]$ с чередующимися положительными минимумами и отрицательными максимумами, равными по абсолютной величине максимуму модуля исследуемой функции, называются альтернансом Чебышева. Согласно теореме Чебышева об альтернансе [6, 7, 16 – 20], рассматриваемое условие является необходимым и достаточным, чтобы многочлен $p(x)$ был решением оптимизационной задачи (2), причем такое решение всегда существует и является единственным.

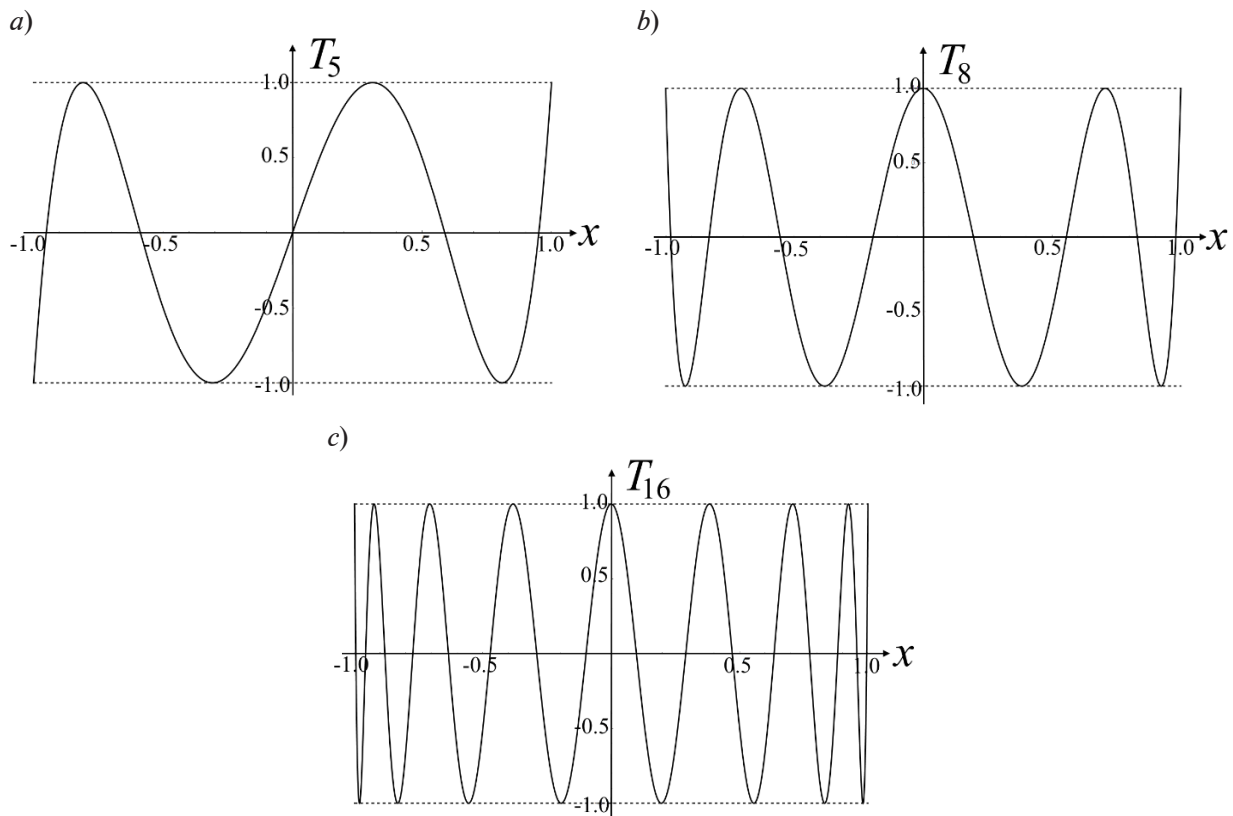


Рис. 1. Многочлены Чебышева $T_n(x)$ при $n = 5$ (a), 8 (b) и 16 (c), которые наименее отклоняются от нуля на отрезке $[-1, +1]$

Графики многочленов Чебышева первого рода [1 – 3], демонстрирующие выполнение данного условия на интервале $[-1, +1]$ с весом $q(x) = 1$, приведены на рис. 1.

В соответствии с условиями (3), (4), для оптимального многочлена $p(x)$ с коэффициентом при старшей степени, равным единице, имеется набор из $n + 1$ пробных точек x_k , в которых отклонение от нуля $q(x)p(x)$ имеет локальные чередующиеся отрицательные минимумы и положительные максимумы, равные $\pm|\varepsilon|$, причем значения этих минимумов и максимумов являются глобальными на интервале $[a, b]$.

Данный критерий является частным случаем теории Чебышева о минимаксной аппроксимации функций с помощью дробно-рациональных функций [6, 7], однако в случае многочленов, наименее отклоняющихся от нуля, доказательство соответствующих утверждений упрощается.

Утверждение 2 (теорема Валле – Пуссена [6, 7, 21 – 23]). Если функция $q(x)p(x)$ для некоторого многочлена $p(x)$ степени n со старшим коэффициентом, равным единице, принимает в N последовательных точках $x_0 < x_1 < \dots < x_{N-1}$ интервала $[a, b]$ отличные от нуля значения $\lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_{N-1}$ с чередующимися знаками, где $N \geq n + 1$, то для любого другого многочлена $r(x)$ степени n со старшим коэффициентом, равным единице, справедливо соотношение

$$\max |q(x)r(x)| \geq \min \{|\lambda_0|, |\lambda_1|, \dots, |\lambda_{N-1}|\}.$$

Доказательство. Пусть имеется многочлен $r(x)$, для которого выполняется условие $\max |q(x)r(x)| < \min (|\lambda_0|, |\lambda_1|, \dots, |\lambda_{N-1}|)$. Будем считать, что в последовательности x_k для четных точек значения $q(x_k)p(x_k)$ строго положительные, а для нечетных – строго отрицательные. (Рассуждения аналогичны, когда для нечетных точек значения положительные, а для четных – отрицательные). Это означает, что в четных точках x_k выполнено условие

$$q(x_k)r(x_k) < |\lambda_k| = q(x_k)p(x_k),$$

а в нечетных точках x_k – условие

$$q(x_k)r(x_k) > -|\lambda_k| = q(x_k)p(x_k).$$

В результате величина $q(x)[p(x) - r(x)]$ – строго положительна в четных точках x_k и строго отрицательна в нечетных x_k . Значения $q(x_k)$ не обращаются в нуль и, следовательно, – строго положительны. Не равный тождественно нулю многочлен $p(x) - r(x)$ степени $n - 1$ попеременно принимает положительные и отрицательные значения как минимум в $n + 1$ точках и, в силу этого, имеет не менее n нулей. Следовательно, многочлен $r(x)$, для которого

$$\max |q(x)r(x)| < \min (|\lambda_0|, |\lambda_1|, \dots, |\lambda_{N-1}|),$$

не существует.

Утверждение 2 доказано.

Замечание. Теорема Валле – Пуссена позволяет получить для решения оптимизационной задачи (2) оценку снизу. Если $\lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_{N-1}$ – это локальные максимумы и минимумы функции $q(x)r(x)$ с чередующимися знаками, то такая конструкция называется альтернансом Валле – Пуссена, и для решения оптимизационной задачи (2) она дает не только оценку снизу, но и оценку сверху, равную $\max \{|\lambda_0|, |\lambda_1|, \dots, |\lambda_{N-1}|\}$.

Утверждение 3. Существует многочлен $p(x)$, который обеспечивает решение оптимизационной задачи (2).

Данное утверждение является важным, поскольку исключает из рассмотрения варианты, когда есть многочлены $p_k(x)$ со все более и более уменьшающимися значениями $P_k = \max |q(x)p_k(x)|$, в то время как минимум этой величины никогда не достигается на множестве многочленов фиксированной степени. В частности, не существует решения оптимизационной задачи (2) без априорного ограничения степени многочлена $p(x)$.

Доказательство. Значения величин $P_k = \max |q(x)p_k(x)|$ ограничены снизу нулем, поэтому для значений P_k на множестве многочленов существует точная нижняя грань P . В соответствии с определением точной нижней грани, существует последовательность многочленов $p_k(x)$ степени n :

$$p_k(x) = a_{0,k} + a_{1,k}x + a_{2,k}x^2 + \dots + a_{n-1,k}x^{n-1} + x^n,$$

для которой $P \leq P_k \leq 2P$ и $\lim P_k = P$ при $k \rightarrow \infty$.

Следовательно, начиная с некоторого номера k , значения многочленов $p_k(x)$ на интервале $[a + \delta, b - \delta]$ (где δ достаточно мало) будут ограничены сверху и снизу (при этом от концов интервала пришлось сделать отступ, чтобы учесть случай, когда непрерывная весовая функция $q(x)$ на концах интервала может быть равна нулю). Из формулы Лагранжа [15] для многочлена $p(x)$ степени n , который в $n + 1$ заданных точках x_k принимает значения y_k и имеет вид

$$p(x) = \sum_{j=1, n+1} y_j \prod_{i=1, n+1, i \neq j} \frac{(x - x_i)}{(x_j - x_i)},$$



следует, что, когда в $n + 1$ фиксированных точках x_k значения многочлена y_k ограничены сверху и снизу, каждый из коэффициентов многочлена по отдельности также ограничен сверху и снизу. В соответствии с теоремой Больцано – Вейерштрасса (лемма Больцано – Вейерштрасса) о предельной точке, для любой бесконечной ограниченной последовательности точек пространства R^n можно выделить бесконечную подпоследовательность, которая будет иметь предельное значение. Поэтому в рассматриваемой последовательности многочленов $p_k(x)$ (представлены в виде векторов длины $n + 1$, состоящих из ограниченных сверху и снизу коэффициентов многочлена) можно выбрать такую подпоследовательность, в которой для каждого из коэффициентов многочлена имеется предел.

Другими словами, имеется такая последовательность многочленов $p_k(x)$, для которой $\lim P_k = P$ при $k \rightarrow \infty$, а у коэффициентов многочленов $p_k(x)$ имеются предельные значения $b_j = \lim a_{j,k}$ при $k \rightarrow \infty$. Очевидно, это условие выполняется в том числе и для старших коэффициентов многочленов $p_k(x)$, по определению равных единице.

Рассмотрим многочлен $r(x)$ с коэффициентами b_j :

$$r(x) = b_0 + b_1x + b_2x^2 + \dots + b_{n-1}x^{n-1} + x^n.$$

Поскольку $b_j = \lim a_{j,k}$, для любого фиксированного значения x выполняется условие

$$\lim p_k(x) = r(x) \text{ при } k \rightarrow \infty,$$

причем стремление к пределу является равномерным на рассматриваемом конечном интервале значений x . Из неравенства

$$\begin{aligned} \max |q(x)r(x)| &= \max |q(x)\{p_k(x) + [r(x) - p_k(x)]\}| \leq \\ &\leq \max |q(x)p_k(x)| + \max |q(x)| \cdot \max |r(x) - p_k(x)| \end{aligned}$$

следует, что $\max |q(x)r(x)| = P$.

Действительно, $\max |q(x)r(x)|$ не может быть меньше P ; в то же время при $k \rightarrow \infty$ первое слагаемое в правой части неравенства стремится к P , а второе слагаемое – к нулю. Таким образом, для многочлена $r(x)$ величина (2) достигает своей нижней границы P .

Утверждение 3 доказано.

Утверждение 4. Если для многочлена $p(x)$ выполнены условия (3), (4) критерия Чебышева, то оптимальное значение для правой части оптимизационной задачи (2) равно $|\varepsilon|$, а многочлен $p(x)$ (возможно, один из многих) обеспечивает достижение этого оптимума.

Доказательство. Для многочлена $p(x)$, удовлетворяющего критерию Чебышева, выполняется условие $\max |q(x)p(x)| = |\varepsilon|$, так что решение оптимизационной задачи (2) не превышает величины $|\varepsilon|$. Однако поскольку альтернанс Чебышева является специальным случаем альтернанса Вале – Пуссена, то, согласно теореме Валле – Пуссена (см. Утверждение 2), решение оптимизационной задачи (2) не может быть меньше $|\varepsilon|$. Следовательно, решение оптимизационной задачи (2) равно $|\varepsilon|$, а многочлен $p(x)$ обеспечивает достижение этого оптимума.

Утверждение 4 доказано.

Утверждение 5. Многочлен $p(x)$, обеспечивающий решение оптимизационной задачи (2), обязан удовлетворять критерию Чебышева (см. Утверждение 1).

Доказательство. Рассмотрим поведение функции $F(x) = q(x)p(x)$ на отрезке $[a, b]$. Функция $q(x)$ может обращаться в нуль только на концах интервала, поэтому число нулей функции $F(x)$ внутри интервала конечно, не превышает n , а все нули – это изолированные точки.

Пусть $y_1, y_2, \dots, y_m$ – это упорядоченный набор из нулей нечетной кратности для этой непрерывной функции (возможно, он не содержит ни одной точки). Точки $y_1, y_2, \dots, y_m$ разбивают отрезок $[a, b]$ на $m + 1$ интервалов, на каждом из которых функция $F(x)$ принимает попеременно то положительное, то отрицательное значение. Если же у функции $F(x)$ нет нулей, то весь отрезок $[a, b]$ представляет собой интервал, на котором функция $F(x)$ положительна или на котором она отрицательна.

Для интервалов с положительными значениями $F(x)$ выбираем точку с максимальным значением функции на этом интервале (возможно, она не единственная на этом

интервале), а для интервалов с отрицательными значениями $F(x)$ выбираем точку с минимальным значением функции на этом интервале. Получаем набор точек $y_1, y_2, \dots, y_m$, которые разбивают отрезок $[a, b]$ на $m + 1$ интервалов, на которых функция $F(x)$ сохраняет свой знак, но изменяет его при переходе через границу интервала. Набор же принадлежащих этим интервалам точек $x_0, x_1, x_2, \dots, x_m, x_{m+1}$, не совпадающих с концами интервалов, состоит из чередующихся положительных максимумов и отрицательных минимумов $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{m+1}$ функции $F(x)$.

Пусть $\lambda = \max |\lambda_k|$. Если на каком-либо интервале максимум равен λ , а на соседнем (последующем или предшествующем) интервале модуль минимума меньше λ , то этот интервал вместе с последующим интервалом с положительным максимумом, независимо от его значения, присоединяется к текущему интервалу (рис. 2, а). Полученный интервал обладает тем свойством, что из функции $F(x)$ можно вычесть такую положительную константу, чтобы положительный максимум функции на интервале уменьшился, но при этом модуль отрицательного минимума функции на интервале увеличился не настолько, чтобы превысить новый положительный максимум.

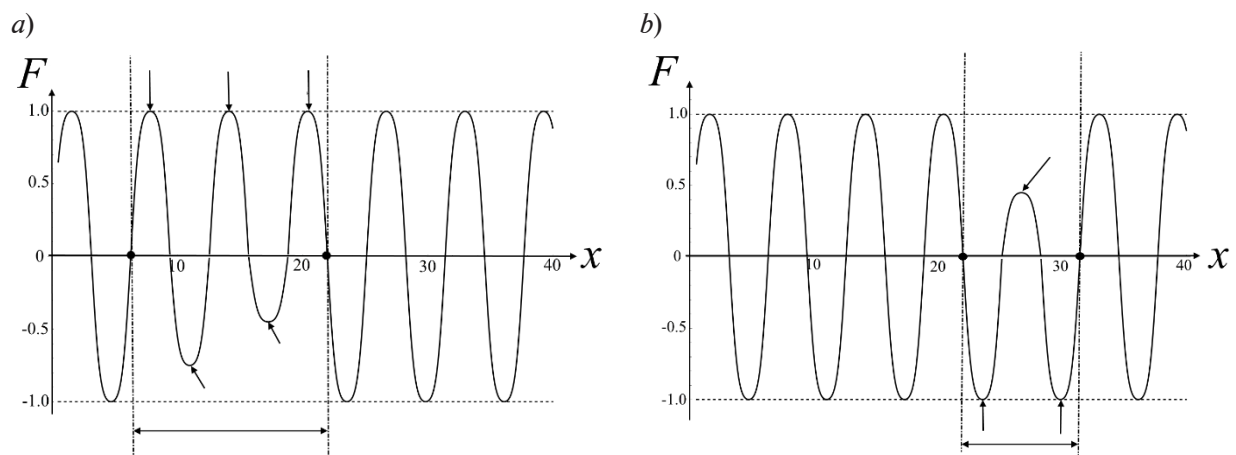


Рис. 2. Процедура объединения отрезков с чередующимися знакопеременными максимумами и минимумами при конструировании альтернанса Чебышева (длина объединенных отрезков показана между выносными линиями):

а – одиночный или несколько последовательно расположенных минимумов лежат выше минимального уровня функции $F(x)$; б – одиночный или несколько последовательно расположенных максимумов лежат ниже ее максимального уровня.

Экстремумы указаны стрелками

Точно так же, если на каком-то интервале минимум равен $-\lambda$, а на соседнем интервале максимум меньше λ , то этот интервал вместе с последующим интервалом, содержащим отрицательный минимум, присоединяется к текущему интервалу (см. рис. 2, б). Для этого интервала к функции $F(x)$ можно прибавить такую положительную константу, которая бы уменьшала абсолютное значение отрицательного минимума функции на интервале, но при этом положительный максимум функции на интервале увеличивала бы не настолько, чтобы превышалось абсолютное значение нового отрицательного минимума.

В конечном итоге на интервале $[a, b]$ для заданного многочлена $p(x)$ будет получен набор из N интервалов и принадлежащих им точек $x_0, x_1, x_2, \dots, x_{N-1}$ с чередующимися положительными максимумами и отрицательными минимумами функции $F(x)$, равными $\pm\epsilon$, где $\epsilon = \max |q(x)p(x)|$. Если же N больше или равно $n + 1$, то такой многочлен $p(x)$ удовлетворяет критерию Чебышева и, в соответствии с утверждением 2, будет решением оптимизационной задачи (2).

Пусть N теперь меньше или равно n . На этапе объединения интервалов были определены границы новых интервалов – набор точек $y_1, y_2, \dots, y_{N-1}$, в которых функция $F(x)$ обращается в нуль и меняет свой знак. Также имеются константы $\delta_k > 0$ и универсальная константа $\delta = \min \delta_k$. Эти константы можно вычитать из функции $F(x)$ на интервалах с положительными максимумами или прибавлять к функции $F(x)$ на интервалах с



отрицательными минимумами, уменьшая при этом минимаксную норму на соответствующем интервале.

Пусть на первом интервале функция $F(x)$ принимает положительные значения (рассуждения аналогичны, если на первом интервале функция $F(x)$ принимает отрицательные значения). Рассмотрим функцию $Q(x)$, которая представляет собой произведение многочлена степени не выше $n-1$ и весовой функции $q(x)$:

$$Q(x) = q(x)(y_1 - x)(y_2 - x) \cdots (y_{n-1} - x).$$

Функция $Q(x)$ строго положительна на тех интервалах, где имеется чебышевский максимум функции $F(x)$, и строго отрицательна на тех, где имеется чебышевский минимум этой функции.

Пусть $R = \max |Q(x)|$. Если вычесть из функции $F(x)$ функцию $sQ(x)$ с достаточно малым положительным множителем s (например, можно выбрать $s = (\delta/R)$), то это безопасным образом уменьшит положительные максимумы функции $F(x)$ и уменьшит ее отрицательные минимумы, и тем самым уменьшит величину $\max |F(x)|$. Следовательно, рассматриваемый многочлен $p(x)$ не может служить решением для оптимизационной задачи (2), так как можно получить еще меньшее значение для $\max |F(x)|$ при замене текущего многочлена $p(x)$ степени n (его старший коэффициент равен единице) новым многочленом $r(x)$ степени n , у которого старший коэффициент также будет равен единице:

$$\begin{aligned} G(x) &= F(x) - (\delta/R)Q(x) = q(x)p(x) - (\delta/R)q(x)(y_1 - x) \cdots (y_{n-1} - x) = \\ &= q(x)[p(x) - (\delta/R)(y_1 - x) \cdots (y_{n-1} - x)] = q(x)r(x), \\ \max |G(x)| &< \max |F(x)|. \end{aligned}$$

Таким образом, оптимальный многочлен степени n , рассмотренный в утверждении 3, обязан удовлетворять критерию Чебышева.

Утверждение 5 доказано.

Утверждение 6. Многочлен $p(x)$, удовлетворяющий критерию Чебышева и обеспечивающий решение оптимизационной задачи (2), является единственным.

Доказательство. Пусть имеются два многочлена $p(x)$ и $r(x)$ степени n , у которых старшие коэффициенты равны единице и которые являются решением оптимизационной задачи (2). Поскольку многочлены $p(x)$ и $r(x)$ не равны тождественно нулю, у выражений $q(x)p(x)$ и $q(x)r(x)$ на интервале $[a, b]$ имеются не равные нулю максимумы и минимумы.

В соответствии с утверждением 5, каждый из многочленов $p(x)$ и $r(x)$ удовлетворяет критерию Чебышева, причем значение $\varepsilon \neq 0$ для них одно и то же. Многочлены вида

$$s(x, \alpha) = (1 - \alpha)p(x) + \alpha r(x)$$

будут многочленами степени n с единичным коэффициентом при старшей степени. При $0 < \alpha < 1$ эти многочлены также являются решениями оптимизационной задачи (2): из цепочки неравенств

$$|q(x)s(x, \alpha)| = |q(x)[(1 - \alpha)p(x) + \alpha r(x)]| \leq (1 - \alpha)|q(x)p(x)| + \alpha|q(x)r(x)| \leq |\varepsilon|$$

следует, что $\max |q(x)s(x, \alpha)| \leq |\varepsilon|$, а поскольку случай $\max |q(x)s(x, \alpha)| < |\varepsilon|$ невозможен в силу того, что $|\varepsilon|$ — это решение оптимизационной задачи (2), получаем, что $\max |q(x)s(x, \alpha)| = |\varepsilon|$.

Пусть $x_1, x_2, \dots, x_{n+1}$ — это чебышевские точки уклонения с чередующимися максимумами и минимумами функции $q(x)s(x, \alpha)$, равными $\pm \varepsilon$. Если x_k — это точка отрицательного минимума функции $q(x)s(x, \alpha)$, равного $-\varepsilon$, то из условий

$$q(x_k)s(x_k, \alpha) = (1 - \alpha)q(x_k)p(x_k) + \alpha q(x_k)r(x_k) = -\varepsilon,$$

$$q(x_k)p(x_k) \geq -\varepsilon, q(x_k)r(x_k) \geq -\varepsilon, 0 < \alpha < 1$$

следует, что случай, когда

$$q(x_k)p(x_k) = -\varepsilon \text{ и } q(x_k)r(x_k) = -\varepsilon,$$

— единственно возможный.

Аналогичным образом, если x_k — это точка положительного максимума функции $q(x)s(x, \alpha)$, который равен $|\varepsilon|$, то из условий

$$q(x_k)s(x_k, \alpha) = (1 - \alpha)q(x_k)p(x_k) + \alpha q(x_k)r(x_k) = |\varepsilon|,$$

$$q(x_k)p(x_k) \leq |\varepsilon|, q(x_k)r(x_k) \leq |\varepsilon|, 0 < \alpha < 1,$$

следует, что

$$q(x_k)p(x_k) = |\varepsilon| \text{ и } q(x_k)r(x_k) = |\varepsilon|.$$

Поскольку значения многочленов $p(x)$ и $r(x)$ степени n со старшим коэффициентом, равным единице, одинаковы в $n + 1$ различных точках $x_1, x_2, \dots, x_{n+1}$, эти многочлены тождественно равны друг другу.

Алгоритм конструирования многочлена, наименее отклоняющегося от нуля

Из приведенного выше критерия Чебышева (утверждение 1) следует алгоритм численного построения многочленов, наименее отклоняющихся от нуля, который представляет собой измененный и оптимизированный алгоритм Ремеза [9 – 14].

Шаг 1. Произвольным образом выбирается начальный набор точек $x_0 < x_1 < x_2 < \dots < x_n$, принадлежащих интервалу $[a, b]$.

Шаг 2. Для текущего набора точек

$$a \leq x_0 < x_1 < x_2 < \dots < x_n \leq b$$

конструируется многочлен $p(x)$ степени n , для которого выполнены условия

$$q(x_k)p(x_k) = (-1)^k \text{ при } k = 0, 1, 2, \dots, n.$$

Очевидно, что такой многочлен существует, определяется единственным образом и может быть вычислен в явном виде по формуле Лагранжа [15].

Шаг 3. Для многочлена $p(x)$ находятся корни, принадлежащие интервалу $[a, b]$. Поскольку на краях интервалов $[x_k, x_{k+1}]$ значения многочлена $p(x)$ имеют разные знаки, внутри каждого такого интервала существует по крайней мере один корень многочлена $p(x)$. Имеется ровно n таких интервалов, поэтому на каждом из интервалов $[x_k, x_{k+1}]$ имеется ровно один корень, а все корни многочлена $p(x)$ — вещественные, принадлежат интервалу $[a, b]$ и не являются кратными. Определение этих корней с помощью подходящего численного метода не представляет трудности.

Шаг 4. К списку корней

$$a < y_1 < y_2 < \dots < y_n < b,$$

принадлежащих интервалу $[a, b]$, которые были найдены на шаге 3, добавляются начало и конец интервала $y_0 = a$ и $y_{n+1} = b$. Поскольку на интервалах $[y_k, y_{k+1}]$ многочлен $p(x)$ степени n сохраняет знак, на каждом из интервалов $[y_k, y_{k+1}]$ существует либо глобальный максимум (при положительных значениях многочлена), либо глобальный минимум (при отрицательных значениях многочлена) для функции $q(x)p(x)$. Если функция $q(x)$ меняется достаточно медленно, чтобы на малом интервале $[y_k, y_{k+1}]$ ее можно было бы считать константой (типичный случай), то на каждом из интервалов $[y_k, y_{k+1}]$ существует ровно один локальный максимум либо минимум, совпадающий тем самым с глобальным максимумом либо минимумом на этом интервале, поскольку производная многочлена $p(x)$ имеет степень $n - 1$ и в силу этого не может иметь более, чем $n - 1$ нулей.

Шаг 5. Пусть $a \leq z_0 < z_1 < z_2 < \dots < z_n \leq b$ — это список из чередующихся положительных максимумов и отрицательных минимумов функции $q(x)p(x)$, которые были найдены на шаге 4. Рассмотрим в этих точках значения

$$q(z_k)p(z_k) = (-1)^k \varepsilon_k \text{ при } k = 0, 1, 2, \dots, n,$$

которые, в соответствии с шагом 4, должны быть то положительными, то отрицательными экстремумами для интервалов $[y_k, y_{k+1}]$ с чисто положительными или с чисто



отрицательными значениями функции $q(x)p(x)$. Если в пределах заданной точности выполнено условие $\varepsilon_k \approx \text{const}$, то получен многочлен $p(x)$, наименее уклоняющийся от нуля и удовлетворяющий критерию Чебышева. При этом из теоремы Валле – Пуссена о наилучшем приближении функции многочленами (см. утверждение 2) [6, 7] следует, что точный оптимум для задачи (2) лежит в диапазоне между $\min|\varepsilon_k|$ и $\max|\varepsilon_k|$ (с поправкой на текущий множитель перед старшим коэффициентом многочлена вместо единицы). Если же значения ε_k заметно отличаются друг от друга, то заменяем пробные точки

$$a \leq x_0 < x_1 < x_2 < \dots < x_n \leq b$$

точками

$$a \leq z_0 < z_1 < z_2 < \dots < z_n \leq b$$

и возвращаемся к шагу 2.

Шаг 6. Осталось нормировать многочлен $p(x)$ так, чтобы его старший коэффициент стал равным единице. Поскольку у многочлена $p(x)$ имеется n корней, а сам многочлен не является тождественным нулем, его старший коэффициент не может быть нулем и, следовательно, такая нормировка осуществима. Дополнительным полезным результатом является приложение к многочлену $p(x)$ списка из n вещественных корней многочлена, расположенных на интервале $[a, b]$ (найжены на шаге 3).

Алгоритм сходится со скоростью геометрической прогрессии в следующем смысле: для любой непрерывной весовой функции и для любой степени n найдутся такие числа $C > 0$ и $0 < \lambda < 1$, для которых

$$\max |q(x)p_i(x)| \leq 1 + C\lambda^i,$$

где i – номер итерации.

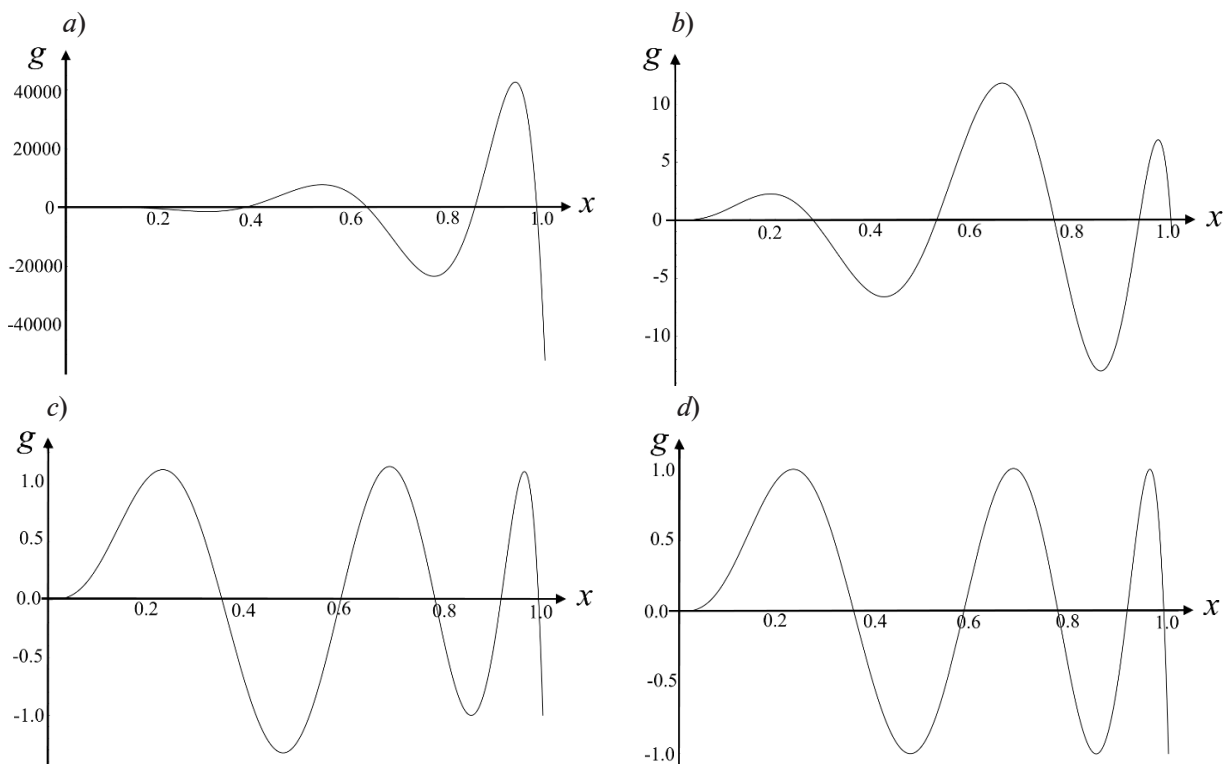


Рис. 3. Результаты итераций $g(x) = q(x)p(x)$ при вычислении многочлена $p(x)$ пятой степени, наименее уклоняющегося от нуля на интервале $[0, 1]$ с весом $q(x) = x^3$: начальное состояние после шага 1 алгоритма (a), а также первая (b), вторая (c) и третья (d) итерации

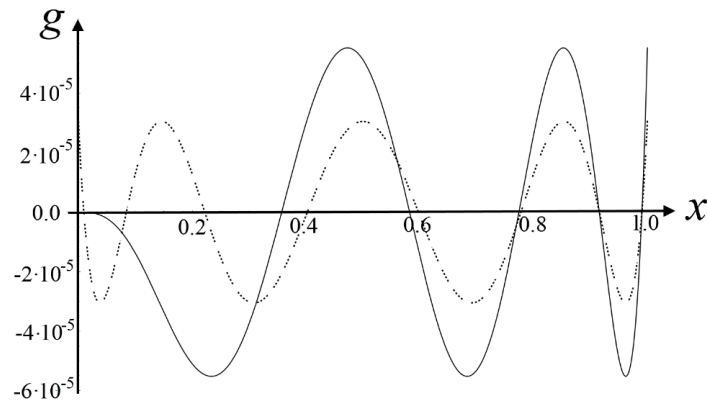


Рис. 4. Осцилляции функции $g(x) = q(x)p(x)$, наименее отклоняющейся от нуля на интервале $[0, 1]$ при $n = 5$ и $q(x) = x^3$ (сплошная линия).

Масштабированный многочлен Чебышева степени $5 + 3 = 8$, сдвинутый с интервала $[-1, +1]$ на интервал $[0, 1]$, имеющий 1 в качестве старшего коэффициента, показан штриховой линией

Доказательство сходимости представленного алгоритма аналогично таковому для алгоритма Ремеза в монографии [11]. Численные эксперименты показали, что во всех практически проверенных случаях наш алгоритм очень быстро сходился.

На рис. 3 показан результат проверки работоспособности алгоритма для случая

$$a = 0, b = 1, q(x) = x^3, p(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + a_4x^4 + x^5.$$

Видно, что уже третья итерация обеспечивает вполне приемлемое отклонение от нуля. Алгоритм окончательно сходится на пятой итерации.

Решением является многочлен с коэффициентами

$$a_0 = -0,018464, a_1 = 0,712942, a_2 = -2,851981,$$

$$a_3 = 4,650795, a_4 = -3,493237.$$

Отклонение от нуля равно $5,5 \cdot 10^{-5}$. Сравнение между отклонениями от нуля многочлена $q(x)p(x)$ и многочлена Чебышева первого рода той же самой степени показано на рис. 4.

Поскольку весовая функция $q(x)$ на каком-то из концов интервала $[a, b]$ может обращаться в нуль, то для гарантированной возможности выполнения шага 2 потребуется, чтобы пробные точки, выбираемые на шаге 1, лежали строго внутри интервала $[a, b]$:

$$a < x_0 < x_1 < x_2 < \dots < x_n < b. \quad (5)$$

Очевидно, что если $q(a) = 0$ либо $q(b) = 0$ и при этом сохраняется требование (5), то на шаге 5 точки z_k будут удовлетворять условию

$$a < z_0 < z_1 < z_2 < \dots < z_n < b,$$

в результате чего условие (5) сохранится как на следующей итерации, так и на всех последующих. Поэтому достаточно обеспечить выполнение условия (5) на первом шаге алгоритма.

Для улучшения работы алгоритма на шаге 1 рекомендуется выбирать в качестве начальных точек (5) нули многочлена Чебышева первого рода степени $n + 1$, либо минимумы и максимумы многочлена Чебышева второго рода степени n , смещенные и масштабированные с интервала $[-1, +1]$ к интервалу $[a, b]$. На шаге 2 вместо условия $q(x_k)p(x_k) = (-1)^k$ рекомендуется использовать условие

$$q(x_k)p(x_k) = (-1)^k \cdot [(b - a)/4]^n,$$

чтобы избежать неоправданно больших коэффициентов у многочлена $p(x)$. Такой выбор масштаба соответствует осцилляциям многочлена Чебышева первого рода степени n (минимально отклоняющегося от нуля на отрезке $[-1, +1]$ с весом $q(x) \equiv 1$), пересчитанного



от интервала $[-1, +1]$ к интервалу $[a, b]$ и масштабированного так, чтобы старший коэффициент был равен единице².

Для нахождения на шаге 2 многочлена $p(x)$, который принимает в заданных точках заданные значения, не рекомендуется использовать прямое решение системы линейных уравнений $q(x_k)p(x_k) = (-1)^k$ относительно неизвестных коэффициентов a_j . Матрица таких линейных уравнений при больших n (матрица Вандермонда) характеризуется большим числом обусловленности, в силу чего результат решения уравнений весьма чувствителен к ошибкам округления чисел с плавающей точкой [15]. Формула Лагранжа [15] для многочлена степени n , принимающего в заданных $n + 1$ точках заданные значения, свободна от подобной неустойчивости. На практике вместо явной формулы Лагранжа при больших степенях многочлена можно применять итерационную схему Эйткена [15], позволяющую шаг за шагом прибавлять к уже существующему интерполяционному многочлену новую степень и новую интерполяционную точку. Однако, по всей видимости, лучше всего использовать на шаге 2 одну из схем конечных разностей Ньютона [15] вместо явной формулы Лагранжа. Поскольку все, что требует алгоритм, — это возможность вычислять значение многочлена $p(x)$ в заданной точке x , до окончания работы алгоритма нет необходимости пересчитывать форму конечных разностей Ньютона в многочлен, представленный в явной форме (1).

Следует также отметить, что все вычисления нужно по возможности выполнять с высокой точностью, поскольку ошибки округления, вносимые на промежуточных этапах, способны исказить результаты вычислений самым неприятным образом и привести к неустойчивости алгоритма.

При проведении вычислений использовалась программа Wolfram Mathematica версии 11 [24].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ланцош К. Практические методы прикладного анализа. Пер. с англ. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры, 1961. 524 с.
2. Пашковский С. Вычислительные применения многочленов и рядов Чебышева. Пер. с польского. М.: Наука, 1983. 384 с.
3. Данилов Ю. А. Многочлены Чебышева. Минск: Вышэйшая школа, 1984. 157 с.
4. Чаплыгин С. А. Новый метод приближенного интегрирования дифференциальных уравнений. М.—Л.: Гос. изд-во технико-теоретической лит-ры, 1950. 102 с.
5. Гончаров В. Л. Теория интерполирования и приближения функций. М.—Л.: Гос. технико-теоретическое изд-во, 1934. 316 с.
6. Ахиезер Н. И. Лекции по теории аппроксимации. М.—Л.: Объединение государственных книжно-журнальных издательств, 1947. 324 с.
7. Ахиезер Н. И. Лекции по теории аппроксимации. 2-е изд. М.: Наука, 1965. 407 с.
8. Berdnikov A., Solovyev K., Krasnova N., Golovitski A., Syasko M. Algorithm for constructing the Chebyshev-type polynomials and the Chebyshev-type approximations with a given weight // Proceedings of 2022 International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech). 20–21 October 2022, St. Petersburg, Russia. Pp. 143–145.
9. Remez E. Sur un, Procédé convergent d'approximations successives pour déterminer les polynômes d'approximation // Comptes Rendus l' Académie des Sciences. Paris. 1934. Vol. 198. Pp. 2063–2065.
10. Remez E. Ya. Sur le calcul effectif des polynômes d'approximation de Tschebyscheff // Comptes Rendus l' Académie des Sciences. Paris. 1934. Vol. 199. Pp. 337–340.

² Строго говоря, эта оценка не совсем точна, поскольку не учитывает вида весовой функции $q(x)$. Так, для рассматриваемого примера $n = 5$ и $q(x) = x^3$, так что $q(x)p(x)$ — это многочлен восьмой степени, и надо рассматривать масштаб осцилляций для многочленов Чебышева степени $n = 8$ вместо $n = 5$. Уточненная оценка амплитуды осцилляций имеет вид $[4/(b - a)]^{-n-m}$, где m — «эффективная степень» весовой функции $q(x)$ (ее можно установить, аппроксимируя $q(x)$ многочленом по минимаксной норме с единичной весовой функцией).

11. Дзядык В. К. Введение в теорию равномерного приближения функций полиномами. М.: Наука. Гл. редакция физ.-мат. лит.-ры, 1977. 508 с.
12. Ремез Е. Я. Основы численных методов чебышевского приближения. Киев: Наукова думка, 1969. 624 с.
13. Лоран П.-Ж. Аппроксимация и оптимизация. М.: Мир, 1975. 496 с.
14. Грибкова В. П. Эффективные методы равномерных приближений, основанные на полиномах Чебышева. М.: Изд-во «Спутник», 2017. 193 с.
15. Березин И. С., Жидков Н. П. Методы вычислений. В 2 тт. Т. 1. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит.-ры, 1962. 464 с.
16. Чебышев П. Л. Теория механизмов, известных под именем параллелограммов // П. Л. Чебышев. Избранные труды. Отв. редактор акад. И. М. Виноградов. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1955. С. 611–648.
17. Чебышев П. Л. Вопросы о наименьших приближениях, связанных с приближенным представлением функций // П. Л. Чебышев. Избранные труды. Отв. редактор акад. И. М. Виноградов. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1955. С. 462–578.
18. Чебышев П. Л. О функциях, наименее уклоняющихся от нуля // П. Л. Чебышев. Избранные труды. Отв. редактор акад. И. М. Виноградов. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1955. С. 579–608.
19. Бернштейн С. Н. О наилучшем приближении непрерывных функций посредством многочленов данной степени // Сообщения Харьковского математического общества. 2-я серия. 1912. Т. XIII. Вып. 2–3. С. 49–144.
20. Бернштейн С. Н. О наилучшем приближении функций нескольких переменных посредством многочленов или тригонометрических сумм. Сб. статей. Посвящается академику И. М. Виноградову к его 60-летию. Труды Математического института им. В. А. Стеклова. 1951. Т. 38. М.: Изд-во АН СССР, 1951. С. 24–29.
21. de la Vallée Poussin Ch. J. Sur les polynomes d'approximation et la représentation approchée d'un angle // Bulletin de la Classe des Sciences (Académie Royale de Belgique). 1910. No. 12. Pp. 808–844.
22. de la Vallée Poussin Ch. J. Leçons sur l'approximation des fonctions d'une variable réelle. Paris: Gauthier-Villars, 1919. 150 p.
23. Butzer P. L., Nessel R. J. Aspects of de La Vallée Poussin's work in approximation and its influence // Archive for History of Exact Sciences. 1993. Vol. 46. No. 1. Pp. 67–95.
24. Wolfram Mathematica: наиболее полная система для математических и технических вычислений. URL: <https://www.wolfram.com/mathematica/> (Обращение 21.03.2023).

REFERENCES

1. Lántczos K., Prakticheskiye metody prikladnogo analiza [Practical methods of an applied analysis], GIFML Publishing, Moscow, 1961 (in Russian).
2. Pashkovskii S., Vychislitelnyye primeneniya mnogochlenov i ryadov Chebysheva [Chebyshev polynomials and series used for calculations], Nauka, Moscow, 1983 (in Russian).
3. Danilov Yu. A., Mnogochleny Chebysheva [Chebyshev polynomials], Vysheyshaya shkola, Minsk, 1984 (in Russian).
4. Chaplygin S. A., Novyy metod priblizhennogo integrirovaniya differentsialnykh uravneniy [A new method of approximate integration of differential equations], State Publishing House of Technical and Theoretical Literature, Moscow, Leningrad, 1950 (in Russian).
5. Goncharov V. L., Teoriya interpolirovaniya i priblizheniya funktsiy [Theory of interpolation and approximation of functions], GTTI Publishing, Moscow, Leningrad, 1934 (in Russian).
6. Akhiezer N. I., Lektsii po teorii approksimatsii [Lectures on approximation theory], OGIZ Publishing, Moscow, Leningrad, 1947 (in Russian).
7. Akhiezer N. I., Lektsii po teorii approksimatsii, 2-ye izd. [Lectures on approximation theory, 2nd edition], Nauka Publishing, Moscow, 1965 (in Russian).
8. Berdnikov A., Solov'yev K., Krasnova N., et al., Algorithm for constructing the Chebyshev-type polynomials and the Chebyshev-type approximations with a given weight, Proc. 2022 Int. Conf. on Electrical Engin. & Photonics (EExPolytech), 20–21 Oct. 2022, St. Petersburg, Russia (2022) 143–145.

9. **Remez E.**, Sur un procédé convergent d'approximations successives pour déterminer les polynômes d'approximation, C. R. Acad. Sci. Paris. 198 (1934) 2063–2065.
10. **Remez E. Ya.**, Sur le calcul effectif des polynômes d'approximation de Tschebyscheff, C. R. Acad. Sci. Paris. 199 (1934) 337–340.
11. **Dzyadyk V. K.**, Vvedeniye v teoriyu ravnomernogo priblizheniya funktsiy polinomami [Introduction to the theory of uniform approximation of functions by polynomials], Nauka, Moscow, 1977 (in Russian).
12. **Remez E. Ya.**, Osnovy chislennykh metodov chebyshevskogo priblizheniya [Fundamentals of numerical methods for Chebyshev approximation], Naukova Dumka Publishing, Kiev, 1969 (in Russian).
13. **Laurent P. J.**, Approximations et optimisation, Hermann, Paris, 1972.
14. **Gribkova V. P.**, Effektivnyye metody ravnomernykh priblizheniy, osnovannyye na polinomakh Chebysheva [Effective methods of uniform approximations based on Chebyshev polynomials]. Sputnik Publishing, 2017 (in Russian).
15. **Berezin I. S., Zhidkov N. P.**, Computing methods, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris, 2014.
16. **Chebyshev P. L.**, Teoriya mekhanizmov, izvestnykh pod imenem parallelogrammov [Theory of the mechanisms known as parallelograms], In book: P. L. Chebyshev. Izbrannyye Trudy [Selectas]. Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR, Moscow (1955) 611–648.
17. **Chebyshev P. L.**, Voprosy o naimenshiykh priblizheniyakh, svyazannykh s priblizhennym predstavleniyem funktsiy [Issues on the least approximations related to the approximate representation of functions], In book: P. L. Chebyshev. Izbrannyye Trudy [Selectas]. Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR, Moscow (1955) 462–578.
18. **Chebyshev P. L.**, O funktsiyakh, naimeneye uklonyayushchikhsya ot nulya [About functions deviating least from zero], In book: P. L. Chebyshev. Izbrannyye Trudy [Selectas]. Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR, Moscow (1955) 579–608.
19. **Bernstein S. N.**, O nailuchshem priblizhenii nepreryvnykh funktsiy posredstvom mnogochlenov dannoy stepeni [On the best approximation of the continuous functions by means of polynomials of a given degree], Communications de la Société Mathématique de 2-ème Série, Kharkow. XIII (2–3) (1912) 49–144.
20. **Bernstein S. N.**, On the best approximation of functions of several variables by means of polynomials or trigonometric sums, Collection of articles, To the 60-th birthday of academician Ivan Matveevich Vinogradov, Proceedings of the Steklov Institute of Mathematics. 38 (1951) 24–29.
21. **de la Vallée Poussin Ch. J.**, Sur les polynômes d'approximation et la représentation approchée d'un angle, Bull. Cl. Sci., Acad. R. (12) (1910) 808–844.
22. **de la Vallée Poussin Ch. J.**, Leçons sur l'approximation des fonctions d'une variable réelle, Gauthier-Villars, Paris, 1919.
23. **Butzer P. L., Nessel R. J.**, Aspects of de La Vallée Poussin's work in approximation and its influence, Arch. Hist. Exact Sci. 46 (1) (1993) 67–95.
24. Wolfram Mathematica: Naiboleye polnaya sistema dlya matematicheskikh i tekhnicheskikh vychisleniy [The most complete system for mathematical and technical calculations], URL: <https://www.wolfram.com/mathematica/> (Access on 21.03.2023).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

БЕРДНИКОВ Александр Сергеевич — доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института аналитического приборостроения Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия.

198095, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 31–33, лит. А.

asberd@yandex.ru

ORCID: 0000-0003-0985-5964

СОЛОВЬЕВ Константин Вячеславович — кандидат физико-математических наук, доцент Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, младший научный сотрудник Института аналитического приборостроения Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

k-solovyev@mail.ru

ORCID: 0000-0003-3514-8577

THE AUTHORS

BERDNIKOV Alexander S.

Institute for Analytical Instrumentation, RAS

31–33, Ivan Chernykh St., St. Petersburg, 198095, Russia

asberd@yandex.ru

ORCID: 0000-0003-0985-5964

SOLOVYEV Konstantin V.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

Institute for Analytical Instrumentation, RAS

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

k-solovyev@mail.ru

ORCID: 0000-0003-3514-8577

Статья поступила в редакцию 30.03.2023. Одобрена после рецензирования 17.04.2023. Принята 17.04.2023.

Received 30.03.2023. Approved after reviewing 17.04.2023. Accepted 17.04.2023.

Научное издание

**НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ВЕДОМОСТИ САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА.
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ**

**«ST. PETERSBURG STATE POLYTECHNICAL UNIVERSITY JOURNAL.
PHYSICS AND MATHEMATICS»
ТОМ 16, № 2, 2023**

Учредитель и издатель – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор).
Свидетельство о регистрации ПИИ № ФС77-51457 от 19.10.2012 г.

Редакция

д-р физ.-мат. наук, профессор *В. К. Иванов* – председатель ред. коллегии
д-р физ.-мат. наук, профессор *А. Э. Фотиади* – зам. председателя ред. коллегии
д-р физ.-мат. наук, профессор *В. В. Дубов*
д-р физ.-мат. наук, профессор *П. А. Карасёв*
канд. физ.-мат. наук, доцент *В. М. Капралова*
канд. физ.-мат. наук *О. А. Яцурижнская* – научный редактор, корректор
А. С. Колгатина – переводчик
Н. А. Бушманова – ответственный секретарь

Телефон редакции 8 (812) 552-62-16

Сайт <https://physmath.spbstu.ru/>

E-mail: physics@spbstu.ru

Компьютерная верстка *Н. А. Бушмановой*

Подписано в печать 30.06.2023. Формат 60х84/8. Печать цифровая.
Усл. печ. л. Тираж 1000. Заказ .

Отпечатано с готового оригинал-макета, предоставленного ИЦ "ИКИ",
в Издательско-полиграфическом центре
Санкт-Петербургского политехнического университета.
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.
Тел.: (812) 552-77-17; 550-40-14.

УСЛОВИЯ ПУБЛИКАЦИИ СТАТЕЙ
в журнале «Научно-технические ведомости
Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.
Физико-математические науки»

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Журнал «Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки» является периодическим печатным научным рецензируемым изданием. Зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере информационных технологий и массовых коммуникаций (Свидетельство ПИ №ФС77-52144 от 11 декабря 2012 г.) и распространяется по подписке агентства «Роспечать» (индекс издания 71823).

С 2008 года журнал издавался в составе сериального издания "Научно-технические ведомости СПбГПУ". **Сохраняя преемственность и продолжая научные и публикационные традиции сериального издания «Научно-технические ведомости СПбГПУ», журнал издавали под сдвоенными международными стандартными сериальными номерами ISSN 1994-2354 (сериальный) 2304-9782.** В 2012 году он зарегистрирован как самостоятельное периодическое издание **ISSN 2304-9782** (Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-52144 от 11 декабря 2012 г.). С 2012 г. начат выпуск журнала в двуязычном оформлении.

Издание входит в Перечень ведущих научных рецензируемых журналов и изданий (перечень ВАК) и принимает для печати материалы научных исследований, а также статьи для опубликования основных результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора наук и кандидата наук по следующим основным научным направлениям: **Физика, Математика, Механика**, включая следующие шифры научных специальностей: 1.1.8., 1.1.9., 1.3.2., 1.3.3., 1.3.4., 1.3.5., 1.3.6., 1.3.7., 1.3.8., 1.3.11., 1.3.19.

Журнал представлен в Реферативном журнале ВИНТИ РАН и включен в фонд научно-технической литературы (НТЛ) ВИНТИ РАН, а также в международную систему по периодическим изданиям «Ulrich's Periodicals Directory». Индексирован в базах данных «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ), Web of Science (Emerging Sources Citation Index).

Периодичность выхода журнала – 4 номера в год.

Редакция журнала соблюдает права интеллектуальной собственности и со всеми авторами научных статей заключает издательский лицензионный договор.

2. ТРЕБОВАНИЯ К ПРЕДСТАВЛЯЕМЫМ МАТЕРИАЛАМ

2.1. Оформление материалов

1. Рекомендуемый объем статей – 12-20 страниц формата А-4 с учетом графических вложений. Количество графических вложений (диаграмм, графиков, рисунков, фотографий и т.п.) не должно превышать шести.

2. Число авторов статьи, как правило, не должно превышать пяти человек.

3. Авторы должны придерживаться следующей обобщенной структуры статьи: вводная часть (актуальность, существующие проблемы – объем 0,5 – 1 стр.); основная часть (постановка и описание задачи, методика исследования, изложение и обсуждение основных результатов); заключительная часть (предложения, выводы – объем 0,5 – 1 стр.); список литературы (оформление по ГОСТ 7.0.5-2008).

В списки литературы **рекомендуется** включать ссылки на научные статьи, монографии, сборники статей, сборники конференций, электронные ресурсы с указанием даты обращения, патенты.

Как правило, **нежелательны** ссылки на диссертации и авторефераты диссертаций (такие ссылки допускаются, если результаты исследований еще не опубликованы, или не представлены достаточно подробно).

В списки литературы **не рекомендуется** включать ссылки на учебники, учебно-методические пособия, конспекты лекций, ГОСТы и др. нормативные документы, на законы и постановления, а также на архивные документы (если все же необходимо указать такие источники, то они оформляются в виде сносок).

Рекомендуемый объем списка литературы для обзорных статей – не менее 50 источников, для остальных статей – не менее 10.

Доля источников давностью менее 5 лет должна составлять не менее половины. Допустимый процент самоцитирования – не выше 10 – 20. Объем ссылок на зарубежные источники должен быть не менее 20%.

4. УДК (UDC) оформляется и формируется в соответствии с ГОСТ 7.90-2007.

5. Набор **текста** осуществляется в редакторе **MS Word**.

6. **Формулы** набираются в редакторе MathType (не во встроенном редакторе Word) (мелкие формулы, символы и обозначения набираются без использования редактора формул). **Таблицы** набираются в том же формате, что и основной текст. В тексте буква «ё» заменяется на букву «е» и оставляется только в фамилиях.

7. **Рисунки** (в формате .tiff, .bmp, .jpeg) и **таблицы** оформляются в виде отдельных файлов. Шрифт – **Times New Roman**, размер шрифта основного текста – 14, интервал – 1,5. Таблицы большого размера могут быть набраны кеглем 12. Параметры страницы: поля слева – 3 см, сверху и снизу – 2 см, справа – 1,5 см. Текст размещается без знаков переноса. Абзацный отступ – 1 см.

2.2. Представление материалов

1. Представление всех материалов осуществляется в электронном виде через электронную редакцию (<http://journals.spbstu.ru>). После регистрации в системе электронной редакции автоматически формируется персональный профиль автора, позволяющий взаимодействовать как с редакцией, так и с рецензентом.

2. Вместе с материалами статьи должно быть представлено экспертное заключение о возможности опубликования материалов в открытой печати.

3. Файл статьи, подаваемый через электронную редакцию, должен содержать только сам текст без названия, списка литературы, аннотации и ключевых слов, фамилий и сведений об авторах. Все эти поля заполняются отдельно через электронную редакцию.

2.3. Рассмотрение материалов

Предоставленные материалы (п. 2.2) первоначально рассматриваются редакционной коллегией и передаются для рецензирования. После одобрения материалов, согласования различных вопросов с автором (при необходимости) редакционная коллегия сообщает автору решение об опубликовании статьи. В случае отказа в публикации статьи редакция направляет автору мотивированный отказ.

При отклонении материалов из-за нарушения сроков подачи, требований по оформлению или как не отвечающих тематике журнала материалы не публикуются и не возвращаются.

Редакционная коллегия не вступает в дискуссию с авторами отклоненных материалов.

При поступлении в редакцию значительного количества статей их прием в очередной номер может закончиться **ДОСРОЧНО**.

E-mail: physics@spbstu.ru,

Сайт журнала: <https://physmath.spbstu.ru/>