

Определение постоянной Авогадро с помощью кристаллов графена и графита

В. В. ХРУЩЕВ

Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы,
Москва, Россия, e-mail: khkon@vniims.ru

Исследован метод определения постоянной Авогадро с помощью образцов из полиграфена, состоящего из нескольких слоев графена. Рассмотрены свойства и методы получения, контроля качества кристаллических решеток и определения геометрических параметров новых перспективных материалов — графена и полиграфена. Модифицирован предложенный Фраундорфом способ создания дольных единиц массы и количества вещества с помощью полиграфеновой шестигранной призмы. Показано, что прецизионность метода полиграфеновой призмы невелика и более перспективным является определение постоянной Авогадро с помощью образца из максимально ориентированного пиролитического графита с высокой степенью химической и изотопной чистоты.

Ключевые слова: переопределение основных единиц СИ, фундаментальная физическая константа, постоянная Авогадро, углерод, графен, полиграфен, дольная единица массы.

A method of determination of the Avogadro constant by means of multilayer graphene (poligraphene) samples has been studied. Properties, methods of production and control of crystalline lattice quality were considered and the geometric parameters of new perspective materials, graphene and poligraphene, were determined. The of Fraundorf method of creation of part the mass units by means of a poligraphene hexahedron prism is modified. It is shown that the precision of this method is smallish and the determination of Avogadro constant by means of highly oriented pyrolytic graphite with high chemical and isotopic purity is more perspective.

Key words: redefinition of the SI basic units, fundamental physical constant, Avogadro constant, carbon, graphene, poligraphene, submultiple mass unit.

В настоящее время продолжают работы по обновлению определений четырех основных единиц СИ (килограмма, моля, ампера и кельвина), которые должны быть приняты на Генеральной конференции по мерам и весам (ГКМВ) в 2018 г., также разрабатываются методы их реализации. Новые определения будут основываться на фиксированных значениях фундаментальных физических констант (ФФК) [1—6]. Такой переход, прежде всего, приведет к отказу от существующего артефакта килограмма — Международного прототипа килограмма (МПК) — и будет способствовать повышению точности, стабильности и воспроизводимости результатов измерений с помощью единиц обновленной СИ в любом месте и в любое время. Основную роль при использовании новых определений будут играть референтные методики реализации выбранных определений. Такая реализация единиц СИ будет независима от факторов, связанных с воздействием природных условий и человеческой деятельности, так как будет основана на точных значениях ФФК, т. е. природных инвариантах.

Существуют два основных способа реализации нового определения килограмма: метод кремниевых шаров и метод ватт-весов. Значения постоянных Авогадро и Планка, определяемые этими методами, расходятся более чем на 3σ. Кроме того, при применении указанных методов не достигнута рекомендованная Международным комитетом мер и весов (МКМВ) относительная стандартная неопределенность, равная $2 \cdot 10^{-8}$.

В данной статье рассмотрены свойства нового перспективного материала — графена, который можно использовать для измерения постоянной Авогадро и создания на этой

основе дольной единицы массы. Приведены методы получения графена, контроля качества кристаллической решетки и определения геометрических параметров. Модифицирован предложенный Фраундорфом способ создания дольных единиц массы и количества вещества с помощью полиграфеновой шестигранной призмы и оценена его точность [7]. Показано, что прецизионность метода полиграфеновой призмы невелика и находится на уровне 10^2 — 10^3 . Более перспективным является определение постоянной Авогадро с помощью образца из максимально ориентированного пиролитического графита (HOPG — highly oriented pyrolytic graphite) с высокой степенью химической и изотопной чистоты. Метод на основе HOPG можно использовать для создания дольных единиц массы и количества вещества в рамках обновленной СИ.

Свойства графена — двумерной аллотропной формы углерода. Углерод является одним из самых распространенных элементов во Вселенной и на Земле. Он входит в состав многочисленных органических соединений и вместе с водородом и кислородом является основой земной формы жизни. Среди химических элементов углерод обладает наибольшим числом аллотропных форм, т. е. веществ, которые состоят из одного и того же элемента, но проявляют разные физические свойства. Одна из аллотропных форм — графен — была открыта совсем недавно [8].

Графен представляет двумерный кристалл, образованный атомами углерода. Его механические и электрические свойства определяются четырьмя электронными орбиталями, т. е. волновыми функциями электронов с определенным угловым моментом [9, 10]. Три σ-орбитали образованы

2s-волновыми функциями электронов, находящимися на внешней оболочке атома углерода, одна π -орбиталь — 2p-волновыми функциями. Механические свойства обусловлены σ -орбиталями, тогда как электрические — π -орбиталями.

Среди всех известных материалов графен при комнатной температуре обладает минимальным сопротивлением, что создает наилучшие условия для прохождения электрического тока. Сильные связи между лежащими в одной плоскости атомами углерода позволяют существовать достаточно большим образцам графена даже при комнатной температуре, несмотря на запрет, налагаемый теоремами Пайерлса, Ландау, Мермина и Вагнера [11—14]. Согласно этим теоремам размеры любого одномерного или двумерного кристалла при температурах, отличных от нуля, ограничены; при низких температурах такие размеры могут иметь астрономический масштаб.

Безуспешные попытки создать устойчивые образцы двумерных кристаллов объясняли действием указанных выше теорем, которые применимы только для идеальных кристаллов, полностью находящихся в двумерном пространстве. В 2004 г. группе физиков, возглавляемой А. К. Геймом, К. С. Новоселовым и С. В. Морозовым, удалось создать двумерный образец, состоящий из атомов углерода и получивший название графен [7]. В 2010 г. А. К. Гейм и К. С. Новоселов за открытие и изучение свойств графена получили Нобелевскую премию.

Остаются актуальными вопросы обоснования условий и возможности существования двумерных и одномерных кристаллических структур. Выводы упомянутых теорем получены исходя из предположений об абсолютно плоской структуре двумерного кристалла и при использовании гармонического приближения. Однако если в пленке есть дефекты, или она деформирована в пространстве большей размерности, например в трехмерном, то такая не идеальная пленка может существовать без контакта с подложкой [15]. В экспериментах с использованием просвечивающего электронного микроскопа было показано, что свободные пленки графена существуют и образуют поверхность сложной волнистой формы с пространственными неоднородностями размером около 5—10 нм и высотой 1 нм [16, 17]. Кроме того, отказ от гармонического приближения и учет ангармонизма также снимает запрет на существование двумерных кристаллов [18]. Несомненно, фундаментальный вопрос о термодинамической устойчивости двумерной графеновой пленки требует дальнейшего экспериментального исследования

и отказа от упрощающих предположений при проведении модельных численных расчетов.

Фактически свойства графена изучали задолго до его открытия [9]. Графен, как плоская структура, является составной частью графита, одной из основных трехмерных аллотропных форм углерода и самой устойчивой при обычных условиях. Графит имеет слоистую структуру, каждый слой графита представляет, по существу, графен, связанный силами Ван-дер-Ваальса с другими слоями. Таким образом, атомы углерода, лежащие в разных слоях, связаны между собой намного слабее, чем атомы углерода, лежащие в одном слое. Заметим, что расстояние между слоями графита (3,35 Å) значительно больше, чем расстояние между ближайшими атомами углерода в одном слое (1,42 Å).

Двухмерная однослойная кристаллическая решетка графита, т. е. кристаллическая решетка графена, имеет форму пчелиных сот (рис. 1) [9]. Кристаллическую решетку графена можно представить как объединение подрешеток L_A и L_B . Действительно, в рассматриваемой решетке существуют два набора неэквивалентных точек типов А и В. Если выбрать начало координат в каком-либо атоме единичной ячейки, то один набор точек достигается с помощью базисных векторов $\{a_1, a_2\}$, другой — векторов $\{s_1, s_2, s_3\}$, совпадающих с векторами сторон шестиугольников, выходящих из начала координат.

Свойства графена по отношению к прохождению электрического тока обычно описывают в приближении сильно связанных электронов следующим гамильтонианом [19]:

$$H = -\eta \sum_r \sum_i (a^+(r)b(r+s_i) + b^+(r+s_i)a(r)),$$

где $\eta = 2,8$ эВ — постоянная перехода между соседними точками; a, a^+, b^+, b — антикоммутирующие операторы рождения и уничтожения для электронов, находящихся на подрешетках L_A, L_B (в данном случае учитывается только взаимодействие электрона с ближайшими соседними атомами из подрешеток L_A, L_B).

Дисперсионное соотношение для электронов в графене имеет вид

$$E = \pm \gamma_0 \left(1 + 4 \cos^2 \pi k_y a + 4 \cos \pi k_y a \cos \pi k_x a \sqrt{3} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где знак «+» соответствует электронам, а «−» — дыркам; γ_0 — постоянная взаимодействия (интеграл перекрытия).

Взаимное расположение зоны проводимости и валентной зоны электронов, которое следует из (1), представлено на рис. 2 [19].

В [9] приведено полное теоретико-групповое описание однослойной решетки графита, т. е. графена. Вычисления с учетом сильно связанных π -орбиталей для волновых функций углерода в однослойной решетке графита приводят к пересечению наборов уровней валентной зоны и зоны проводимости. Эти наборы в окрестностях точек пересечения заполняют круговые конусы в пространстве энергии и волновых чисел, что указывает на поведение графита как полупроводника с исчезающей щелью по энергии (рис. 3) [19].

Действительно, из уравнения (1) для энергии электронов следует, что вблизи точек соприкосновения валентной зоны и зоны проводимости закон дисперсии представлен в виде $E = \pm \hbar v_F k$, где v_F — скорость Ферми, k — модуль волнового

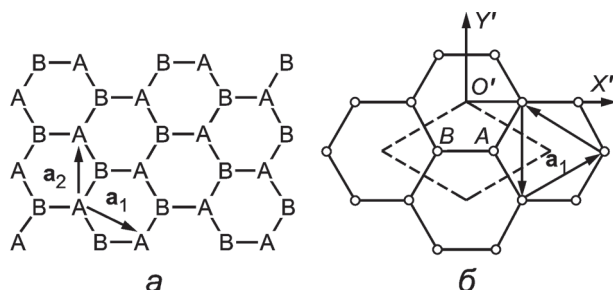


Рис. 1. Кристаллическая решетка графена, образованная атомами углерода:

а — общий вид кристаллической решетки, имеющей форму пчелиных сот; б — локальный участок решетки графена с выделением единичной ячейки, содержащей два атома углерода типа В, А; параметр решетки (длина векторов a_1, a_2) равен 2,46 Å

вектора в двумерном пространстве с компонентами (k_x , k_y). В этом случае можно говорить, что квазичастицы (электроны и дырки) обладают нулевой эффективной массой. Спин электрона обычно не принимают во внимание, когда отсутствуют сильные магнитные поля.

Отметим, что графен является полуметаллом, т. е. приложение к образцу графена положительного напряжения приводит к его электронной проводимости, а отрицательно-го напряжения — к дырочной. Графен имеет аномально высокую теплопроводность. Согласно проведенным измерениям и последовательным численным расчетам коэффициент теплопроводности графена находится в диапазоне 3500—5500 Вт·м⁻¹·К⁻¹, что составляет рекордное значение среди всех известных материалов [15].

Производство графена и полиграфена. Контроль качества кристаллической решетки графена и геометрических параметров графена и полиграфена. Для практических целей и применения графена и полиграфена в фундаментальных исследованиях необходимо освоить их производство в больших количествах. Полиграфен — материал, содержащий несколько слоев графена; частный случай полиграфена — биграфен, состоящий из двух слоев графена. В настоящее время известно пять основных способов производства графена и полиграфена [20]: механическое отслоение; эпитаксиальный рост на металлах; эпитаксиальный рост на карбидах; синтез с помощью химического осаждения паров; химический синтез.

Поскольку образцы сравнительно больших размеров с высоким качеством кристаллической решетки пока можно получить только первым способом, рассмотрим его подробнее. Этот способ был предложен в [7] и состоял в первоначальном варианте в следующем. На плоский графитовый образец наклеивали кусок ленты скотча и аккуратно отрывали, затем на полиграфеновую полосу накладывали другой кусок ленты и снова отрывали. Процесс повторяли необходимое число раз. Последний кусок ленты накладывали на кремниевую подложку и отрывали, а то, что оставалось на подложке исследовали с помощью оптического микроскопа. Слои графена в результате интерференции света меняли цвет кремниевой пластинки, что позволяло отличить полиграфеновую пленку и даже приблизительно определить число слоев графена.

В настоящее время этот метод модифицирован в метод механического отщепления (mechanical exfoliation) слоев графита от HOPG-образца, который отличается упорядоченным расположением кристаллических слоев и позволяет получать наиболее качественные образцы для применения в фундаментальных исследованиях. HOPG создают при высокой температуре из газообразного углерода путем кристаллизации на твердой подложке. В подавляющем большинстве экспериментальных работ, посвященных исследованию свойств графена, использовали графеновые образцы, полученные отщеплением от объемного кристалла пиролитического графита.

В настоящее время развиваются другие методы промышленного производства графеновых пленок, к ним относятся методы эпитаксиального выращивания полиграфена на

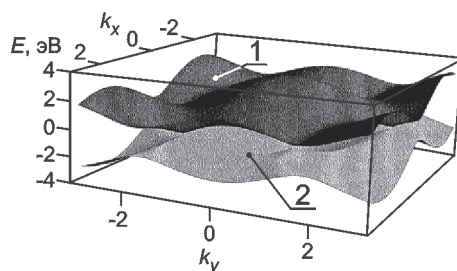


Рис. 2. Расположение зоны проводимости 1 и валентной зоны электронов 2 в графене

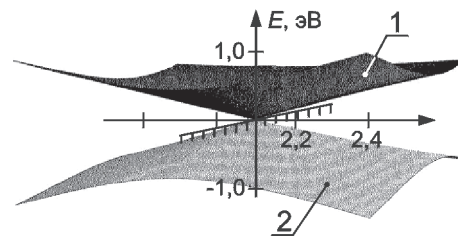


Рис. 3. Круговые конусы зоны проводимости 1 и валентной зоны электронов 2 графена вблизи точки пересечения

металлах и карбидах [15, 20]. Эпитаксия — это ориентированный рост одного кристалла на поверхности другого (подложки). Например, корпорация Sony (Япония) достигла высокого уровня производства графена на медной фольге. В 2012 г. этой корпорацией был создан самый большой в мире образец графена шириной 23 см и длиной 100 м. Однако создаваемые таким методом пленки графена являются поликристаллическими, тогда как размер монокристаллов графена, полученного методом механического отщепления, обычно порядка 10 мкм в ширину и 100 мкм в длину.

Синтез с помощью химического осаждения паров (CVD-процесс) часто применяют для создания тонких кристаллических пленок. При этом процессе подложка помещается в пары одного или нескольких веществ, которые вступают в реакцию или разлагаются. Требуемое вещество при этом осаждается на подложке, а ненужные газообразные продукты реакции выносятся общим потоком газа из камеры. Основным методом химического синтеза графена является выдерживание в воде оксида графита, который хорошо впитывает воду, и его структура становится рыхлой. При этом расстояние между слоями возрастает приблизительно от 0,34 до 1,2 нм. В результате длительного перемешивания и/или ультразвукового воздействия происходит разделение оксида графита на слои оксида графена. Используя такие вещества как водород, гидразин и т. п., полученную суспензию превращают с помощью химических реакций восстановления в графен, который оказывается невысокого качества, так как содержит много кислорода.

При получении образцов графена большую трудность представляет контроль качества его кристаллической решетки и определение геометрических параметров [10, 15, 16]. В первых работах, приведших к открытию графена, отмечено, что это стало возможным в результате помещения графена или полиграфена на кремниевую подложку, покрытую тщательно подобранным слоем окиси кремния (толщиной 300 нм). В итоге полиграфен становился видимым с помощью оптического микроскопа. Возникающая при этом интерференционная картина отличалась от изображения пустой подложки, что позволяло даже определить число слоев полиграфена. Изменение толщины оксидного слоя на несколько процентов привело к тому, что полиграфен стал абсолютно невидимым. Дальнейшие исследования показали, что наряду с оптической микроскопией для надежной идентификации полиграфена можно использовать также спектроскопию комбинационного рассеяния (рамановскую спектроскопию) и атомно-силовую микроскопию. Эти методы позволяют определить число слоев, их взаимное расположение в графеновой структуре и неоднородности ее поверхности, вызванные загрязнением или изменением числа слоев.

В то же время для идентификации графеновых пленок неприменимы стандартные методы наблюдений, основанные на использовании сканирующей зондовой микроскопии, которая не позволяет определить число слоев многослойной структуры.

Определение постоянной Авогадро с помощью полиграфена и графита. Существует предложение определять единицы массы и количества вещества обновленной СИ с помощью фиксированных значений постоянной Авогадро и массы атома углерода [21]. Основным методом реализации этого предложения является метод кристаллических кремниевых шаров [22]. Так как точность этого метода ограничена на уровне 10^8 , то необходим поиск и разработка других методов реализации новых определений, не уступающих методу кристаллических кремниевых шаров по точности и, возможно, превосходящих его. С этой точки зрения представляет интерес использование полиграфена для определения постоянной Авогадро и создания на этой основе эталона единицы или дольной единицы массы. В [7] была предложена формула для подсчета числа атомов углерода, содержащихся в полиграфеновой призме, которая могла бы служить эталоном дольной единицы массы. Там же последовательно рассмотрено формирование плоского шестиугольника от начального состояния, содержащего 24 атома углерода. С учетом определенной формы внешней границы образующихся структур (рис. 4) [7], которая практически является шестиугольником, найдены рекуррентные соотношения для числа атомов углерода, входящих в такую структуру на каждом этапе:

$$N_{n+1} = N_n + 3S_n + 24; S_{n+1} = S_n + 12,$$

где $2n = m = 0, 2, 4, \dots$ — число атомов углерода; n — число пар атомов углерода.

Предлагается создать шестиугольную призму размером $m \times m$, содержащую $(3m^2 + 9m^3/2)$ атомов углерода, и подобрать это число таким, чтобы оно было как можно ближе (или лежало внутри) к интервалу значений числа Авогадро, полученному экспериментально [22]. Можно подобрать число Авогадро так, что оно будет делиться на 12, т. е. будет выполняться предложенное в [21, 23] условие содержания в 1 г целого числа атомов углерода. Рассмотрим этот способ более детально и предложим его модификацию, которая учитывает современные экспериментальные возможности создания графеновых образцов.

Выберем в качестве основного параметра число пар атомов углерода на каждой стороне шестиугольника $n = 0, 1, 2, \dots$,

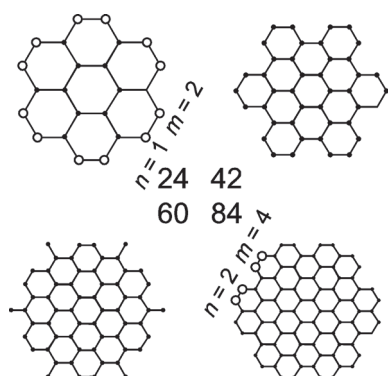


Рис. 4. Основные этапы заполнения кристаллической шестиугольной структуры графена

тогда максимальное число атомов углерода для таких структур, вписанных в шестиугольник, запишем как [7]:

$$N_n^* = 6n(1 + 3n) = 3m + 9m^2/2. \quad (2)$$

Длина стороны шестиугольника при этом будет равна $3na$, где a — минимальное расстояние между атомами углерода. Таким образом, максимальное число атомов углерода внутри шестиугольника и длина его стороны выражаются через параметр n . Для создания образца с определенной массой можно образовать призму $p \times n$, т. е. призму, содержащую p графеновых шестиугольных пластин с n числом пар атомов углерода на каждой стороне пластины.

Далее оценим значения n , которые могли бы быть использованы при создании эталонной призмы. В отличие от [7] будем искать не те значения n , которые приводят к числу атомов углерода в призме, близкому к числу Авогадро. Основным критерием будут служить допустимые геометрические размеры одной пластины, являющейся основным компонентом полиграфеновой призмы. Заметим, что в качестве таких компонентов, в принципе, можно выбирать графеновые пластины любой формы, например прямоугольные.

Для точного подсчета числа атомов углерода удобно пользоваться формулой (2) для кристаллических структур графена, вписанных в шестиугольник. Поскольку возможность создания монокристалла графена высокого качества определяется его площадью S^* , будем считать, что она задана в квадратных ангстремах, тогда длину стороны B^* такого шестиугольника можно записать как

$$B^* = (S^*/2,598076212)^{1/2}. \quad (3)$$

С помощью выражения (3) найдем фиксированное значение параметра

$$n^* = (3a)^{-1} (S^*/2,598076212)^{1/2}.$$

Зная n^* , нетрудно получить число атомов углерода в полиграфеновой призме, содержащей p листов графена:

$$N_n^{(p)} = pN_n^* = 6pn^*(1 + 3n^*).$$

Теперь можно воспользоваться свободой выбора числа p , чтобы получить заданное значение $N_n^{(p)}$. Для достижения поставленных целей воспользуемся условием $p = m = 2n$ [7]:

$$N_n^{(p)} = 12(n^*)^2(1 + 3n^*).$$

В этом случае число атомов углерода в полиграфеновой призме будет делиться на 12 [21, 23]. Причем масса в граммах полиграфеновой углеродной призмы будет определяться как

$$M_n^* = m(^{12}\text{C})N_n^* = 3,054(L^*)^2(N_A^*)^{-1}(1 + 0,437L^*), \quad (4)$$

где L^* — характерный размер графеновой пластины, который выражен в ангстремах; N_A^* — фиксированное значение числа Авогадро. В качестве $\{N_A^*\}$ можно взять значение, предложенное в [22], т. е.

$$\{N_A^*\} = 602214087869325727188096.$$

Оценим точность метода полиграфеновой призмы для определения N_A . Как известно, главные вклады в суммарный бюджет неопределенностей измерений постоянной Авогадро с помощью кристаллического шара AVO28-S5, высокообогащенного кремнием-28, в рамках проведения Международного проекта «Авогадро» [22] связаны с измерениями: точности сферической поверхности шара и ее шероховатостью (65,8 %); массы поверхностных слоев шара (16,7 %); параметра кристаллической решетки (8,7 %); молярной массы кремния (4,9 %). Совокупность этих вкладов, среди которых главным является вклад, связанный с неточностью определения диаметра шара, не позволила достичь суммарной относительной стандартной неопределенности $2 \cdot 10^{-8}$. В результате проведения второго этапа Международного проекта «Авогадро» в конце 2010 г. значение постоянной Авогадро было определено с относительной стандартной неопределенностью $3 \cdot 10^{-8}$.

Рассмотрим предполагаемые основные вклады в общую относительную стандартную неопределенность определения значения постоянной Авогадро с помощью метода полиграфеновой призмы. Доминирующие вклады, не позволившие достичь суммарной относительной стандартной неопределенности $2 \cdot 10^{-8}$ в методе кристаллических кремниевых шаров, в методе полиграфеновой призмы будут отсутствовать. Значительные вклады в суммарный бюджет неопределенностей будут связаны с измерениями параметра кристаллической решетки, молярной массы углерода и степени шероховатости боковой поверхности призмы, т. е. геометрических размеров каждого графенового слоя. Однако наибольший вклад будет давать неопределенность измерения массы призмы.

Ранее было отмечено, что монокристаллы графена, создаваемые методом механического отщепления, являются наилучшими по качеству. Оценив по формуле (4) массу полиграфеновой призмы, составленной из монокристаллов графена с характерными размерами, получим значение, равное 0,1 мкг.

С другой стороны, с применением наилучших вакуумных массовых компараторов можно проводить измерения с неопределенностью 5—10 нг, т. е. относительная неопределенность измерений массы в этом диапазоне порядка 10 %, что явно недостаточно для точного определения постоянной Авогадро. Можно выйти в другой диапазон измерений массы порядка 1 кг, если использовать образцы графеновой пленки фирмы Sony. Однако качество такой пленки невысокое, что приведет к большим вкладам в суммарную неопределенность, связанным с определением параметра кристаллической решетки и молярной массы графена.

Более перспективно использовать предложение о создании образца из HOPG, который позволяет получать наиболее качественные монокристаллы графена. В случае применения HOPG-образца для точного измерения постоянной Авогадро необходимо изготовить его из графита с высокой степенью химической и изотопной чистоты. Масса такого образца может быть достаточно большой, например порядка 1 г, так что неопределенность ее измерения практически будет находиться на уровне 10^{-8} . Основные вклады в суммарную неопределенность результата будут связаны с шероховатостью боковой поверхности HOPG-призмы и с неопределенностями, связанными с определением параметра кристаллической решетки и молярной массы графита, т. е. в этом случае существует возможность достигнуть

относительной стандартной неопределенности порядка $2 \cdot 10^{-8}$.

Заключение. В работе были рассмотрены способы получения, контроля качества кристаллической решетки и определения геометрических параметров, а также свойства новых перспективных материалов на основе углерода — графена и полиграфена. Модифицирован предложенный Фраундорфом способ создания дольных единиц массы и количества вещества с помощью полиграфеновой шестигранной призмы и оценена его точность. Прецизионность метода полиграфеновой призмы невелика. Более перспективным является создание образца из максимально ориентированного пиролитического графита (HOPG) с высокой степенью химической и изотопной чистоты для точного измерения постоянной Авогадро. Этот метод может быть использован для создания дольных единиц массы и количества вещества в рамках обновленной СИ.

Л и т е р а т у р а

1. Mills I. M. e. a. Redefinition of the kilogram: a decision whose time has come // *Metrologia*. 2005. V. 42. P. 1—80.
2. Mills I. M. e. a. Redefinition of the kilogram, ampere, kelvin and mole: a proposed approach to implementing CIPM Recommendation 1 (CI-2005) // *Metrologia*. 2006. V. 43. P. 227—246.
3. Кононогов С. А. Метрология и фундаментальные физические константы. М.: СТАНДАРТИНФОРМ, 2008.
4. Пятьдесят лет по пути к квантовым единицам СИ: Материалы Междунар. симп. С.-Петербург, 2010 [Офиц. сайт]. <http://physics.vniim.ru/SI50/> (дата обращения 24.01.2014 г.)
5. BIPM New SI: Discussion in the Scientific Literature [Офиц. сайт]. http://www.bipm.org/en/si/new_si/ (дата обращения 24.03.2014 г.)
6. BIPM 2011. 24 CGPM Resolutions [Офиц. сайт]. http://www.bipm.org/utis/common/pdf/24_CGPM_Resolutions.pdf (дата обращения 24.03.2014 г.)
7. Fraundorf P. A multiple of 12 for Avogadro // arXiv. 1201.5537.
8. Novoselov K. S. e. a. Electric field effect in atomically thin carbon films // *Science*. 2004. V. 306. P. 666—669.
9. Slonczewski J. C., Weiss P. R. Band structure of graphite // *Phys. Rev.* 1958. V. 109. P. 272—279.
10. Katsnelson M. I. Graphene: carbon in two dimensions // *Mater. Today*. 2007. V. 10. P. 20—27.
11. Peierls R. E. Quelques propriétés typiques des corps solides // *Ann. Inst. Henri Poincaré*. 1935. V. 5. P. 177—222.
12. Landau L. D. Zur Theorie der Phasenumwandlungen II // *Phys. Z. Sowjetunion*. 1937. V. 11. P. 26—35.
13. Mermin N. D., Wagner H. Absence of ferromagnetism and anti ferromagnetism in one- or two dimensional Heisenberg models // *Phys. Rev. Lett.* 1966. V. 17. P. 1133—1136.
14. Mermin N. D. Crystalline order in two dimensions // *Phys. Rev.* 1968. V. 176. P. 250—254.
15. Елецкий А. В. и др. Графен: методы получения и теплофизические свойства // *УФН*. 2011. Т. 181. № 3. P. 233—268.
16. Meyer J. C. e. a. The structure of suspended graphene sheets // *Nature*. 2007. V. 446. P. 60—63.
17. Fasolino A. e. a. Intrinsic ripples in graphene // *Nature Mater.* 2007. V. 6. P. 858—861.
18. Nelson D., Piran T., Weinberg S. (Eds.) / *Statistical Mechanics of Membranes and Surfaces*, World Scientific, River Edge, NJ, 2004.

19. **Iorio A.** Quantum field theory in curved grapheme spacetimes, Lobachevsky geometry, Weyl symmetry, Hawking effect, and all that // *ArXiv*. 2013. 1308.0265. P. 1—76.

20. **Jariwala D., Srivastava A., Ajayan P. M.** Graphene synthesis and band gap opening // *J. Nanosci. nanotechnol.* 2011. V. 11. P. 6621—6641.

21. **Исаев Л. К., Кононогов С. А., Хрущев В. В.** О переопределении четырех основных единиц СИ // *Измерительная техника*. 2013. № 2. С. 3—8; **Isaev L. K., Kononogov S. A., Khrushchov V. V.** On the redefinition of the four base SI units // *Measurement Techniques*. 2013. V. 56. N. 2. P. 113—120.

22. **Andreas B. e. a.** (IAC) Counting the atoms in a ^{28}Si crystal for a new kilogram definition // *Metrologia*. 2011. V. 48. P. S1—13.

23. **Хилл Т. П., Хрущев В. В.** Существует ли объективная необходимость скорейшего переопределения килограмма и моля? // *Измерительная техника*. 2013. № 7. С. 14—17; **Hill T. P., Khrushchov V. V.** Is there an objective need for an urgent redefinition of the kilogram and mole? // *Measurement Techniques*. 2013. V. 56. N. 7. P. 747—752.

Дата принятия 24.03.2014 г.

521.92

Расщепление частоты свободной нутации ядра в магнитном поле Земли

Л. А. КУЗНЕЦОВА*, С. Л. ПАСЫНОК**

* Государственный астрономический институт им. П.К. Штернберга МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, e-mail: leila@infm1.sai.msu.ru

** Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений, Менделеево, Россия, e-mail: pasynok@vniiftri.ru

Анализ остаточных расхождений принятой теории MAC2000 и измерений последних лет показал, что структура этих расхождений не соответствует предсказанной. Согласно указанной теории детерминированная часть расхождений должна представлять собственные колебания на частоте свободной нутации ядра, однако корреляционный анализ выявляет большее число гармоник. Предложена модель, позволяющая полностью объяснить две главные составляющие в остаточных расхождениях теории и измерений. Полученные периоды совпадают с периодами, выделенными из расхождений модели MAC2000 и результатов измерений.

Ключевые слова: вращение Земли, магнитное поле, глобальная геодинамика, свободная нутация ядра.

The analysis of last years measurements has shown that the accepted IAU2000 theory has the best characteristics in comparison with other nutation models. However the analysis of residual divergences of the theory and measurement results has shown that the structure of these divergences does not correspond to predictions of IAU2000 nutation theory. According to this predictions the quasi-systematic part of these divergences should represent its own fluctuations on frequency of the core free nutation. However, the correlation analysis reveals the greater number of harmonics. A model allowing to explain completely the presence of two main components in residual divergences of IAU2000 nutation theory and measurements is suggested. The received periods coincide with periods allotted from residual divergences of IAU2000 model and the results of measurements.

Key words: Earth rotation, magnetic field, geodynamics, core free nutation.

Принятая Международным астрономическим союзом (МАС) теория MAC2000 (IAU2000) обладает наилучшими характеристиками в сравнении с другими моделями нутации. Однако анализ остаточных расхождений углов нутации указанной теории и измерений показал, что расхождения имеют довольно сложную структуру в отличие от предсказанной. Согласно данной теории основную часть расхождений должны составлять свободные колебания на частоте свободной нутации ядра. Многие специалисты не отступали от предсказанной интерпретации [1—3], но некоторые неоднократно обращали внимание на отличие остаточных расхождений от этой простой структуры [4, 5]. Они указывали на то, что главным элементом расхождений является суперпозиция двух гармоник на частотах, близких к частоте свободной нутации ядра. На основе этих данных была предложена и разработана теория нутации ERA2006 с двухслойным жидким ядром [6, 7]. В результате удалось достичь высокой точности,

близкой к точности теории MAC2000 [7, 8], однако сложности физической интерпретации расслоения [5] привели к критике теории ERA2006 зарубежными специалистами [9].

Отличие структуры остаточных расхождений от теоретически предсказанной указывает лишь на то, что при переходе к новым субмикро- и микросекундным требованиям к точности определения углов нутации принятая теория нуждается в дальнейшем совершенствовании. Особенно это будет актуально с вводом в работу сети нового поколения на основе быстровращающихся антенн малого диаметра — международной радиоинтерферометрической сети со сверхдлинными базами (РСДБ) [10].

В 2013 г. в МАС была создана рабочая группа № 19 под руководством Д. Феррандиша, известного международного специалиста в области аналитической и небесной механики и теории вращения Земли. Он — один из создателей теории вращения Земли GF99 [11], основанной на рассмотрении