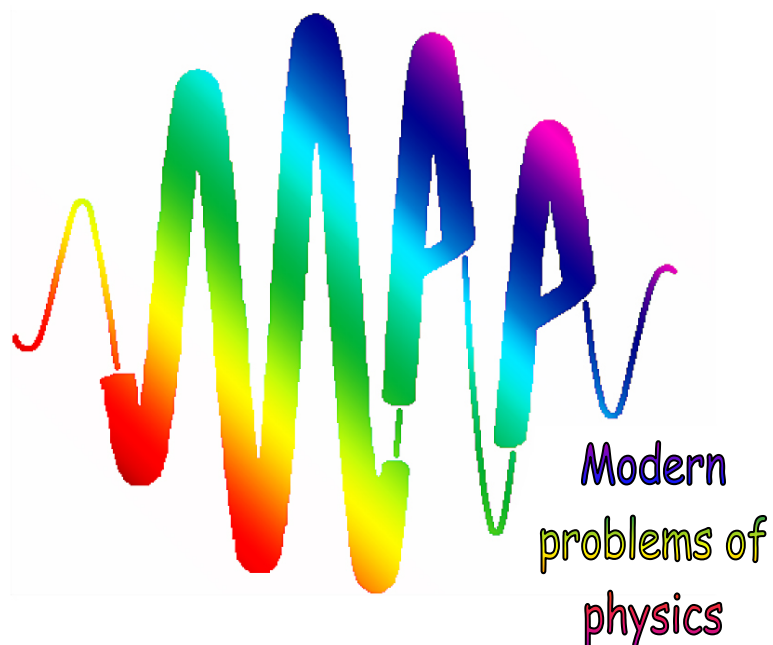


Национальная академия наук Беларуси
Институт физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси



Международная школа-конференция молодых учёных и специалистов

Современные проблемы физики

Минск, 11–13 июня 2014

Сборник научных трудов

Под редакцией

В. В. Машко

Е. В. Шабуня-Клячковской

Е. А. Сафронова

Минск, 2014

УДК 53; 615.849.19

«Современные проблемы физики», междунар. школа-конф. молодых учёных и специалистов (2014 ; Минск). Международная школа-конференция молодых учёных и специалистов «Современные проблемы физики», 11–13 июня 2014 г. [Текст] : [сб. науч. тр.] / под ред. В. В. Машко, Е. В. Шабуня-Клячковской, Е. А. Сафронова. – Минск : Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, 2014. – 266 с. ; 21 см. – В надзаг. : Национальная академия наук Беларуси, Институт физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси. – 70 экз.

Сборник трудов составлен по материалам докладов, представленных на Международной школе-конференции молодых учёных и специалистов «Современные проблемы физики» 11–13 июня 2014 г. в Институте физики НАН Беларуси. Тематика конференции охватила следующие разделы физической науки: теоретическая физика и физика фундаментальных взаимодействий; оптические приборы, материалы и технологии; физика наноструктур; лазерная физика и спектроскопия; физика плазмы; лазеры в биологии и медицине; физика полимеров и органических соединений; физическая и нелинейная оптика. Издание может представлять интерес для научных работников, занимающихся исследованиями в области современных направлений физики.

© Институт физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси, 2014 г.

Международная школа-конференция молодых учёных и специалистов

Современные проблемы физики

Минск, 11–13 июня 2014

Программный комитет

Председатель: Н. С. Казак, Минск, ИФ НАН Беларуси

Зам. председателя: В. В. Машко, Минск, ИФ НАН Беларуси

П. А. Апанасевич, Минск, ИФ НАН Беларуси
В. Н. Белый, Минск, ИФ НАН Беларуси
Е. С. Воропай, Минск, БГУ
С. В. Гапоненко, Минск, ИФ НАН Беларуси
Б. М. Джагаров, Минск, ИФ НАН Беларуси
В. С. Камышников, Минск, БелМАПО
С. Я. Килин, Минск, ИФ НАН Беларуси

Ю. А. Курочкин, Минск, ИФ НАН Беларуси
С. А. Малышев, Минск, ИФ НАН Беларуси
Г. В. Сеницын, Минск, ИФ НАН Беларуси
Н. В. Тарасенко, Минск, ИФ НАН Беларуси
С. А. Тихомиров, Минск, ИФ НАН Беларуси
О. Н. Третинников, Минск, ИФ НАН Беларуси
А. П. Чайковский, Минск, ИФ НАН Беларуси

Организационный комитет

Председатель: В. В. Машко, Минск, ИФ НАН Беларуси

Уч. секретарь: Е. В. Шабуня-Клячковская, Минск, ИФ НАН Беларуси

А. В. Буцень, Минск, ИФ НАН Беларуси
А. Г. Войнилович, Минск, ИФ НАН Беларуси
Е. С. Жарникова, Минск, ИФ НАН Беларуси
В. В. Ковгар, Минск, ИФ НАН Беларуси
И. С. Никончук, Минск, ИФ НАН Беларуси
С. Г. Русов, Минск, ИФ НАН Беларуси

Н. В. Рындина, Минск, ИФ НАН Беларуси
Е. А. Сафронов, Минск, ИФ НАН Беларуси
А. С. Сташевский, Минск, ИФ НАН Беларуси
М. С. Усачёнок, Минск, ИФ НАН Беларуси
А. Н. Шимко, Минск, ИФ НАН Беларуси
Д. С. Филимоненко, Минск, ИФ НАН Беларуси

ОГЛАВЛЕНИЕ

СЕКЦИЯ: ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И ФИЗИКА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ	8
О внутренней структуре возможных решений уравнения Дирака: особенности применения метода квадрирования О. В. Веко	9
Усиление перепутанности на основе измерения для квантовой коммуникации на больших и средних расстояниях А. Б. Михалычев	15
Динамическая дифракция волн в трехмерных естественных и фотонных кристаллах, образованных анизотропно рассеивающими центрами В. Г. Барышевский, Е. А. Гурневич	21
Зависимость энергии электрона от магнитного поля в полупроводниковой гетероструктуре в присутствии спин-орбитальных взаимодействий Рашбы и Дрессельхауса А. В. Баран, В. В. Кудряшов	27
Электромагнитное поле в осциллирующей Вселенной анти де Ситтера: формализм Майораны–Оппенгеймера, точные решения Е. М. Овсюк, К. В. Казмерчук	32
Структура сигналов ЯМР в магнитных материалах В. С. Кузьмин, В. М. Колесенко	37
Реализация нелинейных когерентных потерь в системах с обратной связью и коррелированными потерями И. Л. Карусейчик, А. Б. Михалычев	42
Двухфотонное рождение лептонных пар в адронных столкновениях в полуупругом и неупругом случае А. Ю. Манько	47
Создание неклассических оптических состояний в системах с нелинейными когерентными потерями и периодическим возбуждением А. А. Сакович, А. Б. Михалычев	52
СЕКЦИЯ: ОПТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ, МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ	57
Оптический метод и аппаратура для дезинтоксикации отравляющего действия угарного газа М. М. Асимов, Р. М. Асимов, В. Ю. Плавский, Д. Б. Владимиров, А. Н. Рубинов	58
Перспективы исследования атмосферных аэрозолей при помощи многоволновых бортовых радиометров Я. А. Король, А. П. Чайковский, D. Tanré, О. Дубовик	63
Оптический метод обнаружения дефектов непрозрачного покрытия внутренней поверхности трубы С. В. Солоневич, А. А. Рыжевич, А. Г. Смирнов, В. Е. Лепарский	68

Эффективность инжекционного InGaN лазера в зависимости от режима работы Н. В. Ржеуцкий, А. Г. Войнилович, Е. В. Луценко	73
Модификация поверхности стали при импульсно-периодическом лазерном облучении в воздухе в режиме плазмообразования И. С. Никончук, А. Н. Чумаков, Б. Гакович, С. Петрович, М. Тртица	78
СЕКЦИЯ: ФИЗИКА НАНОСТРУКТУР	84
Fullerene nanoparticles as photosensitizers for singlet oxygen generation A. S. Stasheuski, V. A. Galievsky, Mi Jin Choi, Jin Young Jeong	85
Импедансная спектроскопия тонких нестехиометрических пленок диоксида олова Д. В. Адамчук, В. К. Ксенович	91
Сравнительный анализ спектров ГКР порфириновых нанотрубок на основании квантово-химических расчётов С. Д. Гоголева	95
Изменение концентрации радиационных дефектов в микрокристаллах фторида лития при отжиге после облучения гамма-излучением А.Н. Новиков	99
Применение метода конечных элементов для моделирования состояний зарядового кубита на основе донора в кремнии Е. А. Левчук	103
Применение метода АСМ для исследования реорганизации поверхности эритроцитарных мембран Д. С. Филимоненко, В. А. Петрович, Е. И. Белевич	108
Люминесцентные свойства гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек CdS с метиленовым голубым М. С. Смирнов, Т. С. Шатских, А. В. Кацаба, А. С. Перепелица, Н. В. Королёв	113
Энергетическая структура коллоидных квантовых точек CdS в желатиновой матрице Н. В. Королев, М. С. Смирнов, Т. С. Шатских, В. В. Бука	118
Высокоплотная керамическая мишень из нитрида алюминия для получения пленочных покрытий методом лазерной абляции Н. В. Шипило, Т. Д. Солоненко, П. В. Чекан, С. Н. Луговский	124
СЕКЦИЯ: ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ	129
Излучательная и безызлучательная константы скорости дезактивации синглетного кислорода в воде и органических растворителях Е. С. Жарникова, А. С. Сташевский, М. В. Пархоц	130
Проявление конформационных изменений и водородной связи в ИК спектрах салола Л. М. Бабков, Н. А. Давыдова, И. В. Ивлиева	136
Ап-конверсионные свойства оксифторидных стекол системы PbF ₂ -PbO-SiO ₂ -CdF ₂ с ионами Yb ³⁺ и Eu ³⁺ Е. В. Вилейшикова, П. А. Лойко, Г. Е. Рачковская, С. Л. Радченко, К. В. Юмашев	141

Исследование молекулы 3-(Адамантан-1-ил)-4-фенил-1-[(4-фенилпиперазин-1-ил)метил]-1H-1,2,4-триазол-5(4H)-тион (C ₂₉ H ₃₅ N ₅ S) методом инфракрасной Фурье-спектроскопии	
А. С. Мацукович, Е. В. Шабуня-Клячковская	146
Ситаллы с нанокристаллами Er ³⁺ :PbF ₂ : оптическое поглощение и ап-конверсионная люминесценция	
О. П. Дернович, П. А. Лойко, Н. А. Скопцов, Г. Е. Рачковская, Г. Б. Захаревич, К. В. Юмашев	150
СЕКЦИЯ: ФИЗИКА ПЛАЗМЫ	155
Исследование треугольной двухмерной электромагнитной полосовой структуры с управляющими плазменными элементами	
Л. В. Симончик, М. С. Усачёнок	156
Спектральные характеристики и бактерицидные компоненты плазменных струй тлеющего разряда атмосферного давления	
А. А. Кириллов, А. В. Павлова, Е. А. Сафронов	162
Теоретические и экспериментальные исследования лампы обратной волны	
В. Г. Барышевский, П. В. Молчанов	167
Диагностика плазмы высокочастотного емкостного разряда при воздействии на семена сельскохозяйственных культур	
В. А. Люшкевич, Г. Паужайте	173
Спектроскопическая диагностика плазмы электрического разряда с жидкофазным электродом	
А. В. Буцень, В. В. Кирис	178
Морфология поверхности никеля, полученного из электролита никелирования с сульфаминовой кислотой	
И. М. Андрухович	182
Измерение тяговых характеристик импульсных плазменных двигателей малой тяги	
П. В. Чекан	186
Особенности абляции материалов при воздействии инфракрасного и ультрафиолетового лазерного излучения наносекундной длительности	
П. И. Веренич, Д. С. Филимоненко	191
СЕКЦИЯ: ЛАЗЕРЫ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ	196
Оценка связывания фотосенсибилизатора <i>мезо</i> -тетра(гидроксифенил)хлорина с форменными элементами крови	
И. В. Яковец, И. В. Янковский, В. П. Зорин, Л. Н. Болотина	197
Магнитореологическая иммерсионная среда для ультразвукового тромболитика	
М. Д. Екельчик	202
Контрастность трещин зубной эмали в зависимости от освещения	
С. В. Солоневич, А. Г. Смирнов, А. А. Рыжевич, И. П. Коваленко, И. К. Луцкая, Т. А. Железнякова	207

Применение частично когерентного излучения для приповерхностного лазерофореза С. В. Солоневич, Т. А. Железнякова, А. А. Рыжевич	212
СЕКЦИЯ: ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	217
Образование линейных полиенов при термической дегидратации поливинилового спирта, содержащего наночастицы твердого кислотного катализатора А. Б. Малый, Н. И. Сушко, О. Н. Третинников	218
Фотоиндуцированная прививочная полимеризация акриловой кислоты на поверхности полиэтилена и полипропилена – сравнительное исследование методом ИК спектроскопии НПВО Л. В. Шкрабатовская, А. А. Горбачёв	222
Проявление полиморфизма в ИК спектрах трифенилфосфита Л. М. Бабков, Н. А. Давыдова, И. В. Ивлиева	228
Интерпретация спектров ИК поглощения 4,4'-хлорбензофенона на основе молекулярного моделирования методом теории функционала плотности Л. М. Бабков, В. А. Бойков, Н. А. Давыдова, К. Е. Успенский	232
СЕКЦИЯ: ФИЗИЧЕСКАЯ И НЕЛИНЕЙНАЯ ОПТИКА	237
Сверхкороткие импульсы света в нелинейных разупорядоченных многослойных структурах Д. В. Новицкий	238
Структура освещения и свойства трехмерной визуализации в оптической когерентной микроскопии А. А. Гребенюк, В. П. Рябухо	243
Определение оптимальных параметров оптической схемы для получения радиально или азимутально поляризованного лазерного излучения С. В. Солоневич, Н. А. Хило, А. А. Рыжевич	248
Формирование бесселевых световых пучков с помощью компьютерно-синтезированных дифракционных оптических элементов Я. Д. Курапов, А. А. Казак, Д. В. Горбач, О. Г. Романов	253
Оптическая бистабильность в одномерных фотонных кристаллах с нелинейным дефектным слоем: численный анализ уравнений Максвелла Н. Дадашзаде, О. Г. Романов	258
АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ	264

**СЕКЦИЯ:
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И ФИЗИКА
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ**

О внутренней структуре возможных решений уравнения Дирака: особенности применения метода квадрирования

О. В. Веко

Мозырский государственный педагогический университет имени И.П. Шамякина
E-mail: vekoolga@mail.ru

В связи с эффектом Казимира для спинорного поля в области, ограниченной двумя плоскостями, специальный интерес представляют решения уравнения Дирака, отвечающие исчезающему току J^z на границах области. Этого удастся достигнуть при рассмотрении 4-мерного пространства состояний с базисом из четырех плоских волн: с импульсами $\vec{k} = (k_1, k_2, k_3), (k_1, k_2, -k_3)$ и с двумя возможными состояниями спиральности каждая. Исследованы различные базисы в этом 4-мерном пространстве, основанные на применении метода квадрирования; установлены связи между ними. Решения применены для анализа тока J^z поля Дирака.

Ключевые слова: спинорное поле, метод квадрирования, эффект Казимира.

Введение

В связи с эффектом Казимира [1] для спинорного поля в области, ограниченной двумя плоскостями, специальный интерес представляют решения уравнения Дирака, отвечающие току J^z , исчезающему на границах области между двумя плоскостями. Ток с такими свойствами можно получить при рассмотрении 4-мерного пространства состояний $\{\Psi_4\}$ с базисом из четырех плоских волн: с импульсами $\vec{k} = (k_1, k_2, k_3), (k_1, k_2, -k_3)$ и с двумя возможными состояниями спиральности каждая. В работе показывается, что применение метода квадрирования к скалярным решениям $\Phi = e^{-iet} e^{ik_1x} e^{ik_2y} \sin(kz + \alpha)$ приводит к четырем линейно независимым решениям уравнения Дирака, причем это пространство состояний оказывается эквивалентным пространству состояний $\{\Psi_4\}$; найдено линейное преобразование, связывающее эти два разных 4-мерных базиса.

Сформулировано общее условия обращения в ноль тока j^z для дираковского поля на границах области между двумя плоскостями. Задача сведена к однородной системе четырех линейных уравнений относительно коэффициентов линейной суперпозиции базисных волновых функций. Условие разрешимости однородной системы – равенство нулю ее определителя имеет вид алгебраического уравнения 4-й степени. Каждый возможный корень уравнения, лежащий на окружности единичного радиуса, будет давать некоторое правило квантования для третьей проекции импульса k .

1. Метод квадрирования

Исходим из решения скалярного уравнения Клейна–Фока–Гордона, заменив в обычной подстановке плоской волны $\Phi = e^{-iet + i\vec{k}\vec{r}}$, множитель e^{+ik_3z} на вещественный множитель $\sin(kz + \alpha) \equiv \sin \varphi$ (используем обозначение $k = k_3$):

$$(i\gamma^a \partial_a - M)(i\gamma^a \partial_a + M) = (-\partial_t^2 + \partial_j \partial_j - M^2), \quad \Phi = e^{-iet} e^{ik_1x} e^{ik_2y} \sin \varphi, \quad (1.1)$$

Матрица четырех соответствующих уравнения Дирака строится так:

$$\{\Psi_{(1)}, \Psi_{(2)}, \Psi_{(3)}, \Psi_{(4)}\} = (i\gamma^0 \partial_t + i\gamma^j \partial_j + M)\Phi. \quad (1.2)$$

Найдем явный вид решений при выбранной в (1.1) подстановке для функции Φ

(используем спинорный базис):

$$\begin{aligned}
 \Psi_1 = e^{-i\epsilon t} e^{ik_1 x} e^{ik_2 y} & \begin{vmatrix} M \sin \varphi \\ 0 \\ (\epsilon \sin \varphi + ik \cos \varphi) \\ -(k_1 + ik_2) \sin \varphi \end{vmatrix}, \Psi_2 = e^{-i\epsilon t} e^{ik_1 x} e^{ik_2 y} & \begin{vmatrix} 0 \\ M \sin \varphi \\ -(k_1 - ik_2) \sin \varphi \\ (\epsilon \sin \varphi - ik \cos \varphi) \end{vmatrix}, \\
 \Psi_3 = e^{-i\epsilon t} e^{ik_1 x} e^{ik_2 y} & \begin{vmatrix} (\epsilon \sin \varphi - ik \cos \varphi) \\ (k_1 + ik_2) \sin \varphi \\ M \sin \varphi \\ 0 \end{vmatrix}, \Psi_4 = e^{-i\epsilon t} e^{ik_1 x} e^{ik_2 y} & \begin{vmatrix} (k_1 - ik_2) \sin \varphi \\ (\epsilon \sin \varphi + ik \cos \varphi) \\ 0 \\ M \sin \varphi \end{vmatrix}. \quad (1.3)
 \end{aligned}$$

Можно показать, что это четыре линейно независимых решения.

Будем рассматривать две возможности выбора начальной фазы:

$$\varphi = kz, \quad \sin \varphi = \sin kz, \quad \cos \varphi = \cos kz,$$

$$\begin{aligned}
 \Psi_1 = e^{-i\epsilon t} e^{ik_1 x} e^{ik_2 y} & \begin{vmatrix} M \sin kz \\ 0 \\ (\epsilon \sin kz + ik \cos kz) \\ -(k_1 + ik_2) \sin kz \end{vmatrix}, \Psi_2 = e^{-i\epsilon t} e^{ik_1 x} e^{ik_2 y} & \begin{vmatrix} 0 \\ M \sin kz \\ -(k_1 - ik_2) \sin kz \\ (\epsilon \sin kz - ik \cos kz) \end{vmatrix}, \\
 \Psi_3 = e^{-i\epsilon t} e^{ik_1 x} e^{ik_2 y} & \begin{vmatrix} (\epsilon \sin kz - ik \cos kz) \\ (k_1 + ik_2) \sin kz \\ M \sin kz \\ 0 \end{vmatrix}, \Psi_4 = e^{-i\epsilon t} e^{ik_1 x} e^{ik_2 y} & \begin{vmatrix} (k_1 - ik_2) \sin kz \\ (\epsilon \sin kz + ik \cos kz) \\ 0 \\ M \sin kz \end{vmatrix}; \quad (1.4)
 \end{aligned}$$

$$\varphi' = kz - \frac{\pi}{2}, \quad \sin \varphi' = -\cos kz, \quad \cos \varphi' = \sin kz,$$

$$\begin{aligned}
 \Psi'_{1(2)} = e^{-i\epsilon t} e^{ik_1 x} e^{ik_2 y} & \begin{vmatrix} -M \cos kz \\ 0 \\ (-\epsilon \cos kz + ik \sin kz) \\ (k_1 + ik_2) \cos kz \end{vmatrix}, \Psi'_{(2)} = e^{-i\epsilon t} e^{ik_1 x} e^{ik_2 y} & \begin{vmatrix} 0 \\ -M \cos kz \\ (k_1 - ik_2) \cos kz \\ (-\epsilon \cos kz - ik \sin kz) \end{vmatrix}, \\
 \Psi'_{3(4)} = e^{-i\epsilon t} e^{ik_1 x} e^{ik_2 y} & \begin{vmatrix} (-\epsilon \cos kz - ik \sin kz) \\ -(k_1 + ik_2) \cos kz \\ -M \cos kz \\ 0 \end{vmatrix}, \Psi'_{4(4)} = e^{-i\epsilon t} e^{ik_1 x} e^{ik_2 y} & \begin{vmatrix} -(k_1 - ik_2) \cos kz \\ (-\epsilon \cos kz + ik \sin kz) \\ 0 \\ -M \cos kz \end{vmatrix}. \quad (1.5)
 \end{aligned}$$

2. Связь квадрированных решений с базисом: импульс, спиральность

Решения уравнения Дирака строим в виде

$$\Psi = e^{-i\epsilon t} e^{ik_1 x} e^{ik_2 y} e^{ik_3 z} \begin{vmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ f_4 \end{vmatrix}, \quad (2.1)$$

используя матрицы Дирака в спинорном базисе. На решениях будем диагонализировать дополнительно оператор спиральности $\Sigma = \sigma_j p_j$. Используя подстановку (2.1), из уравнения на собственные значения $\Sigma \Psi = p \Psi$ получим два значения для p и

ограничения на функции f_i :

$$p = +\sqrt{\varepsilon^2 - M^2}$$

$$(\alpha), \quad \frac{\varepsilon - p}{M} = \alpha, \quad \Psi_{(\alpha)} = e^{-i\varepsilon t} e^{ik_1 x} e^{ik_2 y} e^{ik_3 z} \begin{vmatrix} 1 \\ \frac{k_1 + ik_2}{k_3 + p} \\ \alpha \\ \alpha \frac{k_1 + ik_2}{k_3 + p} \end{vmatrix}, \quad (2.2)$$

$$(\beta), \quad \frac{\varepsilon + p}{M} = \beta, \quad \Psi_{(\beta)} = e^{-i\varepsilon t} e^{ik_1 x} e^{ik_2 y} e^{ik_3 z} \begin{vmatrix} 1 \\ \frac{k_1 + ik_2}{k_3 - p} \\ \beta \\ \beta \frac{k_1 + ik_2}{k_3 - p} \end{vmatrix}. \quad (2.3)$$

Вообще можно построить решения четырех типов, если рассматривать параллельно значения $k_3 = +k$ и $k_3 = -k$ (для краткости множитель $e^{-i\varepsilon t} e^{ik_1 x} e^{ik_2 y}$ не пишем):

$$\begin{aligned} \Phi_1 = \Psi_{(\alpha)}(k) = e^{ikz} \begin{vmatrix} 1 \\ \frac{k_1 + ik_2}{k + p} \\ \alpha \\ \alpha \frac{k_1 + ik_2}{k + p} \end{vmatrix}, & \quad \Phi_2 = \Psi_{(\alpha)}(-k) = e^{-ikz} \begin{vmatrix} 1 \\ \frac{k_1 + ik_2}{-k + p} \\ \alpha \\ \alpha \frac{k_1 + ik_2}{-k + p} \end{vmatrix}, \\ \Phi_3 = \Psi_{(\beta)}(k) = e^{ikz} \begin{vmatrix} 1 \\ \frac{k_1 + ik_2}{k - p} \\ \beta \\ \beta \frac{k_1 + ik_2}{k - p} \end{vmatrix}, & \quad \Phi_4 = \Psi_{(\beta)}(-k) = e^{-ikz} \begin{vmatrix} 1 \\ \frac{k_1 + ik_2}{-k - p} \\ \beta \\ \beta \frac{k_1 + ik_2}{-k - p} \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Можно найти явный вид матриц в разложениях, связывающих базисы квадрированных решений и плоских волн:

$$\Psi_l = a_{ln} \Phi_n, \quad \Psi'_l = a'_{ln} \Phi_n :$$

$$a_{ij} = -i \frac{M}{4p} \begin{vmatrix} (p+k) & -(p-k) & (p-k) & -(p+k) \\ (k_1 - ik_2) & -(k_1 - ik_2) & -(k_1 - ik_2) & (k_1 - ik_2) \\ \alpha^{-1}(p+k) & -\alpha^{-1}(p-k) & \beta^{-1}(p-k) & -\beta^{-1}(p+k) \\ \alpha^{-1}(k_1 - ik_2) & -\alpha^{-1}(k_1 - ik_2) & -\beta^{-1}(k_1 - ik_2) & \beta^{-1}(k_1 - ik_2) \end{vmatrix}, \quad (2.5a)$$

$$a'_{ij} = -\frac{M}{4p} \begin{vmatrix} (p+k) & (p-k) & (p-k) & (p+k) \\ (k_1 - ik_2) & (k_1 - ik_2) & -(k_1 - ik_2) & -(k_1 - ik_2) \\ \alpha^{-1}(p+k) & \alpha^{-1}(p-k) & \beta^{-1}(p-k) & \beta^{-1}(p+k) \\ \alpha^{-1}(k_1 - ik_2) & \alpha^{-1}(k_1 - ik_2) & -\beta^{-1}(k_1 - ik_2) & -\beta^{-1}(k_1 - ik_2) \end{vmatrix}. \quad (2.5b)$$

Определители этих матриц отличны от нуля, существуют обратные матрицы:

$$\det(a_{ij}) = +\frac{M\alpha^2 k^2}{ip} (k_1 - ik_2)^2 (\alpha^2 + \beta^2 - 2), \quad \det(a'_{ij}) = -\frac{Mk^2}{ip} (k_1 - ik_2)^2 (\alpha^2 + \beta^2 - 2),$$

$$[a_{ij}^{-1}] = \frac{2ip}{kM(\alpha - \beta)} \begin{vmatrix} \alpha & \frac{\alpha(k-p)}{k_1 - ik_2} & -1 & -\frac{(k-p)}{k_1 - ik_2} \\ \alpha & -\frac{\alpha(k+p)}{k_1 - ik_2} & -1 & \frac{(k+p)}{k_1 - ik_2} \\ \beta & \frac{\beta(k+p)}{k_1 - ik_2} & -1 & -\frac{(k+p)}{k_1 - ik_2} \\ \beta & -\frac{\beta(k-p)}{k_1 - ik_2} & -1 & \frac{(k-p)}{k_1 - ik_2} \end{vmatrix}, \quad (2.6a)$$

$$[(a')_{ij}^{-1}] = \frac{2ip}{kM(\alpha - \beta)} \begin{vmatrix} -\alpha & -\frac{\alpha(k-p)}{k_1 - ik_2} & 1 & \frac{(k-p)}{k_1 - ik_2} \\ \alpha & -\frac{\alpha(k+p)}{k_1 - ik_2} & -1 & \frac{(k+p)}{k_1 - ik_2} \\ -\beta & -\frac{\beta(k+p)}{k_1 - ik_2} & 1 & \frac{(k+p)}{k_1 - ik_2} \\ \beta & -\frac{\beta(k-p)}{k_1 - ik_2} & -1 & \frac{(k-p)}{k_1 - ik_2} \end{vmatrix}. \quad (2.6b)$$

Выбор начальной фазы в функции $\sin(kz + \alpha)$ не влияет в целом на пространство состояний (квадрированных) решений; эффективно он генерирует лишь линейное преобразование в пространстве решений.

3. Условия обращения в ноль тока J^z на границе области между двумя плоскостями

Используя представление плоских волн Дирака с фиксированной поляризацией в виде (множитель $e^{-iet} e^{ik_1x} e^{ik_2y}$ опускаем)

$$\Psi_1 = \Psi_{\alpha,k} = e^{ikz} \begin{vmatrix} 1 \\ \frac{k_1 + ik_2}{k+p} \\ \alpha \\ \alpha \frac{k_1 + ik_2}{k+p} \end{vmatrix}, \quad \Psi_2 = \Psi_{(\beta),k} = e^{ikz} \begin{vmatrix} 1 \\ \frac{k_1 + ik_2}{k-p} \\ \beta \\ \beta \frac{k_1 + ik_2}{k-p} \end{vmatrix}, \quad (3.1)$$

и решений с заменой $k \Rightarrow -k$

$$\Psi_3 = \Psi_{\alpha,-k} = e^{-ikz} \begin{vmatrix} 1 \\ -\frac{k_1 + ik_2}{k-p} \\ \alpha \\ -\alpha \frac{k_1 + ik_2}{k-p} \end{vmatrix}, \quad \Psi_4 = \Psi_{(\beta),-k} = e^{-ikz} \begin{vmatrix} 1 \\ -\frac{k_1 + ik_2}{k+p} \\ \beta \\ -\beta \frac{k_1 + ik_2}{k+p} \end{vmatrix}, \quad (3.2)$$

составим линейную комбинацию волновых функций $\Phi = A_1\Psi_1 + A_2\Psi_2 + A_3\Psi_3 + A_4\Psi_4$.

Находим отдельные компоненты решения Φ :

$$\begin{aligned}\Phi_1 &= e^{-iet} e^{iax} \left[e^{ikz} (A_1 + A_2) + e^{-ikz} (A_3 + A_4) \right], \\ \Phi_2 &= e^{-iet} e^{iax} (k_1 + ik_2) \left[e^{ikz} \left(\frac{A_1}{k+p} + \frac{A_2}{k-p} \right) - e^{-ikz} \left(\frac{A_3}{k-p} + \frac{A_4}{k+p} \right) \right], \\ \Phi_3 &= e^{-iet} e^{iax} \left[e^{ikz} (A_1\alpha + A_2\beta) + e^{-ikz} (A_3\alpha + A_4\beta) \right], \\ \Phi_4 &= e^{-iet} e^{iax} (k_1 + ik_2) \left[e^{ikz} \left(\frac{A_1\alpha}{k+p} + \frac{A_2\beta}{k-p} \right) - e^{-ikz} \left(\frac{A_3\alpha}{k-p} + \frac{A_4\beta}{k+p} \right) \right].\end{aligned}$$

Структура тока (в спинорном базисе) следующая:

$$J^z = \Phi^+ \gamma^0 \gamma^3 \Phi = (\Phi_1^* \Phi_1 - \Phi_3^* \Phi_3) - (\Phi_2^* \Phi_2 - \Phi_4^* \Phi_4).$$

Этот ток можно обратить в ноль на границах ($z = -a, +a$), наложив следующие условия (разные на каждой из границ)

$$\begin{aligned}z = -a, & \quad \Phi_3 = e^{i\rho} \Phi_1, & \quad \Phi_4 = e^{i\sigma} \Phi_2; \\ z = +a, & \quad \Phi_3 = e^{i\mu} \Phi_1, & \quad \Phi_4 = e^{i\nu} \Phi_2.\end{aligned}\tag{3.3}$$

Условие "запирания электрона" (в смысле равенства нулю его тока на границах) принимает вид однородной системы из четырех линейных уравнений относительно четырех комплексных переменных A_1, A_2, A_3, A_4 (удобно ввести параметр $K = e^{2iak}$):

$$\begin{aligned}A_1(\alpha - e^{i\rho}) + A_2(\beta - e^{i\rho}) + A_3(\alpha - e^{i\rho})K + A_4(\beta - e^{i\rho})K &= 0, \\ A_1K(\alpha - e^{i\mu}) + A_2K(\beta - e^{i\mu}) + A_3(\alpha - e^{i\mu}) + A_4(\beta - e^{i\mu}) &= 0, \\ A_1(\alpha - e^{i\sigma})(k+p) + A_2(\beta - e^{i\sigma})(k-p) - A_3K(\alpha - e^{i\sigma})(k-p) - A_4K(\beta - e^{i\sigma})(k+p) &= 0, \\ A_1K(\alpha - e^{i\nu})(k+p) + A_2K(\beta - e^{i\nu})(k-p) - A_3(\alpha - e^{i\nu})(k-p) - A_4(\beta - e^{i\nu})(k+p) &= 0.\end{aligned}$$

Выпишем явный вид условия разрешимости системы

$$\det \begin{vmatrix} (\alpha - e^{i\rho}) & (\beta - e^{i\rho}) & (\alpha - e^{i\rho})K & (\beta - e^{i\rho})K \\ (\alpha - e^{i\mu})K & (\beta - e^{i\mu})K & (\alpha - e^{i\mu}) & (\beta - e^{i\mu}) \\ (\alpha - e^{i\sigma})(k+p) & (\beta - e^{i\sigma})(k-p) & -(\alpha - e^{i\sigma})(k-p)K & -(\beta - e^{i\sigma})(k+p)K \\ (\alpha - e^{i\nu})(k+p)K & (\beta - e^{i\nu})(k-p)K & -(\alpha - e^{i\nu})(k-p) & -(\beta - e^{i\nu})(k+p) \end{vmatrix} = 0;\tag{3.4}$$

что дает алгебраическое уравнение четверной степени на переменную K (при наличии произвольных фазовых параметров $e^{i\mu}, e^{i\nu}, e^{i\rho}, e^{i\sigma}$). Вопрос о построении решений этого уравнения будет рассмотрен отдельно.

Литература

1. Мостепаненко В.М. / Эффект Казимира и его приложения // УФН. – 1988. – Т. 156, № 3. – С. 385–426.

**On the intrinsic structure of possible solutions of the Dirac equation:
peculiarities in applying the squaring method**

O. V. Veko

*Mozyr State Pedagogical University named after I.P. Shamiakin 28, Studencheskaya Str.,
Mozyr, 247760, Gomel region, Belarus
E-mail: vekoolga@mail.ru*

In connection with the Casimir effect for the Dirac particle in the domain restricted by two planes, of special interest are solutions of the Dirac equation, which have vanishing third projection of the conserved current J^z on the both plane boundaries. Such solutions are reachable when considering 4-dimensional basis of states – plane waves with opposite signs of the third projection of momentum $\vec{k} = (k_1, k_2, k_3), (k_1, k_2, -k_3)$. Several different bases in this 4-dimensional space constructed within the squaring method have been investigated, some relationships between them are established. These solutions are applied to analyze the Dirac current J^z .

Keywords: spinor field, squaring method, Casimir effect.

Усиление перепутанности на основе измерения для квантовой коммуникации на больших и средних расстояниях

А. Б. Михалычев

Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

E-mail: mikhalychev@gmail.com

В работе предложен метод создания перепутанных состояний двух оптических мод поля, разделенных средой с потерями и находящихся на расстояниях до 100 км, на основе использования слабых локальных кросс-керровских взаимодействий и линейной оптической схемы, применяемой для вероятностного усиления перепутанности.

Ключевые слова: перепутанное квантовое состояние, кросс-керровское взаимодействие, квантовое измерение.

Введение

Существование перепутанных состояний является важным свойством квантовых объектов, представляя интерес не только с теоретической точки зрения, но и являясь принципиальным для решения ряда задач квантовой обработки информации (квантовой телепортации, квантового голосования, распределенных квантовых вычислений, квантовой криптографии). Особый интерес представляет создание перепутанности на расстояниях от десятков до сотен километров между наблюдателями, разделенными средой с шумом.

В данной работе рассматривается задача создания перепутанных состояний оптических полей, находящихся в двух лабораториях, связь между которыми осуществляется посредством квантового канала с потерями. В качестве ресурса, применяемого для создания перепутанности, рассматривается слабое локальное кросс-керровское взаимодействие оптических полей, доступное в обеих лабораториях.

Решение данной задачи известно для случая создания перепутанности на больших расстояниях (100-140 км) [1]. Несмотря на существенную сложность генерации перепутанности на больших расстояниях с точки зрения как экспериментальной реализации, так и теоретической разработки и оптимизации соответствующих оптических схем, задача эффективного создания перепутанных состояний на средних расстояниях (несколько десятков километров) оказывается даже более сложной с теоретической точки зрения. Например, неприменимость предположения о малости амплитуд передаваемых сигналов приводит к неэффективности метода, предложенного в работе [1], для расстояний менее 70 км. Методы, предложенные в работах [2–5], остаются эффективными для таких расстояний, однако позволяют создавать перепутанные состояния только для пары двухуровневых систем. В настоящей работе представлено обобщение метода, изложенного в более ранней работе автора [1], позволяющее объединить сохранение эффективности на средних и больших расстояниях с возможностью создания оптических перепутанных состояний общего вида.

1. Создание сильно перепутанных состояний на основе вероятностного усиления перепутанности

Кросс-керровское взаимодействие является известным ресурсом для создания перепутанных состояний [1, 3–10] (Рис. 1-а). Доступность только малых величин нелинейности может быть скомпенсирована применением оптических когерентных состояний высокой интенсивности [3, 4]. Однако неидеальность квантового канала,

используемого для создания перепутанных состояний удаленных объектов, существенным образом ограничивает допустимые амплитуды когерентных состояний и не позволяет создавать конечные состояния, обладающие высокой перепутанностью, таким методом (Рис. 1-б).

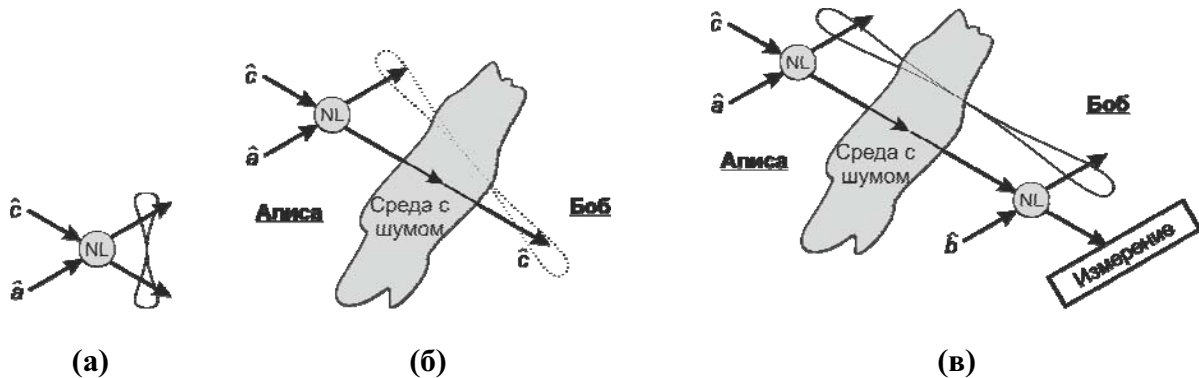


Рис. 1. **(а)** Создание перепутанности в результате нелинейного взаимодействия. **(б)** Создание перепутанности между объектами, разделенными средой с шумом. Возможно создание только слабо перепутанного состояния. **(в)** Создание перепутанности между объектами, разделенными средой с шумом, с вероятностным усилением перепутанности. В случае успешного исхода измерения создается сильно перепутанное состояние.

Для решения данной проблемы было предложено использование усиления перепутанности на основе осуществления специальным образом подобранного измерения [1, 5–8] (Рис. 1-в). В случае получения успешного исхода данного измерения (имеющего достаточно малую вероятность) исходное слабо перепутанное состояние преобразуется в требуемое сильно перепутанное состояние. При получении любого другого исхода измерения необходимо повторить процедуры приготовления исходного слабо перепутанного состояния и проведения измерения. Именно измерительная схема определяет множество достижимых конечных состояний: перепутанных состояний пары кубитов [3–5] или более общего класса нелокальных неклассических оптических состояний, включая перепутанные состояния, эквивалентные состоянию пары кубитов [1, 11, 12]. Общий вид схемы создания оптических перепутанных состояний с использованием локальных кросс-керровских взаимодействий, неидеального квантового канала и усиления перепутанности путем измерения [1] приведен на Рис. 2.

2. Линейная оптическая схема для усиления перепутанности

Важным требованием, предъявляемым к измерительной схеме, служащей для усиления перепутанности, является отсутствие дополнительных нелинейных элементов. В работе [1] показано, что линейная оптическая схема, преобразующая исходное слабо перепутанное состояние в произвольное заданное конечное состояние общего вида, может быть построена на основе класса *исключающих* измерений для набора когерентных состояний. Предложенная схема основывается на предположении о малых амплитудах передаваемых когерентных состояний моды c (см. Рис. 2), справедливом для расстояний порядка 100 км. Для существенно меньших расстояний (например, 10-50 км) можно либо по-прежнему использовать слабые сигналы (получая в результате необоснованно низкие вероятности успешного создания перепутанности), либо модифицировать измерительную схему, отказавшись от данного предположения. В настоящей работе рассматривается второй, более эффективный подход.

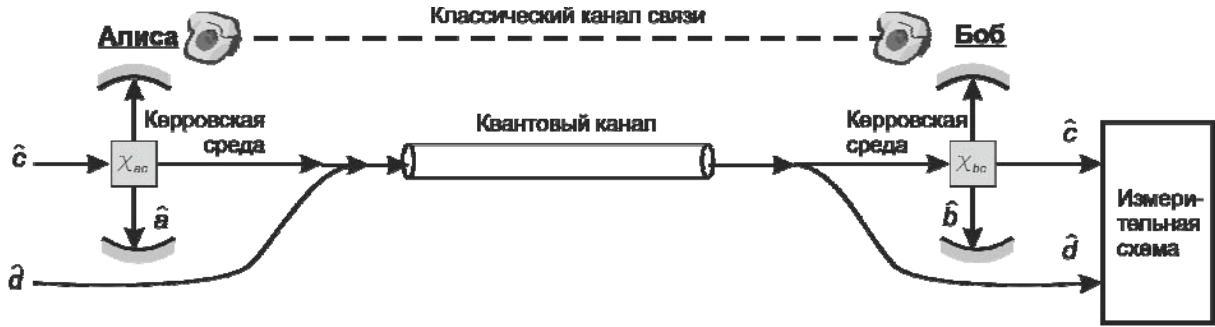


Рис. 2. Схема создания перепутанности: Алиса prepares запутанное состояние мод поля a и c , затем пересылает вспомогательное поле c и опорное поле d Бобу по квантовому каналу; Боб осуществляет нелинейное взаимодействие полей b и c и измеряет конечное состояние вспомогательного поля c (используя опорное поле d). При получении успешного исхода измерения, Боб сообщает по классическому каналу связи Алисе об успешном создании перепутанности (в противном случае последовательность операций повторяется).

Исходное состояние мод a, b, c до усиления перепутанности имеет вид $|\Psi_0\rangle_{abc} = \sum_n Q_n(\gamma) |\alpha e^{i\chi n}\rangle_a |\beta e^{i\chi n}\rangle_b |n\rangle_c$, где α, β и γ - амплитуды исходных когерентных состояний рассматриваемых мод; χ - эффективная интенсивность нелинейного взаимодействия; $Q_n(\gamma) = \frac{\gamma^n}{\sqrt{n!}} e^{-|\gamma|^2/2}$. Для произвольного требуемого конечного состояния, имеющего вид $|\Psi_f\rangle_{ab} = \sum_n c_n |\alpha e^{i\chi n}\rangle_a |\beta e^{i\chi n}\rangle_b$ с произвольными коэффициентами c_n , можно найти такое состояние $|\varphi\rangle_c$ моды c , что справедливо следующее представление: $|\Psi_0\rangle_{abc} = |\Psi_f\rangle_{ab} \otimes |\varphi\rangle_c + \sum_j |\phi_j\rangle_{ab} \otimes |\xi_j\rangle_c$, где ${}_c\langle \xi_j | \varphi \rangle_c = 0$. Следовательно, успешное *исключение* всех состояний $|\xi_j\rangle_c$ (исход измерения, подтверждающий, что мода c не находилась ни в одном из состояний $|\xi_j\rangle_c$) соответствует обнаружению мод a и b в требуемом конечном состоянии $|\Psi_f\rangle_{ab}$ (см. [1]).

При использовании данного подхода возникают следующие проблемы:

- 1) множество исключаемых состояний $|\xi_j\rangle_c$ является бесконечным;
- 2) линейная схема исключаящих измерений известна только для когерентных состояний, а также когерентных состояний с добавлением фиксированного числа фотонов.

Предположение о слабости передаваемых сигналов ($|\gamma| \ll 1$) позволяет ограничить рассмотрение конечномерным пространством, образованным множеством фоковских состояний с небольшим числом фотонов [1]. В общем случае, рассмотренном в данной работе, разработка измерительной схемы для создания фиксированного конечного состояния $|\Psi_f\rangle_{ab}$ включает следующие шаги:

- 1) выбор пространства наиболее вероятных состояний Ω_c моды c в виде линейной оболочки собственных векторов оператора

$\rho_c = \text{Tr}_{ab} |\Psi_0\rangle_{abc} \langle \Psi_0|$, соответствующих существенно отличным от нуля собственным значениям;

- 2) определение состояния $|\varphi\rangle_c \in \Omega_c$ путем решения уравнения ${}_c\langle \varphi | \Psi_0 \rangle_{abc} = |\Psi_f\rangle_{ab}$;
- 3) выбор множества исключаемых состояний в виде $\dim \Omega_c - 1$ когерентных состояний $|\gamma_j\rangle_c$, ортогональных $|\varphi\rangle_c$. Амплитуды данных когерентных состояний определяются как корни уравнения ${}_c\langle \gamma_j | \varphi \rangle_c = 0$. Следует отметить, что выражение ${}_c\langle \gamma_j | \varphi \rangle_c$ является полиномом степени $\dim \Omega_c - 1$ относительно переменной γ_j / γ , что обеспечивает существование необходимого количества корней (проблема наличия вырожденных корней может быть решена так же, как в работе [1]);
- 4) построение линейной оптической схемы, позволяющей осуществить измерения, исключаяющие заданный набор когерентных состояний $|\gamma_j\rangle_c$, методом, описанным в работе [1].

Описанная последовательность шагов позволяет по произвольному заданному требуемому конечному состоянию вида $|\Psi_f\rangle_{ab} = \sum_n c_n |\alpha e^{i\chi n}\rangle_a |\beta e^{i\chi n}\rangle_b$ построить линейную оптическую измерительную схему, усиливающую перепутанность и преобразующую исходное слабо перепутанное состояние $|\Psi_0\rangle_{abc}$ в выбранное состояние $|\Psi_f\rangle_{ab}$.

3. Примеры генерируемых состояний

Описанный подход может быть проиллюстрирован следующими примерами генерации состояний, эквивалентных перепутанным состояниям пары кубитов:

$$|\Psi_f^{(2)}\rangle_{ab} = \frac{|u_0\rangle_a |u_1\rangle_b + |u_1\rangle_a |u_0\rangle_b}{\sqrt{2}}, \quad (1)$$

и пары кутритов

$$|\Psi_f^{(3)}\rangle_{ab} = \frac{|u_0\rangle_a |u_2\rangle_b + \sqrt{2}|u_1\rangle_a |u_1\rangle_b + |u_2\rangle_a |u_0\rangle_b}{2}, \quad (2)$$

где ортонормированные базисные вектора $|u_j\rangle_{a,b}$ соответствуют результату ортогонализации Грама-Шмидта базисов $|v_j\rangle_a = (a^+ a)^j |\alpha\rangle_a$ и $|v_j\rangle_b = (b^+ b)^j |\beta\rangle_b$ (аналогичным образом вводится ортогональный базис $|u_j\rangle_c$ для моды c).

В первом случае достаточно ограничиться рассмотрением 3-мерного подпространства наиболее вероятных состояний моды c : $\Omega_c^{(2)} = \text{span}(|u_0\rangle_c, |u_1\rangle_c, |u_2\rangle_c)$, во втором – необходимо также включить в рассмотрение четвертый базисный вектор $|u_3\rangle_c$. Для генерации перепутанного состояния кубитного типа детектируемое состояние моды c совпадает с базисным вектором $|u_1\rangle_c$. Амплитуды исключаемых когерентных состояний могут быть найдены численно после выбора конкретных

значений параметров системы. В частности, при $|\alpha|^2 = |\beta|^2 = |\gamma|^2 = 10$, $\chi = 10^{-2}$ решениями соответствующего уравнения являются $\gamma_1 = 3.10 + 0.63i$ и $\gamma_2 = 9.85 + 2.00i$. Для генерации состояния $|\Psi_f^{(3)}\rangle_{ab}$ необходимо детектирование состояния $|\varphi\rangle_c$ более сложного вида, включающего ненулевые коэффициенты разложения по базисным векторам $|u_0\rangle_c$, $|u_1\rangle_c$ и $|u_2\rangle_c$. Амплитуды исключаемых когерентных состояний равны $\gamma_1 = 3.06 + 0.79i$, $\gamma_2 = 3.11 + 0.50i$ и $\gamma_3 = 6.45 + 2.00i$.

На Рис. 3 представлена зависимость вероятности успешной генерации перепутанного состояния $|\Psi_f^{(2)}\rangle_{ab}$ от расстояния между лабораториями при реалистичных параметрах применяемых элементов. Видно, что предложенная в настоящей работе модифицированная версия метода создания перепутанности характеризуется существенно более высокой эффективностью по сравнению с известным ранее подходом [1] при средних расстояниях между лабораториями.

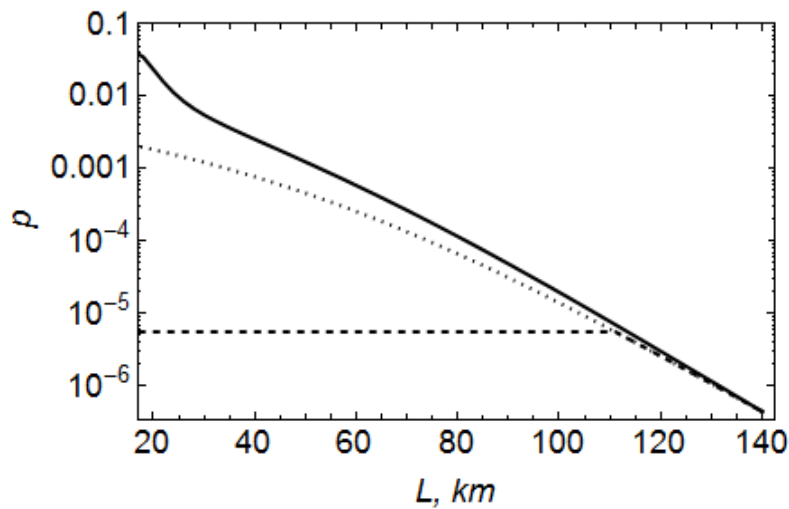


Рис. 3. Зависимость вероятности p успешной генерации перепутанного состояния при однократной передаче вспомогательного поля по квантовому каналу от длины квантового канала L . Сплошная линия соответствует методу, предложенному в настоящей работе, пунктирная линия – методу из работы [1], штриховая – методу из работы [1] с учетом его неприменимости для амплитуд передаваемых когерентных состояний, не являющихся малыми.

Заключение

Представленная модификация метода создания перепутанных состояний, предложенного в более ранней работе автора [1], делает возможным его применение вне зависимости от слабости передаваемых сигналов. Предложенный в настоящей работе метод включает исходный, более ранний метод в качестве предельного случая и расширяет его возможности создания перепутанных состояний на случаи средних и больших расстояний. Среди возможных применений разработанного метода для создания перепутанности на средних расстояниях следует отметить создание первоначальной перепутанности в протоколах квантовой коммуникации с квантовыми повторителями, разделенными в наиболее распространенных схемах расстояниями в десятки километров.

Літэратура

1. Kilin, S. Ya. Optical qudit-type entanglement creation at long distances by means of small cross-Kerr nonlinearities / S. Ya. Kilin, A. B. Mikhalychev // *Phys. Rev. A*. - 2011. - Vol. 83. - P. 052303.
2. Louis, S. G. R. Weak non-linearities and cluster states / S. G. R. Louis, K. Nemoto, W. J. Munro, T. P. Spiller // *Phys. Rev. A*. - 2007. - Vol. 75. - P. 042323.
3. Van Loock, P. Hybrid quantum repeater using bright coherent light / P. van Loock, T. D. Ladd, K. Sanaka [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* - 2006. - Vol. 96. - P. 240501.
4. Ladd, T. D. Hybrid quantum repeater based on dispersive CQED interactions between matter qubits and bright coherent light / T. D. Ladd, P. van Loock, K. Nemoto [et al.] // *New J. Phys.* - 2006. - Vol. 8, № 9. - P. 184.
5. Van Loock, P. Quantum repeaters using coherent-state communication / P. van Loock, N. Lutkenhaus, W. J. Munro, K. Nemoto // *Phys. Rev. A*. - 2008. - Vol. 78, № 6. - P. 062319.
6. Kilin, S. Ya. Continuous variable entanglement creation over long distances / S. Ya. Kilin, A. B. Mikhalychev // *Proc. SPIE*. - Vol. 6726. - USA: International Society for Optical Engineering, 2007. - P. 67263D.
7. Kilin, S. Ya. Long distance entanglement of continuous variables in fiber / S. Ya. Kilin, A. B. Mikhalychev // *Nonlinear Phenomena in Complex Systems*. - 2009. - Vol. 12, № 2. - P. 150-158.
8. Kilin, S. Ya. Creation of entanglement of continuous variables using small Kerr nonlinearity / S. Ya. Kilin, A. B. Mikhalychev // *Optics and Spectroscopy*. - 2010. - Vol. 108. - P. 178-187.
9. Tyc, T. Highly non-gaussian states created via cross-Kerr nonlinearity / T. Tyc, N. Korolkova // *New J. Phys.* - 2008. - Vol. 10, № 2. - P. 023041.
10. Mogilevtsev, D. Influence of modal loss on quantum state generation via cross-Kerr nonlinearity / D. Mogilevtsev, T. Tyc, N. Korolkova // *Phys. Rev. A*. - 2009. - Vol. 79, № 5. - P. 053832.
11. Kilin, S. Ya. Qudit-type entanglement of continuous variables via weak cross-Kerr nonlinearity / S. Ya. Kilin, A. B. Mikhalychev // *Optics and Spectroscopy*. - 2011. - Vol. 111. - P. 547-552.
12. Kilin, S. Ya. Weak cross-Kerr nonlinearity as a resource for quantum state engineering / S. Ya. Kilin, A. B. Mikhalychev // *Nonlinear Phenomena in Complex Systems*. - 2011. - Vol. 14. - P. 1-13.

Measurement-based entanglement enhancement for quantum communication at long and intermediate distances

A. B. Mikhalychev

Institute of Physics NASB, 220072 Minsk, Belarus
E-mail: mikhalychev@gmail.com

We provide a protocol for qudit-type entanglement generation between two optical field modes, separated by lossy medium and distance up to 100 km, using weak local cross-Kerr interactions and linear optical scheme for probabilistic entanglement enhancement.

Keywords: entangled quantum state, cross-Kerr interaction, quantum measurement.

Динамическая дифракция волн в трехмерных естественных и фотонных кристаллах, образованных анизотропно рассеивающими центрами

В. Г. Барышевский, Е. А. Гурневич

*Институт ядерных проблем БГУ, 220030 Минск, Беларусь
E-mail: genichgurn@gmail.com*

В рамках теории рассеяния рассмотрено распространение волн в трехмерных кристаллах, состоящих из анизотропно рассеивающих центров. Показано, что в выражение для показателя преломления кристалла должны входить не диагональные элементы матрицы рассеяния T , как это имеет место для хаотической среды, а диагональные элементы матрицы реакций K .

Полученные результаты могут представлять интерес при изучении дифракции холодных нейтронов в кристаллах, при исследованиях различных нанокристаллических материалов, при проектировании метаматериалов с заданными свойствами и т.д.

Ключевые слова: амплитуда рассеяния, показатель преломления, анизотропное рассеяние, динамическая теория дифракции.

Введение

Известно, что показатель преломления среды, образованной хаотически расположенными рассеивателями, может быть выражен через амплитуду рассеяния на одиночном центре [1]

$$n^2 = 1 + \frac{4\pi\rho}{k^2} f(0), \quad (1)$$

где ρ – плотность рассеивателей, $f(0)$ – амплитуда рассеяния вперед. Поскольку амплитуда рассеяния является комплексным числом, и у неё всегда есть хотя бы небольшая мнимая часть [2], то и показатель преломления, вычисленный по (1), даже в случае упругого рассеяния на отдельных центрах имеет мнимую часть, которая описывает ослабление волны в среде. Физическим источником такого ослабления является некогерентное рассеяние в среде на большие углы [1].

В [3] показано, однако, что в кристаллах учет многократного перерассеяния волн на составляющих кристалл центрах приводит к другому выражению для n^2

$$n^2 = 1 + \frac{4\pi}{k^2\Omega_3} \frac{f}{1 + ikf}, \quad (2)$$

где Ω_3 – объем элементарной ячейки кристалла ($\rho = 1/\Omega_3$). С помощью оптической теоремы легко показать, что (2) отличается от (1) в первую очередь величиной мнимой части n [3]. В частности, если рассеяние на отдельных центрах является упругим, формула (2) приводит к физически правильному результату: мнимая часть показателя преломления такого кристалла оказывается тождественно равной нулю.

Выражение (2) получено в предположении, что рассеяние на одиночном центре является изотропным, т.е. амплитуда f не зависит от угла рассеяния. На практике, однако, это предположение выполняется далеко не всегда [4], и поэтому представляет интерес рассмотреть задачу о влиянии многократного перерассеяния на распространение волн в кристалле в общем случае произвольной зависимости $f(\theta)$.

1. Рассеяние на одиночном центре

Пусть рассеивающий потенциал обладает сферической симметрией. Поскольку в сферически-симметричном поле момент импульса является интегралом движения, исходную плоскую волну $\Psi_0(\mathbf{r}) = e^{ikr} \equiv e^{ikz}$ разумно представить в виде суперпозиции парциальных волн – сферических волн с определённой величиной момента импульса (квантового числа l), и отдельно рассмотреть рассеяние каждой такой волны. В соответствии с [2] разложение e^{ikz} по парциальным волнам имеет вид

$$e^{ikz} = -\frac{i}{2k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l (R_{kl}^+ - R_{kl}^-) P_l(\cos \theta), \quad (3)$$

где P_l – многочлены Лежандра, $R_{kl}^{\pm}(r) = \pm i k h_l^{(1,2)}(kr)$ – радиальные функции, соответствующие сходящимся (знак «-») и сферическая функция Ганкеля 2-го рода) к центру и расходящимся (знак «+») и функция Ганкеля 1-го рода) от центра волнам.

Решение задачи рассеяния $\Psi(\mathbf{r})$ можно искать в аналогичном (3) виде, подставив вместо $(R_{kl}^+ - R_{kl}^-)$ неизвестные радиальные функции R_l^* . При $kr \gg l$ вид этих функций определяется диагональными элементами матрицы рассеяния S_l [2,5]: $R_l^* = -R_{kl}^- + S_l R_{kl}^+$. Соответственно, поле $\Psi_0(\mathbf{r})$ представляет собой сумму падающей плоской волны и расходящейся из центра рассеянной сферической волны

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi_0(\mathbf{r}) + \Psi_{sc}(\mathbf{r}) = e^{ikz} + \sum_{l=0}^{\infty} i^l f_l R_{kl}^+(r) P_l(\cos \theta) \approx e^{ikz} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r}, \quad (4)$$

где $f_l = i(2l+1)(1-S_l)/2k$, $f(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} f_l P_l(\cos \theta)$.

Напомним также, что в квантовой механике для описания процесса рассеяния наряду с оператором рассеяния \mathcal{S} вводится оператор \mathcal{T} (т.н. \mathcal{T} -оператор или \mathcal{T} -матрица), матричные элементы которого пропорциональны амплитуде рассеяния [5]: $f_l = -\pi(2l+1)T_l/k$. Кроме того, иногда может оказаться удобным задавать асимптотику волновой функции на бесконечности не в виде суперпозиции сходящихся и расходящихся волн, а в виде стоячих волн [5,6]: $R_l^* \sim \sin(kr - \frac{l\pi}{2}) + K_l \cos(kr - \frac{l\pi}{2})$. В представлении стоячих волн роль оператора рассеяния будет играть новый оператор \mathcal{K} (соответствующую матрицу обычно называют матрицей реакций) [5,6]. Важно отметить, что матрица реакций \mathcal{K} является эрмитовой, и, таким образом, её собственные числа действительны. В используемом нами представлении моментов связь между T_l и K_l при упругом рассеянии имеет простой вид: $K_l = T_l / (1 - i\pi T_l)$.

Для дальнейшего изложения важно установить соответствие между амплитудой парциальной волны, воздействующей на рассеиватель, и амплитудой результирующей рассеянной волны. Это легко сделать, сравнивая почленно выражение для рассеянной волны (4) и выражение для падающей волны (3), в котором для функций $R_{kl}^{\pm}(r)$ подставлены их предельные значения при $r \rightarrow 0$. В итоге получаем, что при воздействии на рассеиватель парциальной волны $\Psi_l^0 = i^l k^l r^l P_l(\cos \theta)$ рассеянная волна на больших расстояниях от центра будет выглядеть следующим образом

$$\Psi_l^{sc} = (2l-1)!! i^l f_l R_{kl}^+(r) P_l(\cos \theta) \approx (2l-1)!! f_l \frac{e^{ikr}}{r} P_l(\cos \theta). \quad (5)$$

2. Распространение волн в кристалле

Рассмотрим случай когда условия дифракции не выполнены, и по кристаллу распространяется одна преломленная волна. При этом будем полагать, что амплитуда рассеяния на отдельном центре мала $k |f(\theta)| \ll 1$, и показатель преломления мало отличается от единицы $|n^2 - 1| \ll 1$. Для начала проанализируем рассеяние на одной кристаллической плоскости. Пусть плоская волна $\Psi_0 = e^{ikz}$ нормально падает на двумерную решетку рассеивающих центров. Координаты рассеивателей $\mathbf{r}_{m,n} = (ma, nb, 0)$, где m, n – целые числа, a, b – периоды решетки.

Обозначим $F(\theta) = \sum_l F_l P_l(\cos \theta)$ эффективную амплитуду рассеяния на центре, входящем в состав решетки. Очевидно, что ввиду бесконечности решетки $F(\theta)$ не зависит от положения рассеивателя. Однако, поскольку помимо исходной плоской волны e^{ikz} на каждом центре (например, на центре $(0,0)$) рассеиваются также сферические волны, приходящие от всех остальных центров

$$\Psi_{sc,0} = ik \sum_{(m,n) \neq (0,0), l} i^l F_l h_l(k | \mathbf{r} - \mathbf{r}_{m,n} |) P_l(\cos \theta_{m,n}), \quad (6)$$

то амплитуда $F(\theta)$ отличается от амплитуды рассеяния на одиночном центре $f(\theta)$. Для нахождения $F(\theta)$, необходимо разложить (6) на парциальные волны относительно центра $(0,0)$. Такое разложение проведено в [4]; с его учётом воздействующая на рассеиватель $(0,0)$ волна при $r \rightarrow 0$ имеет вид

$$\Psi_{inc} = e^{ikz} + \Psi_{sc,0} \approx \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{(2l-1)!!} i^l r^l k^l P_l(\cos \theta) \left\{ 1 - ik \frac{F_l}{2l+1} + \frac{2\pi i}{kab} \sum_{j=0}^{\infty} F_{l+2j} \right\}. \quad (7)$$

В результате взаимодействия этой волны с рассеивателем возникает рассеянная волна, которая в соответствии с (5) может быть записана следующим образом

$$\Psi_{sc}^{(0,0)} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l f_l R_{kl}^+(r) P_l(\cos \theta) \left\{ 1 - ik \frac{F_l}{2l+1} + \frac{2\pi i}{kab} \sum_{j=0}^{\infty} F_{l+2j} \right\}. \quad (8)$$

С другой стороны, рассеянная опорным центром волна есть просто расходящаяся сферическая волна с амплитудой $F(\theta)$: $\Psi_{sc}^{(0,0)} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l F_l R_{kl}^+(r) P_l(\cos \theta)$. Сравнивая это выражение и (8), находим значения амплитуд F_l

$$F_l \approx \frac{f_l}{1 + \frac{ik}{2l+1} f_l - \frac{2i\pi}{kab} f_l}. \quad (9)$$

Дальнейший анализ можно провести аналогично тому, как это сделано в [7]. Для удобства введём следующие обозначения: $F_0^* \equiv \sum_{l=0}^{\infty} F_{2l}$, $F_1^* \equiv \sum_{l=0}^{\infty} F_{2l+1}$. Тогда волновое поле, возникающее в процессе рассеяния исходной волны двумерной решеткой рассеивающих центров, можно компактно записать в виде

$$\Psi(\mathbf{r}) = e^{ikz} + ik \sum_{m,n,l} i^l F_l h_l(k | \mathbf{r} - \mathbf{r}_{m,n} |) P_l(\cos \theta_{m,n}) \approx e^{ikz} + \frac{2i\pi}{kab} (F_0^* \pm F_1^*) e^{ik|z|}, \quad (10)$$

где знак «+» соответствует случаю $z > 0$, знак «-» – случаю $z < 0$. Рассмотрим кристалл, образованный множеством двумерных решёток, расположенных на расстоянии c друг от друга. Волна Ψ_1 , падающая на решетку, расположенную в начале координат, является суммой волн, рассеянных всеми остальными решетками. Следуя [7], положим, что амплитуда этих волн равна $\Phi = (\Phi_0 \pm \Phi_1)e^{iqcm}$, где q – волновое число в кристалле, m – целое число, а Φ_0 и Φ_1 не зависят от m ввиду периодичности кристалла. Считая, что все эти волны рассеиваются на опорной решётке с известной амплитудой $2i\pi(F_0^* \pm F_1^*)/kab$, в результате чего возникает плоская волна с амплитудой $(\Phi_0 \pm \Phi_1)$, можно получить дисперсионное уравнение для нахождения q [4,7]. Решение его с учётом связи между парциальными амплитудами и матричными элементами T_l и K_l будет выглядеть следующим образом [4]

$$n^2 = \frac{q^2}{k^2} = 1 - \frac{4\pi^2}{k^3\Omega_3} \sum_l (2l+1) \frac{T_l}{1-i\pi T_l} = 1 - \frac{4\pi^2}{k^3\Omega_3} \sum_l (2l+1)K_l. \quad (11)$$

где последнее равенство справедливо в случае упругого рассеяния. Напомним, что в случае хаотической среды, образованной такими же рассеивателями, мы имели

$$n^2 = 1 + \frac{4\pi\rho}{k^2} f(0) = 1 - \frac{4\pi^2\rho}{k^3} \sum_l (2l+1)T_l. \quad (12)$$

Из (11)-(12) видно, что для кристалла роль матрицы рассеяния T играет матрица реакций K ; это означает, что многократное когерентное перерассеяние волн в кристалле меняет асимптотическое (на большом расстоянии от рассматриваемого центра) поведение волновой функции [5,6]. Легко заметить, что если выполняется использовавшееся при выводе условие малости амплитуды рассеяния, то результаты вычисления по формулам (11) и (12) отличаются друг от друга только величиной мнимой части n . В частности, в случае упругого рассеяния на отдельном центре выражение (11) действительно, тогда как (12) имеет ненулевую мнимую часть (волна в среде затухает). Таким образом, если в хаотической среде в ослабление волны дают вклад как процессы неупругого рассеяния на отдельных центрах, так и чисто упругие процессы, то в кристалле ослабление волны может быть обусловлено только процессами неупругого рассеяния (поглощения) на составляющих кристалл центрах.

Полученные результаты необходимо учесть и при рассмотрении дифракции в кристалле. Как известно, динамическая дифракция волн в кристалле может быть описана с помощью следующей системы уравнений [8,9]

$$\left(1 - \frac{k^2}{k_0^2}\right)\varphi(\mathbf{k}) + \sum_{\vec{\tau}} g(\vec{\tau})\varphi(\mathbf{k} - \vec{\tau}) = 0, \quad (13)$$

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\vec{\tau}} \varphi(\mathbf{k} + \vec{\tau})e^{i(\mathbf{k} + \vec{\tau})\mathbf{r}}, \quad (14)$$

где $g(\vec{\tau}) = 4\pi f(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \vec{\tau})/k^2\Omega_3$ – структурная амплитуда, $\vec{\tau}$ – вектор обратной решётки кристалла. В уравнениях (13)-(14) элементы матрицы рассеяния T входят только в структурную амплитуду $g(\vec{\tau})$ (через амплитуду рассеяния $f(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \vec{\tau}) \equiv f(\theta_{\vec{\tau}})$). Заменяя их на $T_l/(1-i\pi T_l)$, получим следующее выражение для структурной амплитуды

$$g(\boldsymbol{\tau}) = -\frac{4\pi^2}{k^3\Omega_3} \sum_l (2l+1) \frac{T_l}{1-i\pi T_l} P_l(\cos(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k} + \boldsymbol{\tau})). \quad (15)$$

Анализ показывает, что уравнения (13)-(15) полностью описывают поле в кристалле в условиях дифракции.

Заключение

В данной работе рассмотрено влияние многократного перерасеяния на распространение волн в кристаллах, состоящих из анизотропно рассеивающих центров. Использование метода парциальных волн позволило обобщить результаты [7], справедливые только в частном случае, когда амплитуда рассеяния на отдельном центре зависит от угла как $f(\theta) = f_0 + f_1 \cos \theta$ (s - и p -рассеяние), на случай произвольной анизотропии рассеяния. В работе впервые показано, что в выражение для показателя преломления кристалла должны входить не диагональные элементы матрицы рассеяния T_l , как это имеет место для хаотической среды, а величины $T_l / (1 - i\pi T_l)$, совпадающие в случае упругого рассеяния с диагональными элементами матрицы реакций K_l . Эти же величины должны использоваться вместо T_l при расчете структурной амплитуды в уравнениях (14)-(15), описывающих динамическую дифракцию в кристалле.

Полученные результаты справедливы для широкого круга задач. В частности, они могут представлять интерес при изучении дифракции холодных нейтронов в кристаллах, при исследованиях различных нанокристаллических материалов, при проектировании метаматериалов с заданными свойствами и т.д. Отметим также, что развитая в теории позволяет описать процессы параметрического и дифракционного излучения в кристаллах из анизотропно рассеивающих центров, подобно тому, как это делается в рамках обычной динамической теории дифракции для изотропного случая.

Литература

1. Теория столкновений / М. Гольдбергер, К. Ватсон. - Москва: Мир, 1967. - 824 с.
2. Квантовая механика (нерелятивистская теория) / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, - Москва: Физматлит, 2004. - 800 с.
3. High-Energy Nuclear Optics of Polarized Particles / V.G.Baryshevsky, - Singapore: World Scientific, 2012. - 640 p.
4. V.G. Baryshevsky, E.A. Gurnevich. / Multiple scattering of waves in 3d crystals (natural or photonic) formed by anisotropically scattering centers // LANL e-print arXiv:1307.1544 [physics.optics], 2013.
5. Теория атомного ядра / А.С. Давыдов, - Москва: Физматгиз, 1958. - 611 с.
6. Теория рассеяния волн и частиц / Р. Ньютон, - Москва: Мир, 1969. - 608 с.
7. Baryshevsky V.G., Gurnevich E.A. / Dynamical diffraction theory of waves in photonic crystals built from anisotropically scattering elements // J. of Nanophotonics. - 2012. - Vol. 6, № 1. - P. 061713.
8. Динамическое рассеяние рентгеновских лучей в идеальных кристаллах / З.Г. Пинскер, - Москва: Наука, 1974. - 390 с.
9. Batterman В, Cole Н. / Dynamical diffraction of x-rays by perfect crystals / Reviews of Modern Physics. - 1964. - Vol. 36, № 3. - P.681-717.

Dynamical diffraction of waves in 3D crystals (natural or photonic) formed by anisotropically scattering centers

V.G. Baryshevsky, E.A. Gurnevich

*Research Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University, 220030 Minsk, Belarus
E-mail: genichgurn@gmail.com*

This paper considers the refraction and diffraction of waves in three-dimensional crystals formed by anisotropically scattering centers. The expression for the refractive index of a crystal is derived. It is shown that instead of the diagonal elements of the scattering matrix T , appearing in the expression for the refractive index of a chaotic medium, the derived expression includes the diagonal elements of the reaction matrix K . This fact is taken into account in writing the equations describing the dynamical diffraction of waves in a crystal.

The results can be of interest for research into, e.g., diffraction of cold neutrons and photons in crystals, nanocrystalline materials, as well as for the description of parametric and diffraction radiation in electromagnetic crystals formed by anisotropically scattering centers.

Keywords: amplitude of scattering, refractive index, anisotropic scattering, dynamical theory of diffraction.

Зависимость энергии электрона от магнитного поля в полупроводниковой гетероструктуре в присутствии спин-орбитальных взаимодействий Рашбы и Дрессельхауса

А. В. Баран, В. В. Кудряшов

Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь
E-mail: a.baran@dragon.bas-net.by

Дано численное решение задачи об энергетическом спектре электрона в двумерной полупроводниковой гетероструктуре в присутствии внешнего магнитного поля и спин-орбитальных взаимодействий Рашбы и Дрессельхауса. Найдена аналитическая зависимость уровней энергии от магнитной индукции в случае малого магнитного поля.

Ключевые слова: спин-орбитальные взаимодействия Рашбы и Дрессельхауса, гетероструктуры, уровни энергии.

Введение

В последнее время вполне устоявшимся является представление о том, что движение электрона во внутреннем слое полупроводниковой гетероструктуры можно рассматривать как двумерное в плоскости (x, y) благодаря наличию запирающей квантовой ямы по оси z , направленной перпендикулярно плоскости (x, y) [1,2].

Исследования влияния спин-орбитальных взаимодействий Рашбы [3,4] и Дрессельхауса [5] на состояния электрона в плоских гетероструктурах получили широкое распространение в последние годы. Внешнему однородному постоянному магнитному полю, нормальному к плоскости гетероструктуры, соответствует векторный потенциал $\mathbf{A} = \frac{B}{2}(-y, x, 0)$, где B – величина индукции. Тогда взаимодействия Рашбы V_R и Дрессельхауса V_D описываются формулами

$$V_R = \alpha_R(\sigma_x P_y - \sigma_y P_x) / \hbar, \quad V_D = \alpha_D(\sigma_x P_x - \sigma_y P_y) / \hbar, \quad (1)$$

где $\mathbf{P} = \mathbf{p} + q_e \mathbf{A}$, q_e – абсолютное значение заряда электрона, σ_x и σ_y – стандартные матрицы Паули. Интенсивности этих взаимодействий зависят от используемых материалов. Вклад каждого из взаимодействий может быть измерен с применением различных экспериментальных методов [2,6].

В общем случае полное спин-орбитальное взаимодействие имеет вид $V_R + V_D$ при $\alpha_R \neq \alpha_D$. Интенсивностью взаимодействия Рашбы можно управлять внешним электрическим полем, а интенсивность взаимодействия Дрессельхауса можно менять, варьируя ширину квантовой ямы по оси z [2].

При включении взаимодействия Зеемана полный гамильтониан рассматриваемой задачи представим в виде

$$H = \frac{P_x^2 + P_y^2}{2m} + V_R + V_D + \frac{1}{2} g \mu_B B \sigma_z, \quad (2)$$

где m – эффективная масса электрона, g – эффективный гиромагнитный фактор, $\mu_B = \frac{q_e \hbar}{2m_e}$ – магнетон Бора, m_e – масса электрона, σ_z – матрица Паули.

1. Аналитическое решение уравнения Шредингера

Точное аналитическое решение уравнение Шредингера

$$(H - E)|\psi\rangle = 0 \quad (3)$$

для двухкомпонентной волновой функции

$$|\psi\rangle = |+\rangle|\psi^+\rangle + |-\rangle|\psi^-\rangle, \quad |+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (4)$$

неизвестно.

Легко убедиться в том, что для эрмитовых операторов

$$P_x = p_x - q_e B y / 2, \quad P_y = p_y + q_e B x / 2 \quad (5)$$

выполняется перестановочное соотношение

$$[P_y, P_x] = i\hbar q_e B. \quad (6)$$

Введем эрмитово сопряженные операторы рождения и уничтожения

$$a^+ = \frac{(1-i)P_x + (1+i)P_y}{2\sqrt{\hbar q_e B}}, \quad a = \frac{(1+i)P_x + (1-i)P_y}{2\sqrt{\hbar q_e B}} \quad (7)$$

с перестановочным соотношением

$$[a, a^+] = 1. \quad (8)$$

Тогда гамильтониан может быть переписан следующим образом

$$H = \frac{\hbar q_e B}{m} \left(a^+ a + 1/2 + s \sigma_z \right. \\ \left. + \frac{\sqrt{2}m}{\sqrt{\hbar q_e B}} \left(\frac{\alpha_R + \alpha_D}{2\hbar} \frac{\sigma_x - \sigma_y}{\sqrt{2}} (a^+ + a) - i \frac{\alpha_R - \alpha_D}{2\hbar} \frac{\sigma_x + \sigma_y}{\sqrt{2}} (a^+ - a) \right) \right), \quad (9)$$

где

$$s = \frac{g}{4} \frac{m}{m_e}. \quad (10)$$

Уменьшение числа степеней свободы существенно упрощает процедуру численного решения уравнения Шредингера.

Введем базис собственных векторов $|n\rangle$ оператора $a^+ a$:

$$a^+ a |n\rangle = n |n\rangle, \quad n = 0, 1, \dots \quad (11)$$

Проведя разложение

$$|\psi^\pm\rangle = \sum_n C_n^\pm |n\rangle \quad (12)$$

и приравняв нулю скалярные произведения

$$\langle n' | \langle + | H - E | \psi \rangle, \quad \langle n' | \langle - | H - E | \psi \rangle, \quad (13)$$

получаем бесконечномерную систему линейных однородных уравнений

$$\begin{aligned} \sum_n (\langle n' | \langle + | H - E | + \rangle | n \rangle C_n^+ + \langle n' | \langle + | H - E | - \rangle | n \rangle C_n^-) &= 0, \\ \sum_n (\langle n' | \langle - | H - E | + \rangle | n \rangle C_n^+ + \langle n' | \langle - | H - E | - \rangle | n \rangle C_n^-) &= 0 \end{aligned} \quad (14)$$

для коэффициентов разложения C_n^\pm . Числа n и n' пробегает значения от 0 до ∞ . В настоящей работе бесконечномерная матрица системы уравнений аппроксимируется матрицей 200×200 . Собственные значения энергии E находятся из условия разрешимости урезанной системы уравнений, т.е. из условия обращения в ноль детерминанта матрицы 200×200 .

2. Численные результаты

Представим на графиках зависимость величины

$$\varepsilon = \frac{m}{(\hbar q_e B)} \left(E + 2m \left(\frac{\alpha_R + \alpha_D}{2\hbar} \right)^2 \right) \quad (15)$$

от B для трех значений отношения

$$r = \alpha_D / \alpha_R \quad (16)$$

и четырех значений квантового числа n . Горизонтальные штриховые прямые соответствуют значениям

$$\varepsilon_{lim} = \frac{2\sqrt{r}}{(1+r)} (n + 1/2). \quad (17)$$

Вычисления проводились для антимонида индия InSb, характеристики которого $m/m_e = 0.0139$, $g = -50.6$, $\alpha_R = 25 \text{ meV nm}$ взяты из [7]. В этом случае $s = -0.1758$. Значения магнитной индукции B приводятся в $T = \text{kg/s}^2 \text{ A}$.

Рисунки наглядно демонстрируют простую закономерность, которая состоит в том, что $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_{lim}$ при $B \rightarrow 0$. Таким образом, численный анализ показывает, что предельное поведение зависимости энергии от магнитного поля имеет линейный характер

$$E_{lim} = \frac{2\sqrt{\alpha_R \alpha_D}}{(\alpha_R + \alpha_D)} (n + 1/2) \left(\frac{\hbar q_e B}{m} \right) - 2m \left(\frac{\alpha_R + \alpha_D}{2\hbar} \right)^2. \quad (19)$$

Аналитически легко установить, что асимптотический режим описывается формулой

$$E_{as} = \left(\frac{\hbar q_e B}{m} \right) (n + 1/2 \pm s). \quad (20)$$

при больших значениях B . Однако, рисунки показывают, что такое поведение достигается уже при умеренных значениях B .

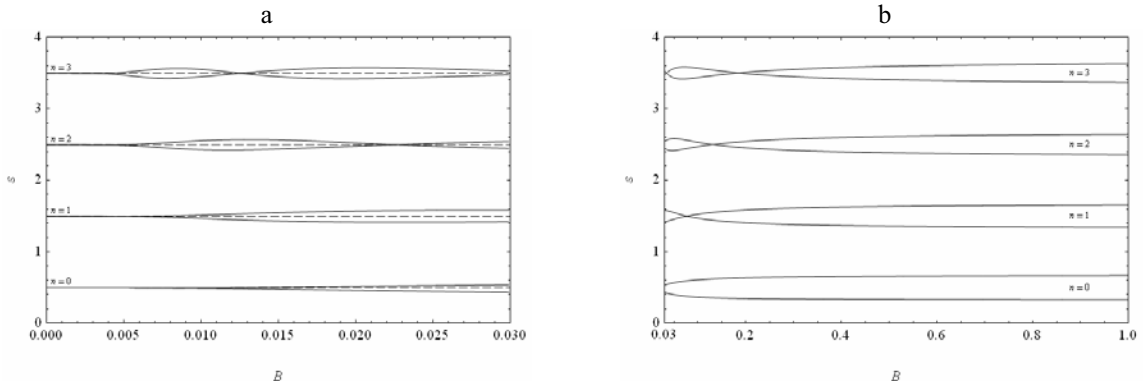


Рис. 1. Зависимость ε от B при $r = 0.9$ для малых (а) и для умеренных (б) значений B .

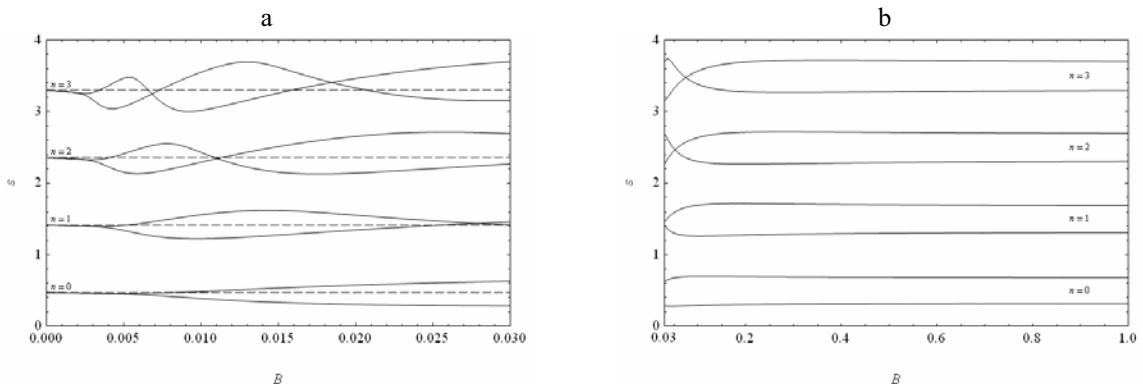


Рис. 2. Зависимость ε от B при $r = 0.5$ для малых (а) и для умеренных (б) значений B .

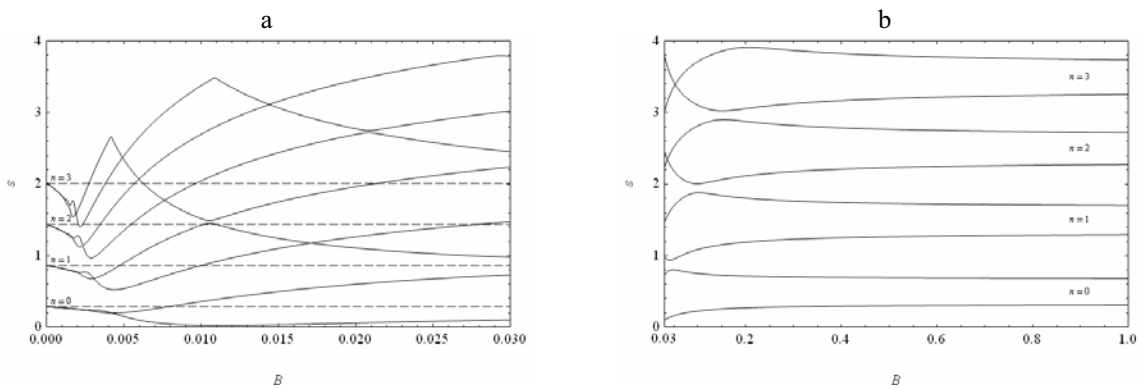


Рис. 3. Зависимость ε от B при $r = 0.1$ для малых (а) и для умеренных (б) значений B .

Заключение

В работе дано численное решение задачи об энергетическом спектре электрона в двумерной полупроводниковой гетероструктуре в присутствии внешнего магнитного поля и спин-орбитальных взаимодействий Рашбы и Дрессельхауса. Кроме того, найдена аналитическая зависимость уровней энергии от магнитной индукции в случае малого магнитного поля.

Литература

1. Valín-Rodríguez M., Nazmitdinov R. G. / Model for spin-orbit effects in two-dimensional semiconductors in magnetic field // Phys. Rev. B. - 2006. - Vol. 73, 235306.
2. Li J., Chang K. / Direct detection of the relative strength of Rashba and Dresselhaus spin-orbit interaction: Utilizing the SU(2) symmetry // Phys. Rev. B. - 2010. - Vol. 82, 033304.
3. Рашба Э. И. / Свойства полупроводников с петлей экстремумов // ФТТ.-1960. - Т. 2, № 6. - С. 1224-1238.
4. Bychkov Yu. A., Rashba E. I. / Oscillatory effects and the magnetic susceptibility of carriers in inversion layers // J. Phys. C. - 1984. - Vol. 17, - P. 6039-6046.
5. Dresselhaus G. / Spin-orbit coupling effects in zinc blende structures // Phys. Rev. – 1955. - Vol. 100, P. 580–586.
6. Meier L. et al. / Measurement of Rashba and Dresselhaus spin-orbit magnetic fields // Nature Physics - 2007. - Vol. 3, - P. 650-654.
7. Tsitsishvili E., Lozano G. S., Gogolin A. O. / Rashba coupling in quantum dots: An exact solution // Phys. Rev. B. - 2004. - Vol. 70, 115316.

Magnetic field dependence of electron energy in semiconductor heterostructures in the presence of spin-orbit coupling of the Rashba and Dresselhaus

A. V. Baran, V. V. Kudryashov

Institute of Physics NASB, 220072 Minsk, Belarus
E-mail: a.baran@dragon.bas-net.by

A numerical solution of the energy spectrum of electrons in two-dimensional semiconductor heterostructures in the presence of an external magnetic field and spin-orbit interactions of Rashba and Dresselhaus is presented. Analytic dependence of the energy levels of the magnetic induction in the case of a small magnetic field is found.

Keywords: spin-orbit interaction of the Rashba and Dresselhaus, heterostructures, energy levels.

Электромагнитное поле в осциллирующей Вселенной анти де Ситтера: формализм Майораны–Оппенгеймера, точные решения

Е. М. Овсиюк, К. В. Казмерчук

Мозырский государственный педагогический университет им. И. П. Шамякина,
247760 Мозырь, Беларусь
E-mail: e.ovsiyuk@mail.ru

Обобщенный тетрадный 3-мерный комплексный формализм Майораны–Оппенгеймера применен для исследования электромагнитного поля в осциллирующей анти де ситтеровской Вселенной в сферически-симметричных координатах. С использованием D -функций Вигнера проведено отделение сферических координат (θ, φ) от временной и радиальной (t, r) . В системе из трех уравнений для комплексной 3-функции $E_j(t, r) + iB_j(t, r)$ выполнено разделение переменных, построены точные решения. Осцилляции во времени геометрии пространства анти де Ситтера приводят к специальной зависимости электромагнитных мод от времени.

Ключевые слова: электромагнитное поле, пространство анти де Ситтера, формализм Майораны–Оппенгеймера, уравнения Максвелла.

1. Электромагнитное поле в комплексном формализме

Используем матричную форму уравнений Максвелла в римановом пространстве в формализме Майораны–Оппенгеймера [1]:

$$\alpha^c (e_{(c)}^\rho \partial_\rho + \frac{1}{2} j^{ab} \gamma_{abc}) \Psi = 0, \quad \alpha^0 = -iI, \quad \Psi = \begin{vmatrix} 0 \\ \mathbf{E} + i\mathbf{B} \end{vmatrix}. \quad (1)$$

Приведем явный вид основных матриц α^k и шести генераторов комплексного представления группы $SO(3, C)$ в декартовом базисе [1]:

$$\alpha^1 = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad \alpha^2 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad \alpha^3 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad (2)$$

$$S^1 = j^{23} = \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \tau_1 \end{vmatrix}, \quad N^2 = j^{01} = +i \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \tau_1 \end{vmatrix}, \quad S^2 = j^{31} = \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \tau_2 \end{vmatrix},$$

$$N^2 = j^{02} = +i \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \tau_2 \end{vmatrix}, \quad S^3 = j^{12} = \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \tau_3 \end{vmatrix}, \quad N^3 = j^{03} = +i \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \tau_3 \end{vmatrix}. \quad (3)$$

Ниже будем использовать обозначения:

$$j^{23} = S^1, \quad j^{31} = S^2, \quad j^{12} = S^3, \quad j^{01} = iS^1, \quad j^{02} = iS^2, \quad j^{03} = iS^3. \quad (4)$$

Будем рассматривать уравнение (2) в нестатических координатах пространства-времени анти де Ситтера

$$dS^2 = dt^2 - \cos^2 t [dr^2 + \sinh^2 r (d\theta^2 + \sin^2 \theta d\phi^2)], \quad (5)$$

при этом используем следующую тетраду:

$$\begin{aligned}
e_{(0)}^\alpha &= (1, 0, 0, 0), & e_{(1)}^\alpha &= \left(0, 0, \frac{1}{\cos t \sinh r}, 0\right), \\
e_{(2)}^\alpha &= \left(0, 0, 0, \frac{1}{\cos t \sinh r \sin \theta}\right), & e_{(3)}^\alpha &= \left(0, \frac{1}{\cos t}, 0, 0\right);
\end{aligned} \tag{6}$$

уравнения Максвелла представляются в этих координатах и тетраде в виде:

$$\left\{ -i \frac{\partial}{\partial t} - i \tan t (\alpha^1 S^1 + \alpha^2 S^2 + \alpha^3 S^3) + \frac{1}{\cos t} \left(\alpha^3 \partial_r + \frac{\alpha^1 S^2 - \alpha^2 S^1}{\tanh r} \right) + \frac{1}{\cos t \sinh r} \Sigma_{\theta\phi} \right\} \Psi = 0,$$

$$\Sigma_{\theta\phi} = \left(\alpha^1 \frac{\partial}{\partial \theta} + \alpha^2 \frac{\partial_\phi + S^3 \cos \theta}{\sin \theta} \right). \tag{7}$$

2. Разделение переменных

При разделении переменных удобно иметь матрицу j^{12} диагональной. Этого можно добиться с помощью преобразования к циклическому базису:

$$\Psi' = U_4 \Psi, \quad U_4 = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & U \end{vmatrix},$$

$$U = \begin{vmatrix} -1/\sqrt{2} & i/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1/\sqrt{2} & i/\sqrt{2} & 0 \end{vmatrix}, \quad U^{-1} = U_3^+ = \begin{vmatrix} -1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ -i/\sqrt{2} & 0 & -i/\sqrt{2} \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}.$$

Диагонализуем на решениях квадрат и третью проекцию полного момента электромагнитного поля, этому отвечает подстановка для полевой функции:

$$\psi = \begin{vmatrix} 0 \\ \varphi_1(t, r) D_{-1} \\ \varphi_2(t, r) D_0 \\ \varphi_3(t, r) D_{+1} \end{vmatrix}, \tag{8}$$

где использованы краткие обозначения для D -функций Вигнера $D_\sigma = D_{-m, \sigma}^j(\phi, \theta, 0)$, $\sigma = -1, 0, +1$; j, m определяют квадрат и третью проекцию полного момента. С использованием рекуррентных соотношений для функций Вигнера

$$\partial_\theta D_{-1} = \frac{1}{2} (a D_{-2} - v D_0), \quad \frac{m - \cos \theta}{\sin \theta} D_{-1} = \frac{1}{2} (a D_{-2} + v D_0),$$

$$\partial_\theta D_0 = \frac{1}{2} (v D_{-1} - v D_{+1}), \quad \frac{m}{\sin \theta} D_0 = \frac{1}{2} (v D_{-1} + v D_{+1}),$$

$$\partial_\theta D_{+1} = \frac{1}{2} (v D_0 - a D_{+2}), \quad \frac{m + \cos \theta}{\sin \theta} D_{+1} = \frac{1}{2} (v D_0 + a D_{+2}),$$

$$v = \sqrt{j(j+1)}, \quad a = \sqrt{(j-1)(j+2)} \quad (9)$$

найдем результат действия углового оператора

$$\Sigma_{\theta\phi} \Psi = \frac{v}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} (\varphi_1 + \varphi_3) D_0 \\ -i \varphi_2 D_{-1} \\ i (\varphi_1 - \varphi_3) D_0 \\ +i \varphi_2 D_{+1} \end{vmatrix}. \quad (10)$$

Возвращаемся к уравнению Максвелла; после разделения переменных получим систему уравнений в переменных (t, r) :

$$(1') \quad \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{\tanh r} \right) F_2 + \frac{v\sqrt{2}}{\sinh r} (F_1 + F_3) = 0,$$

$$(2') \quad -\cos t \frac{\partial}{\partial t} F_1 - \frac{\partial}{\partial r} F_1 - \frac{v\sqrt{2}}{\sinh r} F_2 = 0,$$

$$(3') \quad -\cos t \frac{\partial}{\partial t} F_2 + \frac{v\sqrt{2}}{\sinh r} (F_1 - F_3) = 0,$$

$$(4') \quad -\cos t \frac{\partial}{\partial t} F_3 + \frac{\partial}{\partial r} F_3 + \frac{v\sqrt{2}}{\sinh r} F_2 = 0; \quad (11)$$

во всех четырех функциях φ_j выделен множитель

$$\varphi_j = \frac{1}{\cos^2 t} \frac{1}{\sinh r} F_j. \quad (12)$$

Складывая и вычитая уравнения (2') и (4') с учетом (3') получим (введем промежуточное обозначение $v\sqrt{2} = b$)

$$(2') + (4') \quad -\cos t \frac{\partial}{\partial t} (F_1 + F_3) - \frac{\partial}{\partial r} (F_1 - F_3) = 0, \quad (13a)$$

$$-(2') + (4') \quad \cos t \frac{\partial}{\partial t} (F_1 - F_3) + \frac{\partial}{\partial r} (F_1 + F_3) + \frac{2b}{\sinh r} F_2 = 0. \quad (13b)$$

Покажем, что уравнение (1') в (11) является следствием трех остальных. Для этого продифференцируем по времени уравнение (1') в (11), учитывая в нем уравнение (3') из (11), получим

$$\frac{b}{\cos t \sinh r} \frac{\partial}{\partial r} (F_1 - F_3) + \frac{b}{\sinh r} \frac{\partial}{\partial t} (F_1 + F_3) = 0.$$

Если учесть здесь уравнение (13a), то придем к тождеству $0 \equiv 0$. Это и означает, что уравнение (1') в (11) является следствием трех остальных. Далее используем три (независимых) уравнения:

$$\frac{\partial}{\partial t} F_2 = \frac{b}{\cos t \sinh r} (F_1 - F_3), \quad (14a)$$

$$\cos t \frac{\partial}{\partial t} (F_1 + F_3) + \frac{\partial}{\partial r} (F_1 - F_3) = 0, \quad (14b)$$

$$\cos t \frac{\partial}{\partial t} (F_1 - F_3) + \frac{\partial}{\partial r} (F_1 + F_3) + \frac{2b}{\sinh r} F_2 = 0. \quad (14c)$$

Можно исключить функцию F_2 из уравнения (14c). Для этого дифференцируем уравнение (14c) по времени и после этого член $\partial_t F_2$ подставим в (14a):

$$\cos t \frac{\partial}{\partial t} \cos t \frac{\partial}{\partial t} (F_1 - F_3) + \cos t \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial}{\partial r} (F_1 + F_3) + \frac{2b^2}{\sinh^2 r} (F_1 - F_3) = 0.$$

Таким образом, вместо (14) имеем эквивалентную ей систему

$$\frac{\partial}{\partial t} F_2 = \frac{b}{\cos t \sinh r} (F_1 - F_3), \quad (15a)$$

$$\cos t \frac{\partial}{\partial t} (F_1 + F_3) = -\frac{\partial}{\partial r} (F_1 - F_3), \quad (15b)$$

$$\cos t \frac{\partial}{\partial t} \cos t \frac{\partial}{\partial t} (F_1 - F_3) + \cos t \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial}{\partial r} (F_1 + F_3) + \frac{2b^2}{\sinh^2 r} (F_1 - F_3) = 0. \quad (15c)$$

Отмечаем, что уравнения (15b), (15c) содержат только функции $F_1(t, r)$, $F_3(t, r)$, а уравнение (15a) позволяет вычислить по этим двум функцию $F_2(t, r)$. Введем новые функции: $F = F_1 + F_3$, $G = F_1 - F_3$, а также новую временную координату:

$$\cos t \frac{d}{dt} = \frac{d}{d\tau}, \quad \tau = C + \operatorname{arctanh}(\sin t),$$

тогда система (15) представима в виде:

$$\left(-\frac{\partial^2}{\partial \tau^2} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{2b^2}{\sinh^2 r} \right) G = 0, \quad (16a)$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau} F_2 = \frac{b}{\sinh r} G, \quad \frac{\partial}{\partial \tau} F = -\frac{\partial}{\partial r} G. \quad (16b)$$

Решим уравнение для $G(r)$ методом разделения переменных:

$$G = T(\tau)R(r), \quad \frac{1}{T(\tau)} \frac{\partial^2}{\partial \tau^2} T(\tau) = \frac{1}{R(r)} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{j(j+1)}{\sinh^2 r} \right) R(r) = -\omega^2;$$

введена постоянная разделения $-\omega^2$; откуда получаем

$$T(\tau) = e^{-i\omega\tau}, \quad \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \omega^2 - \frac{j(j+1)}{\sinh^2 r} \right) R(r) = 0. \quad (17)$$

3. Решение уравнения в радиальной переменной

Чтобы решить уравнение в радиальной переменной, введем новую переменную

$z = 1 - e^{-2r}$, уравнение (17) преобразуется к виду

$$4(1-z)^2 \frac{d^2 R}{dz^2} - 4(1-z) \frac{dR}{dz} + \omega^2 R - \frac{4(1-z)v^2}{z^2} R = 0. \quad (18)$$

Для R вводим подстановку $R = z^a (1-z)^b f(z)$; уравнение (18) при

$$a = j+1, -j, \quad b = \pm \frac{i\omega}{2}.$$

дает уравнение

$$z(1-z) \frac{d^2 f}{dz^2} + [2a - (2a + 2b + 1)z] \frac{df}{dz} - [(a+b)^2 + \frac{\omega^2}{4}] f = 0,$$

что является уравнением гипергеометрического типа

$$z(1-z) F'' + [\gamma - (\alpha + \beta + 1)z] F' - \alpha\beta F = 0$$

с параметрами

$$\gamma = 2a, \quad \alpha = a + b - \frac{i\omega}{2}, \quad \beta = a + b + \frac{i\omega}{2}. \quad (19)$$

Отметим, что можно дополнительно установить связи между построенными решениям и решениями электрического и магнитного типов электромагнитного поля в осциллирующей вселенной анти де Ситтера.

Благодарности

Авторы благодарят В.М. Редькова за интерес к работе и полезные советы.

Литература

1. Овсюк, Е.М. Электродинамика Максвелла в пространстве с неевклидовой геометрией / Е.М. Овсюк, В.М. Редьков. – Мозырь: УО МГПУ им. И.П. Шамякина, 2011. – 228 с.

Electromagnetic field in extending anti de Sitter universe: Majorana–Oppenheimer formalism, exact solutions

E. M. Ovsyuk, K. V. Kazmerchuk

Mozyr State Pedagogical University named after I. P. Shamyakin, 247760 Mozyr, Belarus
E-mail: e.ovsiyuk@mail.ru

Tetrad-based generalized 3-dimensional complex formalism by Majorana–Oppenheimer is applied to treat electromagnetic field in extending anti de Sitter Universe in spherically-symmetric coordinates. With the help of Wigner D -functions, we separate the spherical coordinates (θ, φ) from time and radial coordinates (t, r) . In the system of three equations for the complex 3-function $E_j(t, r) + iB_j(t, r)$ separation of variables is performed its exact solutions are constructed. Oscillations in time of the geometry of anti de Sitter space lead to specific depending on the time for electromagnetic modes.

Keywords: electromagnetic field, anti de Sitter space, Majorana–Oppenheimer formalism, Maxwell equations.

Структура сигналов ЯМР в магнитных материалах

В. С. Кузьмин ^a, В. М. Колесенко ^b

^a *Международный государственный экологический университет им. А.Д. Сахарова,
220009 Минск, Беларусь*

^b *Государственное научнопроизводственное объединение «Научнопрактический центр
НАН Беларуси по материаловедению», 220072 Минск, Беларусь
Email: koles@physics.by*

Получено аналитическое выражение для сигналов ядерной прецессии и ядерного эха, генерирующихся в магнитных материалах при резонансном возбуждении ядерной подсистемы двумя импульсами одинаковой амплитуды, но разной длительности. Установлено, что в ядерной подсистеме с неоднородным уширением спектроскопического перехода и неоднородным распределением коэффициента усиления сигналы двухимпульсной прецессии и эха расщепляются соответственно на четыре и девять компонент. Теоретически вычисленные времена формирования компонент сигналов ядерной прецессии и ядерного эха согласуются с экспериментальными данными, полученными в сплаве FeNiCo (70% Co).

Ключевые слова: ЯМР, сигналы свободной прецессии и эха, магнитоупорядоченные сплавы FeNiCo, неоднородное уширение, спектроскопический переход.

Введение

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к изучению магнитоупорядоченных материалов, в связи с проявлением в них таких эффектов, как гигантское магнитосопротивление, для выяснения природы которого необходим расчет доменной структуры. Хотя теоретически эта структура рассчитывается вполне удовлетворительно, ее экспериментальное изучение оказывается весьма трудной задачей, поскольку необходимо различать магнитные моменты атомов, удаленных друг от друга не более чем на 1 см. Столь высокого пространственного разрешения позволяет достичь лишь метод ЯМР, поэтому он и широко используется при изучении магнитоупорядоченных сред [1-6].

В импульсной ЯМР спектроскопии магнитоупорядоченных материалов накоплен большой экспериментальный материал, который до сих пор не нашел адекватного теоретического объяснения [1-4]. Одним из интересных проявлений особенностей магнитоупорядоченных сред является расщепление откликов ЯМР, генерирующихся после возбуждения ядер двумя радиочастотными (РЧ) резонансными импульсами прямоугольной формы, на ряд сателлитов. Так, экспериментально было зафиксировано, что, если длительности первого и второго возбуждающих импульсов равны, то число сателлитов в сигнале ядерной прецессии (СЯП) после двухимпульсного возбуждения равно двум [1], а если, то их число возрастает до четырех [2]. Аналогичное поведение отклика проявляется и в сигнале ядерного эха (СЯЭ): в случае равных длительностей РЧ импульсов СЯЭ расщепляется на пять компонент [1], а в случае число компонент возрастает до девяти.

В [5] теоретически и экспериментально показано, что причиной такого расщепления отклика в магниторазбавленных системах является нерезонансный режим возбуждения. Поэтому в резонансных условиях возбуждения в магниторазбавленных средах сателлитная структура отсутствует. Однако, согласно экспериментальным данным [1, 2], в магнитоупорядоченных материалах расщепление отклика возникает независимо от величины отстройки несущей частоты возбуждающего импульса от резонансной частоты спектроскопического перехода. Следовательно, единственной причиной расщепления отклика в резонансных условиях возбуждения может явиться

неоднородное распределение коэффициента усиления по образцу. Поэтому для аналитического описания рассмотренных выше экспериментальных результатов в теории кроме неоднородного уширения спектроскопической линии необходимо учесть и неоднородное распределение коэффициента усиления в магнитоупорядоченной среде [6].

1. Теоретическое описание

Пусть в магнитоупорядоченной среде на систему двухуровневых ядерных спинов воздействуют два резонансных РЧ импульса одинаковой амплитуды, задержанных относительно друг друга на время τ и имеющих длительности t_1 и t_2 , соответственно. Тогда v -компоненту, описывающую двухимпульсный отклик, генерирующийся после выключения второго РЧ импульса, можно представить в виде:

$$\langle\langle v(t) \rangle\rangle = \int_1^{\eta_m} \eta \langle v(\eta, t) \rangle F(\eta) d\eta, \quad (1)$$

$$\text{где } \langle v(\eta, t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v(\Delta, \eta, t) g(\Delta) d\Delta; \Delta = \omega_n - \omega_0 \text{ -отстройка частоты прецессии } \omega_n$$

отдельного спинового пакета от центральной частоты ω_0 линии ЯМР; $g(\Delta)$ и $F(\eta)$ — функция распределения отстроек Δ отдельных спиновых пакетов по частотам ЯМР и функция распределения по коэффициенту усиления η РЧ поля, соответственно; η_m — максимальное значение коэффициента усиления; $v(\Delta, \eta, t) = v^{(p)}(\Delta, \eta, t) + v^{(e)}(\Delta, \eta, t - \tau)$; $v^{(p)}(\Delta, \eta, t)$ и $v^{(e)}(\Delta, \eta, t - \tau)$ — v -компоненты магнитного момента отдельного спинового пакета с коэффициентом усиления η и отстройкой Δ , описывающие соответственно СЯП и СЯЭ. Данные компоненты без учета релаксационных процессов могут быть представлены в виде:

$$v^{(p)}(\Delta, \eta, t) = m_0 \frac{\eta \omega_1 [\Delta^2 + \eta^2 \omega_1^2 \cos(\beta t_1)]}{\beta^3} \left[\sin(\beta t_2) \cos(\Delta t) - \frac{\Delta}{\beta} (1 - \cos(\beta t_2)) \sin(\Delta t) \right], \quad (2)$$

$$v^{(e)}(\Delta, \eta, t - \tau) = -m_0 \frac{\omega_1^3 \eta^3}{\beta^3} \sin^2\left(\frac{\beta t_2}{2}\right) \left[\frac{2\Delta}{\beta} \sin^2\left(\frac{\beta t_1}{2}\right) \sin(\Delta(t - \tau)) + \sin(\beta t_1) \cos(\Delta(t - \tau)) \right], \quad (3)$$

где m_0 — равновесное значение намагниченности, $\omega_1 = \gamma H_1$, ω_1 — частота Раби, γ — гиромагнитное отношение, H_1 — амплитуда РЧ импульсов, $\beta = (\eta^2 \omega_1^2 + \Delta^2)^{1/2}$ — выраженное в единицах частоты эффективное поле, действующее на спиновый пакет с отстройкой Δ , t — время, отсчитываемое от конца второго РЧ импульса.

Далее будем предполагать, что неоднородное уширение и неоднородное распределение коэффициента усиления в ферромагнетике описываются нормальными законами $g(\Delta)$ и $F(\eta)$:

$$g(\Delta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{\Delta^2}{2\sigma^2}\right), \quad (4)$$

$$F(\eta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\eta_0} \exp\left(-\frac{(\eta - \bar{\eta})^2}{2\eta_0^2}\right), \quad (5)$$

где σ и η_0 — величины, характеризующие полуширины соответствующих распределений; $\bar{\eta}$ -среднее значение коэффициента усиления.

2. Расчет

Применяя последовательно метод стационарной фазы и метод перевала для вычисления интегралов в формуле (1) получим аналитические выражения для СЯП и СЯЭ с учетом влияния неоднородного уширения спектроскопического перехода и неоднородности коэффициента усиления. Тогда СЯП, будет описываться выражением:

$$\begin{aligned} \langle\langle v^{(p)}(t) \rangle\rangle &= -m_0 \frac{\sqrt{\omega_1}}{\sigma} \sum_{j=1}^4 \Phi_j(t) A_j(t) \exp(E_j(t)) \sin(P_j(t)) \int_1^{+\infty} \eta \langle v_5^{(p)}(\eta, t) \rangle F(\eta) d\eta, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\text{где } A_j(t) = \frac{(\bar{\eta}^2 + \eta_0^4 \omega_1^2 (t_j^2 - t^2))^{3/4}}{4\eta_0^4 q_j^2(t)}; \quad E_j(t) = \frac{\bar{\eta}^2 / \eta_0^4 - \omega_1^2 (t_j^2 - t^2)}{4q_j(t)} - \frac{\bar{\eta}^2}{2\eta_0^2};$$

$$P_j(t) = \frac{\bar{\eta} \omega_1 \sqrt{t_j^2 - t^2}}{2\eta_0^2 q_j(t)} + \frac{3}{2} \arctg\left(\frac{\eta_0^2 \omega_1 \sqrt{t_j^2 - t^2}}{\bar{\eta}}\right) + \frac{\pi}{4}.$$

Первые четыре слагаемые $\langle\langle v^{(p)}(t) \rangle\rangle$ (6) существуют на ограниченных временных промежутках $t \in (0, k|t_j|)$, где $k = \sqrt{1 - \left[1 + \frac{\sigma^2}{\omega_1^2 \eta_0^2} (\bar{\eta} - 1)\right]^{-1}}$. Амплитуды этих слагаемых $\langle\langle v_j^{(p)}(t) \rangle\rangle$ ($j = \overline{1, 4}$) СЯП (6) на конце интервала $(0, k|t_j|)$, обнаруживают максимумы. Поэтому каждое слагаемое СЯП описывает дополнительный эхо-сигнал, который формируется соответственно на концах интервала $(0, k|t_j|)$. В результате суперпозиция данных слагаемых приводит к возникновению в СЯП четырех дополнительных эхо-сигналов. Указанные дополнительные эхо-сигналы формируются в СЯП после максимума намагниченности, который возникает непосредственно после выключения РЧ импульсов и описывается оставшимся в формуле (6) интегралом от пятого слагаемого. Этот интеграл вычислен нами численно.

Выполнив процедуру, аналогичную процедуре расчета СЯП, получим выражение, описывающее СЯЭ:

$$\begin{aligned} \langle\langle v^{(e)}(t - \tau) \rangle\rangle &= -m_0 \frac{\sqrt{2\omega_1}}{\sigma} \sum_{j=1}^4 F_j(t - \tau) A_j(t - \tau) \exp(E_j(t - \tau)) \sin(P_j(t - \tau)) \int_1^{+\infty} \eta \langle v_5^{(e)}(\eta, t - \tau) \rangle F(\eta) d\eta \\ \langle\langle v^{(e)}(t - \tau) \rangle\rangle &= -m_0 \frac{\sqrt{2\omega_1}}{\sigma} \sum_{j=1}^4 F_j(t - \tau) A_j(t - \tau) \exp(E_j(t - \tau)) \sin(P_j(t - \tau)), \end{aligned} \quad (7)$$

где формулы $A_j(t - \tau)$; $E_j(t - \tau)$; $P_j(t - \tau)$ приведены в работе [6].

Первые четыре слагаемые $\langle\langle v^{(e)}(t - \tau) \rangle\rangle$ (7), как и слагаемые СЯП, существуют на ограниченных временных промежутках: $(\tau - k|t_j|, \tau + k|t_j|)$. Амплитуды этих слагаемых $\langle\langle v_j^{(e)}(t - \tau) \rangle\rangle$ ($j = \overline{1, 4}$) (7) на концах указанных интервалов обнаруживают максимумы, которые являются дополнительными эхо-сигналами. Поэтому в результате суперпозиции этих слагаемых в СЯЭ может генерироваться до восьми дополнительных

эхо-сигналов. Данные эхо-сигналы СЯЭ генерируются вокруг основного центрального эхо-сигнала, который описывается оставшимся в формуле (7) интегралом от пятого слагаемого. Этот интеграл вычислен нами численно.

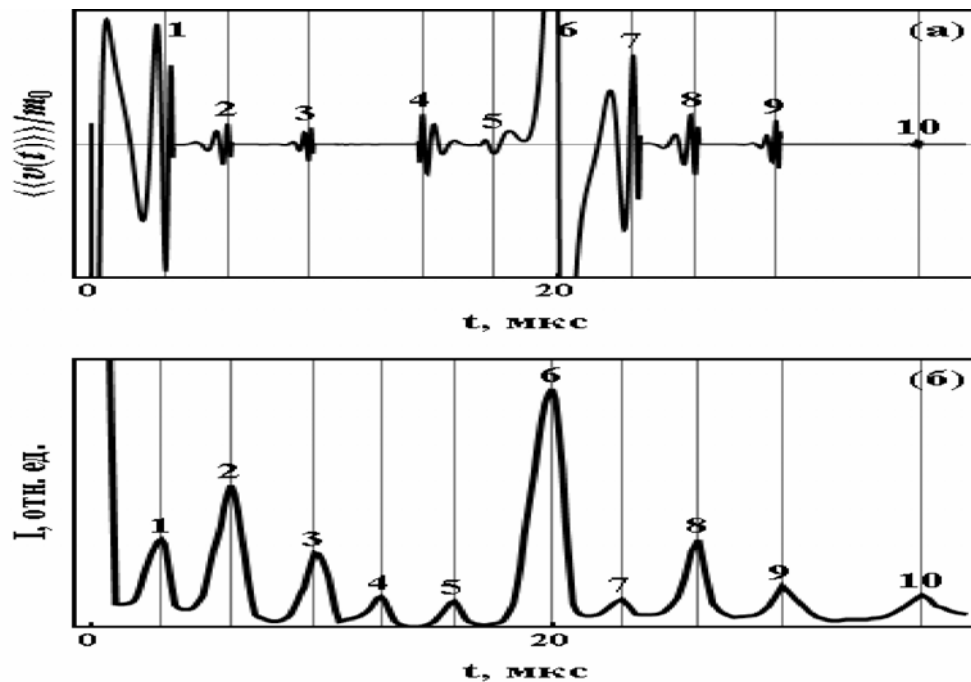


Рис. 1. Теоретически вычисленные (а) и экспериментально полученные в работе [2] (б) сигналы свободной прецессии и спинового эха, генерирующиеся в сплаве FeNiCo при $t_1=9$ мкс; $t_2=6$ мкс; $\tau=20$ мкс; $\omega_1 t_1 = 7\pi$; $\sigma/\omega_1=40$; $\eta_0=0,3$; $\bar{\eta}=2$.

на основе аналитических выражений (6,7) построим СЯП и СЯЭ (рис. 1а) и сопоставим их с экспериментальными осциллограммами, полученными в ферромагнитном сплаве FeNiCo [2]. Из рис.1 видно, что моменты формирования теоретически рассчитанных спутников в соответствующих временных областях совпадают с моментами генерации, регистрирующимися в эксперименте [2].

Заключение

В настоящей работе теоретически показано, что после резонансного воздействия двух РЧ импульсов на магнитоупорядоченные материалы сигналы ядерной прецессии и эха имеют многокомпонентную спутниковую структуру. Выяснено, что физической причиной формирования такой структуры является неоднородное уширение линий ЯМР и неоднородное распределение коэффициента усиления радиочастотного поля на ядрах. Получено удовлетворительное согласие между теоретическими и экспериментальными результатами для сплава FeNiCo.

Литература

1. Fowler D. K., Creagh D. C., Kinnear R. W. N., Wilson G. V. H. / Two-pulse stimulated echo in ferromagnetic metals // Phys. stat. sol. A. - 1985. - Vol. 92, № 2. - P. 545 – 553.

2. Рейнгардт А. Е., Цифринович В. И., Новоселов О. В., Мальцев В. К. / Множественное эхо в ферромагнитных кобальтсодержащих сплавах // Физика тверд. тела. - 1983. - Том 25, № 10. - С. 3163 - 3164.
3. Бержанский В. Н., Горбованов А. И., Полулях С. Н. / ЯМР ядер ^{53}Cr в ферромагнитном $\text{CuCr}_2\text{S}_4:\text{Sb}$ // Физика тверд. тела. - 2005. – Том 47, Вып. 3. – С. 480 - 486.
4. Polulyakh S. N., Sergeev N. A., Gorbovanov A. I., Berzhansky V. N. / Three-pulse spin echo signals from quadrupolar nuclei in magnetic materials // Solid State Nuclear Magnetic Resonance. - 2010. - Vol. 37, N. 1-2. - P. 28 - 32.
5. Кузьмин В. С., Рутковский И. З., Сайко А. П., Тарасевич А. Д., Федорук Г. Г. / Свободная индукция и эхо при нерезонансном возбуждении неоднородно уширенной линии ЯМР // Журн. эксперимент. и теорет. физики. - 1990. – Том 97, № 3. - С. 880 - 891.
6. Кузьмин В. С., Колесенко В. М., Борботко Е. П. / Сигнал двухимпульсного ядерного эха в магнитоупорядоченных средах // Физ. твёрд. тела. - 2008. – Том 50, вып.11. - С. 2043 - 2049.

NMR signal structure in magnetic materials

V. S. Kuzmin^a, V. M. Kolesenko^b

^a *International State University of Radioecology by A.D.Sakharov, 220009 Minsk, Belarus*

^b *State scientific and production association “Scientific-practical materials research centre of the NAS of Belarus”, 220072 Minsk, Belarus*

E-mail: koles@physics.by

The analytical expression for a nuclear precession and nuclear echo signals, generated in magnetically ordered materials, as a result of resonance excitation of an nuclear subsystem by two pulses of same amplitude, but different duration, has been obtained. It is shown, that the signals of Two-pulse precession and echo are split accordingly on four and nine components in a nuclear subsystem with inhomogeneous broadening of spectroscopic transition and inhomogeneous distribution of enhancement factor. The theoretically calculated times of formation a component of nuclear precession and nuclear echo signals are agree with experimental data, obtained in an alloy FeNiCo (70% Co).

Keywords: NMR, signals of Two-pulse precession and echo, magnetically ordered alloy FeNiCo, inhomogeneous broadening, spectroscopic transition.

Реализация нелинейных когерентных потерь в системах с обратной связью и коррелированными потерями

И. Л. Карусейчик^{a, b}, А. Б. Михалычев^a

^a *Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь*

^b *Белорусский государственный университет, 220030 Минск, Беларусь*

E-mail: ilkarusei@gmail.com

В работе анализируются методы реализации нелинейных когерентных потерь, использующихся для устойчивой генерации неклассических оптических состояний, которые обладают ценностью для квантовой криптографии и квантовых вычислений. Рассмотрены два вида систем: системы с обратной связью и системы коррелированных оптоволокон с сильными линейными потерями. Показано, что система из трех нелинейных оптических волокон с коррелированными линейными потерями пригодна для практической реализации модели нелинейных когерентных потерь.

Ключевые слова: квантовая оптика, создание неклассических состояний, нелинейные когерентные потери, системы с обратной связью, оптоволокна с коррелированными потерями.

Введение

Быстрое развитие квантовой оптики в последние 30 лет привело к теоретическому предсказанию существенно квантовых эффектов, не имеющих классических аналогов. Долгое время считалось, что такие эффекты не обладают существенной практической значимостью, либо по причине полного противоречия классической интуиции, либо по причине сложности создания неклассических состояний микрообъектов. Однако с развитием экспериментальных технологий появилась возможность создания неклассических состояний атомов, примесных центров в твёрдых телах и других более экзотических систем.

На основе объектов в неклассических состояниях и связанных с ними неклассических эффектов были предложены новые методы обработки информации, невозможные с использованием только классических объектов. Это положило начало таким дисциплинам, как квантовая криптография и квантовые вычисления. Особую роль для этих дисциплин играют неклассические состояния оптических полей по причине относительной простоты передачи на большие расстояния, а так же возможности непосредственного детектирования оптического поля.

Стоит отметить, что неклассические состояния при взаимодействии с окружением подвержены быстрой (по сравнению с изменением средней энергии) диагонализации матрицы плотности системы (декогеренции). Это явление разрушает квантовое состояние системы, превращая его в статистическую смесь квазиклассических состояний. Таким образом, устойчивое конструирование неклассических состояний является актуальной задачей современной квантовой оптики.

Один из возможных вариантов получения неклассических состояний – использование систем с нелинейными когерентными потерями (НКП). В работе [1] показано, что при наличии в системе потерь такого типа возможно создание фоковских состояний с любой заданной точностью. Эволюция поля в системах с НКП является хорошо исследованной задачей, однако создание подобных систем представляет собой определённую сложность. Поэтому целью данного исследования является поиск систем, в которых возникает подобный тип потерь.

1. Нелинейные когерентные потери

Эволюция матрицы плотности моды поля, подверженной чистым НКП описывается следующим уравнением:

$$\frac{d\rho}{dt} = \gamma L(A)\rho, \quad (1)$$

где ρ - матрица плотности моды, γ – скорость потерь, $L(x)$ - супероператор Линдблада:

$$L(x)\rho = 2x\rho x^\dagger - x^\dagger x\rho - \rho x^\dagger x, \quad (2)$$

A - деформированный оператор уничтожения:

$$A = af(a^\dagger a), \quad (3)$$

a и a^\dagger - операторы уничтожения и рождения фотона в моде, $f(n)$ - некоторая скалярная функция, определяющая свойства НКП, и, как следствие, класс генерируемых состояний. В частности, случай $f(a^\dagger a) = 1$ соответствует линейным когерентным потерям.

Для функции $f(a^\dagger a)$ справедлива следующая **теорема** [1]: элемент матрицы плотности ρ_{nm} в базисе фоковских состояний может иметь ненулевое значение в стационарном состоянии только при условии

$$f(n) = f(m) = 0. \quad (4)$$

Таким образом, для генерации стационарного состояния, отличного от вакуумного, функция $f(n)$ должна иметь как минимум один натуральный ноль.

2. Системы с обратной связью (ОС)

Рассмотрим эволюцию матрицы плотности поля в системе с обратной связью (Рис.1).

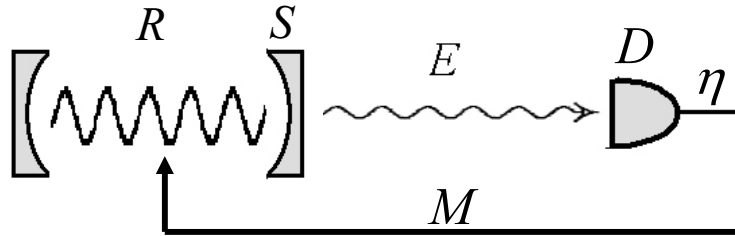


Рис. 1. Условная схема системы с обратной связью.

R – оптический резонатор, S – зеркало с коэффициентом пропускания γ , E – выходящее из резонатора излучение, D – оптический детектор с квантовой эффективностью η , M – цепь обратной связи, действующая на поле в резонаторе согласно соотношению (5).

При появлении отсчёта в детекторе D обратная связь действует на поле в резонаторе R , и редуцирует его матрицу плотности следующим образом:

$$\rho' \rightarrow \rho'' = e^M \rho'. \quad (5)$$

В такой системе уравнение безусловной эволюции матрицы плотности поля в резонаторе в приближении мгновенной обратной связи принимает следующий вид [2]:

$$\dot{\rho} = N\rho + (1-\eta)\gamma(2a\rho a^\dagger - a^\dagger a\rho - \rho a^\dagger a) + \eta\gamma(2e^M a\rho a^\dagger - a^\dagger a\rho - \rho a^\dagger a), \quad (6)$$

где N – лиувиллиан внутренней эволюции системы, связанный с взаимодействием с атомами среды внутри резонатора.

Для получения в системе НКП (сведения уравнения (6) к виду (1)) на параметры уравнения (6) необходимо наложить следующие условия:

$$\begin{cases} N = 0 \\ \eta = 1 \\ e^M \rho = e^{ig(n)} \rho e^{-ig(n)} \\ f(n) = e^{ig(n)} \neq 0 \end{cases} \quad (7)$$

Первое из наложенных условий означает, что полость резонатора не должна содержать вещества.

Второе условие означает, что все потери полости должны фиксироваться фотодетектором со стопроцентной эффективностью. Реальная квантовая эффективность современных детекторов не превышает 0.9. Неидеальность детектора вызывает появление в системе линейных потерь помимо НКП, однако существуют способы избавления от пагубного влияния линейных потерь на эволюцию поля [3, 4].

Третье дополнительное условие указывает конкретный вид воздействия, производимого цепью ОС.

Четвёртое условие накладывает ограничения на функции $f(n)$, характеризующие НКП, которые можно получить, используя ОС. Получаемая функция $f(n)$ не имеет нулей, а значит, полученный тип НКП в чистом виде неприменим для генерации неклассических состояний.

Однако, как показано в работе [2], при наличии обратной связи вида $e^M \rho = e^{i\phi a^\dagger a} \rho e^{-i\phi a^\dagger a}$ полученные НКП применимы для защиты от декогеренции состояний вида $|A\rangle = e^{-|A|^2/2} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{A^n e^{i\Phi_n}}{\sqrt{n!}} |n\rangle$, где $\Phi_n = -\varphi \frac{n(n-1)}{2}$. Примером таких состояний для $\varphi = \pi$ является состояние Юрке-Столера $|A_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha_0\rangle + i|-\alpha_0\rangle)$, используемое в квантовой криптографии.

3. Системы оптоволокон с коррелированными потерями

Рассмотрим систему, состоящую из нескольких оптоволокон с коррелированными потерями. Допустим, что в одном из волокон, описываемом оператором уничтожения b , присутствуют сильные линейные потери со скоростью Γ_0 , намного превышающей скорость потерь в других волокнах a_i . В этом случае эволюция произвольного оператора A в картине Гейзинберга будет описываться следующим уравнением [5]:

$$\frac{d}{dt} A(t) = i[H, A] + \Gamma_0 D(b^+) A + \sum_i \Gamma_i D(a_i^+) A, \quad (8)$$

где $D(b^+) A = 2b^+ A b - b^+ b A - A b^+ b$.

Гамильтониан системы и оператор A раскладывается по операторам рождения и уничтожения фотонов в моде b следующим образом:

$$\begin{cases} H = \sum_{\alpha, \beta \geq 0} H^{(\alpha, \beta)} (b^+)^\alpha b^\beta \\ A = \sum_{\alpha, \beta \geq 0} A^{(\alpha, \beta)} (b^+)^\alpha b^\beta \end{cases} \quad (9)$$

Из-за сильных линейных потерь в моде b на временах, много больших, чем $1/\Gamma_0$, можно считать, что мода b находится в вакуумном состоянии. Благодаря этому

приближению можно произвести адиабатическое исключение моды b из уравнения (8), и перейти к следующему уравнению [5]:

$$\frac{d}{dt} A^{(0,0)} = i[H^{(0,0)}, A^{(0,0)}] + \frac{4}{\Gamma_0} \sum_{\alpha \geq 0} D(H^{(0,\alpha)}) A^{(0,0)} + \sum_i \Gamma_i D(a_i^+) A^{(0,0)}. \quad (10)$$

В простейшем случае системы, состоящей из двух волокон a и b , для приведения уравнения (10), описывающего эволюцию моды a , к виду НКП необходимо потребовать, чтобы одна из функций $H^{(0,\alpha)}(a)$ была нелинейной. Таким образом, в гамильтониане системы должно содержаться слагаемое вида $a^+ b f(a^+ a)$, где $f(a^+ a)$ - нелинейная функция. Практическая реализация такого взаимодействия может обладать существенной сложностью.

В случае трёх волокон a_1 , a_2 и b , где моды a_1 и a_2 линейно коррелированы с модой b , гамильтониан системы имеет вид $H = ((g_1 a_1 + g_2 a_2) b^+ + H.c.) + H^{(0,0)}$. Мода b , адиабатически исключается, как это было описано выше. В двух оставшихся модах производится выделение линейной комбинации мод ($q = g_1 / g_2$):

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{1+q^2}} \begin{pmatrix} q & 1 \\ -1 & q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}, \quad (11)$$

причём можно показать, что мода b_1 , выделенная таким образом, будет испытывать наибольшие линейные потери, и может быть так же адиабатически исключена. После разложения части Гамильтониана $H^{(0,0)}(a_1, a_2)$ по степеням b_1, b_2 и адиабатического исключения моды b_1 получается следующее уравнение:

$$\frac{d}{dt} \tilde{A}^{(0,0)} = i[\tilde{H}^{(0,0)}, \tilde{A}^{(0,0)}] + \frac{4}{\Gamma_0} \sum_{\alpha \geq 0} D(\tilde{H}^{(0,\alpha)}) \tilde{A}^{(0,0)} + \Gamma_{b_2} D(b_2^+) \tilde{A}^{(0,0)}. \quad (12)$$

Для получения нелинейных потерь необходимо, чтобы оператор $\tilde{H}^{(0,1)}$ нелинейно выражался через оператор b_2 . Таким образом, в рассматриваемом случае также присутствует требование нелинейного взаимодействия между модами b_2 и b_1 . Однако в данном случае моды b_1 и b_2 являются линейными комбинациями мод a_1 и a_2 , которые, вообще говоря, могут сами обладать нелинейностью. Таким образом, линейные комбинации нелинейных мод могут иметь эффективно возникающее нелинейное взаимодействие.

Для получения функции $\tilde{H}^{(0,1)}$ вида

$$f = k - b_2^+ b_2 \quad (13)$$

необходимо, чтобы исходный гамильтониан системы имел следующий вид:

$$H^{(0,0)} = \frac{1}{2}(a_1 a_2^+ n_2 - a_1^+ a_2 n_1) + H.c. + \frac{1}{2}(a_1^+)^2 a_1^2 - \frac{1}{2}(a_2^+)^2 a_2^2 - (k+1)n_1 + (k+1)n_2. \quad (14)$$

Первые слагаемые Гамильтониана (14) появляются в системах, где коэффициент взаимодействия между модами линейно зависит от интенсивности поля в моде. Второй тип слагаемых соответствует керровской нелинейности волокон. Остальные слагаемые описывают обычную унитарную динамику мод.

В системе с гамильтонианом (14) эффективно возникают нелинейные потери в моде, образованной линейной комбинацией полей из волокон a_1 и a_2 , причём функция f имеет ноль в точке k , что соответствует условию, необходимому для генерации одиночных фоковских состояний на основе НКП [3].

Заключение

На основании приведенных выше исследований можно сделать вывод, что создание чистых НКП в системах с мгновенной обратной связью возможно, однако получаемый тип НКП не приводит к какому-либо стационарному невакуумному состоянию. Тем не менее, данный тип НКП может применяться для замедления декогеренции некоторых ценных состояний.

Полученные в третьей части работы результаты позволяют сделать вывод о перспективности применения трехволоконных нелинейных оптических систем для создания НКП и генерации неклассических оптических состояний, тем самым сокращая существующий разрыв между теоретическими подходами к конструированию квантовых состояний на основе диссипации и современными экспериментальными возможностями.

Литература

1. A. Mikhalychev, D. Mogilevtsev, S. Kilin / Nonlinear coherent loss for generating non-classical states // J. of Phys. A: Math. Theor. - 2011. – Vol. 44. – P. 325307.
2. D.B. Horoshko, S.Ya. Kilin / Direct detection feedback for preserving quantum coherence in an open cavity // Phys. Rev. Lett. – 1997. – Vol. 78. – P. 840.
3. A. Mikhalychev, D. Mogilevtsev, V. S. Shchesnovich, A. M. Ishkhanyan, S. Kilin / Overcoming Linear Dissipation by Designed Nonlinear Loss // Nonlinear Phenomena in Complex Systems. – 2013. – Vol. 16, № 2. – P. 162 – 179.
4. D. Mogilevtsev, A. Mikhalychev, V. S. Shchesnovich, N. Korolkova / Nonlinear dissipation can combat linear loss // Phys. Rev. A. – 2013. – Vol. 87. – P. 063847.
5. V. S. Shchesnovich, D. S. Mogilevtsev / Generators of nonclassical states by a combination of linear coupling of boson modes, Kerr nonlinearity, and strong linear losses // Phys. Rev. A. – 2011. – Vol. 84. – P. 013805.

Realization of nonlinear coherent loss in systems with feedback or correlated losses

I. L. Karuseichyk^{a, b}, A. B. Mikhalychev^a

^a Institute of Physics NASB, 220072 Minsk, Belarus

^b Belarusian State University, 2200301, Minsk, Belarus

E-mail: ilkarusei@gmail.com

This paper analyzes methods of implementation of coherent nonlinear loss that are used to generate non-classical optical states, having important implications for quantum cryptography and quantum computing. Two types of systems are considered: systems with feedback and correlated optical fibers with strong linear losses. It is shown that the system of three nonlinear optical fibers with correlated linear loss is suitable for practical implementation of the model of nonlinear coherent loss.

Keywords: quantum optics, creation of nonclassical states, nonlinear coherent loss, feedback systems, optical fibers with correlated losses

Двухфотонное рождение лептонных пар в адронных столкновениях в полуупругом и неупругом случае

А. Ю. Манько

Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь
E-mail: andrej.j.manko@gmail.com

В работе представлены результаты моделирования полных и дифференциальных сечений для двухфотонного рождения лептонов на адронных коллайдерах в полуупругом и неупругом случаях.

Ключевые слова: двухфотонное рождение лептонных пар, полные и дифференциальные сечения, приближение Вайцзеккера-Вильямса, партонные распределения кварков.

Введение

В данной статье исследуются процессы[1-4]:

$$p(\bar{p}) + p- > e^- e^+ + p(\bar{p}) + X \quad (1)$$

$$p(\bar{p}) + p- > e^- e^+ + X \quad (2)$$

Эти процессы будут использоваться для калибровки светимости ускорителя ЛНС, поиска эффектов "новой физики" в частности, поиска суперсимметричных тяжелых лептонов и поиска бозона Хиггса малой массы. Эти процессы в полуупругих и неупругих адронных столкновениях можно измерить с высокой точностью на современных ускорителях[5-7]. Поэтому имеет смысл рассмотреть возможности действующих компьютерных программ для предсказания величин соответствующих сечений и распределений. Упругий случай изучен авторами в работе[8].

1. Диаграммы и амплитуды процессов

1.1 Диаграммы процессов

Нами изучен процесс рождения лептонной пары в адронных столкновениях в приближении Вайцзеккера-Вильямса (приближении эквивалентных фотонов)[9-11]. В сечение будут давать вклад упругий, полуупругий и неупругий каналы, но в этой статье изучен только полуупругий и неупругий канал, т.е. канал реакции, когда сталкиваются фотоны, испущенные протонами (антипротонами) без их разрушения. Эти реакции можно качественно представить выражением следующего вида:

$$p1(P_1)p2(P_2) \rightarrow l1(k_1)l2(k_2) + X(P'_1) + Y(P'_2), \quad (2)$$

где $p1(P_1)$ -протон в начальном состоянии, $p2(P_2)$ -протон (антипротон) в начальном состоянии, $X(P'_1)$ -протон или адрон в конечном состоянии и $Y(P'_2)$ -протон (антипротон) или адрон в конечном состоянии, $l1(k_1)$ -лептон и $l2(k_2)$ -антилептон. Диаграммы Фейнмана этих процессов представлены на Рис 1:

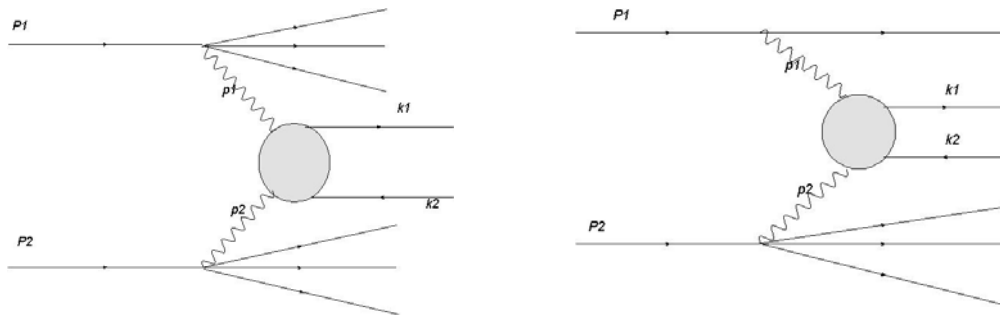


Рис. 1. Диаграммы Фейнмана исследуемого процесса в адронных столкновениях слева — неупругий случай, справа — полуупругий случай.

1.2 Амплитуды процессов

Амплитуды подпроцессов:

$$\gamma\gamma \rightarrow e^+e^- \quad (3)$$

$$\gamma\gamma \rightarrow \mu^+\mu^- \quad (4)$$

для процесса (1) даются следующими формулами:

Амплитуда №1:

$$A_1 = e_\mu^A e_\nu^B u(k_1, m) \epsilon \gamma^\mu \left(\frac{(\not{p}_1 - \not{k}_1) + m}{(p_1 - k_1)^2 - m^2} \right) \epsilon \gamma^\nu \bar{v}(-k_2, m) \quad (5)$$

Амплитуда №2:

$$A_2 = e_\mu^A e_\nu^B u(k_1, m) \epsilon \gamma^\mu \left(\frac{(\not{p}_1 - \not{k}_1) + m}{(p_1 - k_1)^2 - m^2} \right) \epsilon \gamma^\nu \bar{v}(-k_2, m), \quad (6)$$

1.3 Матричный элемент

Матричный элемент подпроцессов (3) и (4) определяется по известной формуле:

$$M = A_1 | A_2 \quad (7)$$

А квадрат модуля матричного элемента определяется по следующей формуле:

$$|M|^2 = \frac{1}{4} M M^* \quad (8)$$

2. Диаграммы и амплитуды процессов

2.1 Плотности распределения γ – квантов

Для построения полного сечения и дифференциальных сечений в данной работе использовалось приближение Вайцеккера-Вильямса (приближении эквивалентных фотонов). На основе этого приближения используется в данной работе плотность распределения γ – квантов для кварков в протоне, которое имеет вид:

$$f_{\gamma/q} = \frac{e_q^2}{8\pi^2} \frac{(1+(1-x)^2)}{x} \log \frac{t_{\max}}{t_{\min}}, \quad (9)$$

где e_q -- заряд кварка, $t_{\min} = 1\text{GeV}^2$ и $t_{\max} = s$, а также использовались партонные распределения MSTW2008LO.

2.2 Ограничения

В данной работе для построения полных и дифференциальных сечений для ускорительных комплексов Tevatron и LHC на полные и дифференциальные сечения накладываются ограничения, представленные в таблице №1:

Таблица 1 Ограничения для ускорителей Tevatron и LHC

Ускоритель	$\sqrt{s_{\text{Точка}}}$ GeV	$ \eta_{\text{Точка}} $	$\frac{\sqrt{s}}{2}$ GeV	$\sqrt{s_{\text{Точка}}}$ GeV
Tevatron($p\bar{p} \rightarrow p\bar{p}e^+e^-$)	5	2	--	--
LHC($p\bar{p} \rightarrow p\bar{p}e^+e^-$)	5	2.5	11.5	--
LHC($p\bar{p} \rightarrow p\bar{p}\mu^+\mu^-$)	--	2.5	11.5	4

2.2 Полные сечения

Полные сечения для ускорительных комплексов Tevatron и LHC моделировались методом монте карло[15,16] на монте карло генераторе HEPComp написанным на языке программирования C++. Результаты моделирования полного сечения с учетом ограничений для ускорительных комплексов Tevatron и LHC представлены в таблице №2—для полуупругого случая таблице №3—неупругого случая:

Таблица 2 Полные сечения для Tevatron и LHC: полуупругий случай

Ускоритель	\sqrt{s} TeV	$\sigma (p\bar{p} \rightarrow p\bar{p}e^+e^-)$ pb	$\sigma (p\bar{p} \rightarrow p\bar{p}\mu^+\mu^-)$ pb	$\sigma_{exp}(p\bar{p} \rightarrow p\bar{p}e^+e^-)$ pb
Tevatron	1.96	0.1544	--	--
LHC	7.0	0.3529	0.3529	--
LHC	8.0	0.3779	0.3621	--
LHC	14.0	0.4928	0.4756	--

Таблица 3 Полные сечения для Tevatron и LHC: неупругий случай

Ускоритель	\sqrt{s} TeV	$\sigma (p\bar{p} \rightarrow p\bar{p}e^+e^-)$ pb	$\sigma (p\bar{p} \rightarrow p\bar{p}\mu^+\mu^-)$ pb	$\sigma_{exp}(p\bar{p} \rightarrow p\bar{p}e^+e^-)$ pb
Tevatron	1.96	0.002771	--	--
LHC	7.0	0.006714	0.006714	--
LHC	8.0	0.007209	0.006966	--
LHC	14.0	0.009314	0.008963	--

2.3 Дифференциальные сечения

Дифференциальные сечения моделировались методом монте карло[14,15] на монте карло генераторе HERComp. Результаты моделирования дифференциального сечения в зависимости от инвариантной массы лептонной пары и поперечного импульса лептона для Tevatron и для электрон – позитронной пары поперечного импульса электрона представлены на рисунке №2., где 1—полуупругий случай, 2—неупругий случай. Результаты моделирования дифференциального сечения в зависимости от инвариантной массы лептонной пары и поперечного импульса лептона для LHC для электрон – позитронной и мюон-антимюонной пары представлены на рисунке №3. Результаты моделирования дифференциального сечения в зависимости от поперечного импульса электрона и мюона для LHC представлены на рисунке №4. Для LHC: 1—полуупругий случай при 7.0 TeV, 2—полуупругий случай при 8.0 TeV, 3—полуупругий случай при 14.0 TeV, 4—неупругий случай при 7.0 TeV, 5—неупругий случай при 8.0 TeV, 6—неупругий случай при 14.0 TeV.

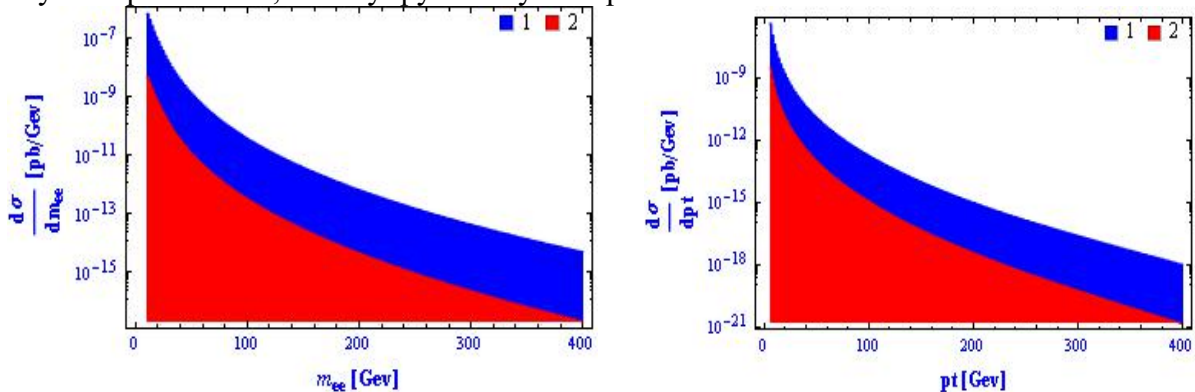


Рис. 2. Дифференциальное сечение в зависимости от инвариантной массы электрон - позитронной пары (слева) и поперечного импульса электрона (справа) для Tevatron

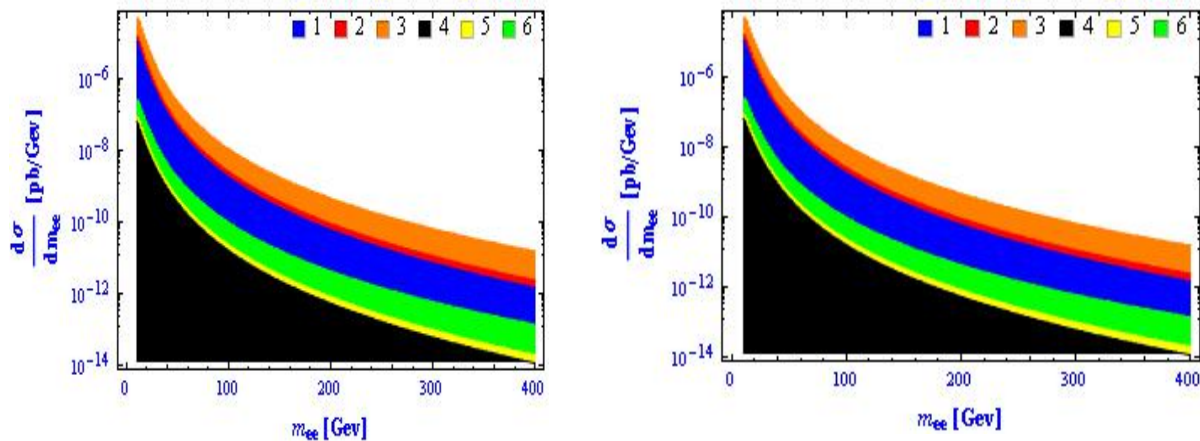


Рис. 3. Дифференциальное сечение в зависимости от инвариантной массы электрон - позитронной пары (слева) и мюон-антимюонной пары (справа) для LHC

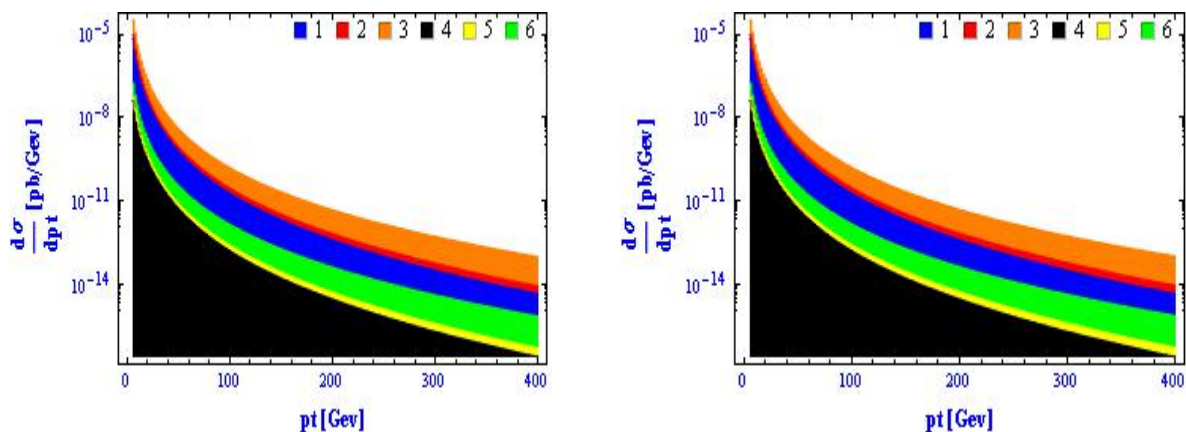


Рис. 4. Дифференциальное сечение в зависимости от поперечного импульса электрона (слева) и поперечного импульса мюона (справа) для LHC

3. Заключение

В данной работе изучен процесс двухфотонного рождения лептонных пар в адронных столкновениях на ускорителях Tevatron и LHC в полуупругом и неупругом случае в приближении Вайцеккера – Вильямса (приближение эквивалентных фотонов). Найдены полные и дифференциальные сечения исследуемого процесса для ускорителей Tevatron и LHC для детектора ATLAS. Обнаружено, что полные сечения для полуупругого случая больше, чем полные сечения неупругого случая. Дифференциальные сечения, зависящие, от инвариантной массы лептонной пары монотонно убывают с ростом инвариантной массы. Дифференциальные сечения зависящие, от поперечного импульса лептона монотонно убывают с ростом поперечного импульса. Дифференциальные сечения зависящие, от псевдобыстроты лептона имеют пики вблизи границ псевдобыстроты. В соответствии с ожиданием полные сечения растут с ростом полной энергии сталкивающихся протонов.

Литература

1. В.М. Буднев. Рождение мюонных пар во взаимодействиях адронов больших энергий /В.М. Буднев [и др.]// Письма в ЖЭТФ.-1970.-том 12.-С.249-351.

2. В.М. Буднев. Двухфотонное рождение частиц и приближение эквивалентных фотонов /В.М. Буднев [и др.] //ЭЧАЯ.-1973.-том 4, №1.-С.239-283.
3. Балакин, В.Е. Возможность эксперимента по рождению адронов двумя фотонами от порога до предельно больших энергий /В.Е. Балакин, В.М. Буднев, И.Ф. Гинзбург //Письма в ЖЭТФ.-1970.-том 11.-С.559-562.
4. Christian Pisano. Dissertation: The Polarized and unpolarized photon content of the nucleon//Hep-ph:0512306.
5. Aaltonen, T. Observation Exclusive Charmonium Production and $p\bar{p} \rightarrow \psi^+ \psi^- p\bar{p}$ Collisions at $\sqrt{s} = 1.96$ TeV Hep-ex:0902.1271v1.
6. Abulencia, A. Observation Exclusive Electron-Positron Production in Hadron-Hadron Collisions Hep-ex:0611040v2.
7. Exclusive $\gamma\gamma \rightarrow \mu^+ \mu^-$ production in proton-proton collisions at $\sqrt{s} = 7.0$ TeV Hep-ex:1111.5536v1.
8. Манько А. Ю. // Весці НАН Беларусі Сер. фіз.-мат. навук 2014 №1 108-112.
9. Weizsäcker, C.F. Radiation emitted in collisions of very fast electrons/C.F. Weizsäcker//Z.Phys.-1934.-Vol.88.-P.612-625.
10. Williams, E.J. Nature of the high-energy particles of penetrating radiation and status of ionization and radiation formulae /E.J. Williams//Phys.Rev.-1934.-Vol.45.-P.729-730.
11. Budnev V.M. The two-photon particle production mechanism physical problem. Applications. Equivalent photon approximation/V.M. Budnev, I.F. Ginsburg, G. V. Meledin and V. G. Serbo//Phys.Rep.-1975.-C15.-P.181-282.
12. Биленький, С.М. Введение в диаграммы Фейнмана и физику электрослабого взаимодействия /С.М. Биленький. - М.:Энергоатомиздат, 1990.-327.
13. Хелзен Ф. Кварки и лептоны: Введение в физику частиц/Ф. Хелзен, А. Мартин - М.:Мир, 1987.-456.
14. Боголюбов Н.Н. Введение в теорию квантованных полей./Н.Н. Боголюбов, Д.В. Ширков - М.: Наука, 1973.-416.
15. Буклинг К., Кинематика элементарных частиц./Е. Буклинг, К. Каянти - М.: Мир.-1975.-343.
16. Introduction to Monte Carlo methods/Stefan Weinzierl//Hep-ph:0006229v1.

Two-photon production of lepton pairs at hadron colliders: semielastic and inelastic case

A. Y. Manko

*Institute of Physics NASB, 220072 Minsk, Belarus
Email: andrej.j.manko@gmail.com*

The results of simulation of total and differential cross sections of two-photon production of lepton pairs in semielastic and inelastic cases are presented in this paper.

Keywords: two-photon production of lepton pairs, total and differential cross sections, Weizsäcker-Williams approximation, parton distribution of quarks.

Создание неклассических оптических состояний в системах с нелинейными когерентными потерями и периодическим возбуждением

А. А. Сакович^{a, b}, А. Б. Михалычев^a

^a Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

^b Белорусский государственный университет, 220030 Минск, Беларусь

E-mail: tora.ak@gmail.com

В работе рассмотрен способ создания неклассических состояний, состоящий в периодическом возбуждении системы, подверженной нелинейным когерентным потерям, а также линейной диссипации. Проведена оптимизация режима периодического возбуждения и сравнение полученного результата со стационарным состоянием аналогичной системы, подверженной постоянному тепловому возбуждению. Показано преимущество периодического режима возбуждения по сравнению с постоянным.

Ключевые слова: неклассические состояния, нелинейные когерентные потери, фоковские состояния.

Введение

На сегодняшний день такая развивающаяся междисциплинарная область знания, квантовая информатика, продемонстрировала особую роль неклассических состояний при решении задач обработки информации. В этой связи встает вопрос об устойчивом и контролируемом создании таких состояний. Одним из путей создания неклассических состояний является использование нелинейных когерентных потерь (НКП). В работе [1] показано, что в системах с нелинейными когерентными потерями возможно создание таких существенно неклассических состояний, как, например, фоковские, с произвольно высокой точностью. Однако практическая реализация нелинейных когерентных потерь сопряжена с определенными сложностями. Одна из них - появление линейных потерь вместе с нелинейными.

В работе [2] был рассмотрен случай систем, подверженным как НКП, так и линейным потерям и тепловому возбуждению. Было показано, что, в случае наличия, кроме НКП, линейных потерь, единственным стационарным состоянием системы является вакуумное. В случае же тепловой накачки в таких системах сохраняется возможность создания неклассических состояний определенного вида (состояний с субпуассоновской статистикой фотонов). В настоящей работе исследуется способ борьбы с влиянием линейных потерь, состоящий в периодическом тепловом возбуждении исследуемой системы (моды поля), подверженной наряду с НКП линейным потерям.

1. Эволюция системы с НКП, линейными потерями и тепловым возбуждением

Эволюция матрицы плотности моды поля, подверженной только НКП, описывается следующим уравнением:

$$\frac{d\rho}{dt} = \gamma L(A)\rho, \quad (1)$$

где ρ - матрица плотности моды, γ - числовой коэффициент, $L(x)$ - супероператор Линдблада $L(x)\rho = 2x\rho x^+ - x^+x\rho - \rho x^+x$, $A = af(a^+a)$ - деформированный оператор уничтожения, a и a^+ - операторы уничтожения и рождения соответственно, $f(n)$ - некоторая скалярная функция, свойства которой определяют свойства НКП.

При наличии линейных потерь или теплового возбуждения в правую часть уравнения (1) добавляются дополнительные слагаемые, и уравнение (1) преобразуется в

$$\frac{d\rho}{dt} = \gamma L(A)\rho + \Gamma L(a)\rho \quad (3)$$

для линейных потерь и в

$$\frac{d\rho}{dt} = \gamma L(A)\rho + \Gamma(\bar{n} + 1)L(a)\rho + \Gamma\bar{n}L(a^+)\rho \quad (4)$$

для тепловой накачки (Γ - числовой коэффициент, \bar{n} - среднее число фотонов накачки).

Всюду в качестве начального состояния выбирается когерентное состояние моды поля, так как любое классическое состояние можно разложить в интеграл по когерентным состояниям с неотрицательной весовой функцией, а потому качественные результаты исследования для когерентных состояний остаются в силе и для произвольных классических состояний.

Одним из возможных вариантов функции $f(n)$, приводящей к неклассическим состояниям, который можно реализовать на практике (см. например [3]), является функция $f(n) = n - m$, которая и рассматривается всюду в дальнейшем.

Основные результаты исследования стационарного состояния моды поля (полученные в работах [1,2]) при такой управляющей функции $f(n)$ представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Стационарное состояние моды поля, подверженной НКП, линейным потерям и тепловой накачке.

Тип потерь	Чистые НКП (уравнение (1))	НКП + линейные потери (уравнение (4))	НКП + тепловая накачка (уравнение (5))
Начальное состояние	Когерентное состояние $ \alpha\rangle\langle\alpha $.		
Управляющая функция $f(n)$	$f(n) = n - m$		
Стационарное состояние	Близкое к фоковскому: $\rho \approx m\rangle\langle m $.	Вакуумное: $\rho = 0\rangle\langle 0 $	Смесь фоковских состояний: $\rho = \sum_n \rho_m n\rangle\langle n $ $\rho_m = \rho_{n-1} \times$ $\times \frac{\bar{n}}{\bar{n} + 1 + (\gamma/\Gamma)f(n)^2}$

Отсюда можно сделать следующие выводы:

- Чистые НКП являются хорошим источником сильно неклассических (фоковских) состояний.
- Наличие линейных потерь не дает возможности устойчивого создания неклассических состояний в системах с НКП.
- Наличие тепловой накачки, в отличие от чистых линейных потерь, обеспечивает возможность создания устойчивых неклассических состояний.
- При этом в случае присутствия тепловой накачки характер неклассичности существенно изменяется: вместо чистого фоковского состояния получается смесь таких состояний, что уменьшает неклассичность.

2. Исследуемая система, особенности ее эволюции и контроль неклассичности

В настоящей работе исследуется система, подверженная вместе с НКП одновременно как линейным (неконтролируемым) потерям, так и управляемому, периодиче-

скому тепловому возбуждению. Управляющее уравнение для эволюции такой системы имеет вид:

$$\frac{d\rho}{dt} = \gamma L(A)\rho + \Gamma_0 L(a)\rho + \eta(t)\{\Gamma(\bar{n} + 1)L(a)\rho + \Gamma\bar{n}L(a^+)\rho\}, \quad (5)$$

где первое слагаемое отвечает за НКП, второе – за неконтролируемые линейные потери, оставшиеся слагаемые – за периодическое возбуждение. Функция $\eta(t)$ задает режим включения накачки:

$$\eta(t) = \begin{cases} 0, & 0 \leq t \leq \alpha\tau \\ 1, & \alpha\tau \leq t \leq \tau \end{cases},$$

где τ - период эволюции, α - доля периода, в течение которого накачка отключена.

Как и в случае постоянного теплового возбуждения, стационарное состояние системы, эволюционирующей согласно (5), – диагональное. Ясно, что в случае управляющей функции $f(n) = n - m$, при постоянной тепловой накачке получается уже неклассическое состояние, но не столь неклассическое как фоковское. Принимая также во внимание, что чистые НКП приводят систему именно в фоковское состояние, представляется логичным поставить задачу получения фоковского стационарного состояния (очевидно, что количество фотонов в стационарном состоянии должно быть именно m).

Для данной постановки задачи неклассичность конечного состояния можно оценивать на основе усредненной по периоду точности создания фоковского состояния:

$$F_m = \frac{1}{\tau} \int_{N\tau}^{(N+1)\tau} \langle m | \rho(t) | m \rangle dt = \frac{1}{\tau} \int_{N\tau}^{(N+1)\tau} \rho_{mm}(t) dt \quad (6)$$

и условной точности создания такого состояния (также усредненной по периоду):

$$CF_m = \frac{1}{\tau} \int_{N\tau}^{(N+1)\tau} \frac{\langle m | \rho(t) | m \rangle}{1 - \langle 0 | \rho(t) | 0 \rangle} dt = \frac{1}{\tau} \int_{N\tau}^{(N+1)\tau} \frac{\rho_{mm}(t)}{1 - \rho_{00}(t)} dt, \quad (7)$$

т.е. вероятностью при измерении числа фотонов в моде поля получить состояние с m фотонами, если обнаружено состояние, отличное от вакуумного.

Контролируемыми параметрами эволюции такой системы являются:

- τ - период эволюции,
- α - доля периода, в течение которого накачка отключена,
- \bar{n} - среднее число фотонов накачки,
- m - число фотонов в стационарном состоянии,
- γ/Γ - степень интенсивности накачки по сравнению с НКП.

Подразумевается, что Γ_0 - неконтролируемый параметр. В настоящей работе поставлена цель, в первую очередь, рассмотреть параметры эволюции, которые отвечают за режим подключения-отключения накачки, поэтому полагается, что $\Gamma = \Gamma_0 = \gamma = 1$ (равенство размерных коэффициентов безразмерной единице означает переход к безразмерному времени $t' = \gamma t$).

Как и в случае чистых НКП (см. [1-2]), диагонали матрицы плотности при такой динамике эволюционируют независимо, причем если неглавные диагонали затухают, то характер эволюции главной диагонали - конвективный. Об этом свидетельствует, во-первых, сохранение суммы элементов (следа):

$$\sum_{n=0}^{\infty} \rho_{nn} = Tr\rho = 1 = const;$$

во-вторых, эволюция суммы элементов с номерами от N_1 до N_2 зависит только от значений элементов N_1, N_2 и соседних с ними:

$$\frac{d}{dt} \sum_{n=N_1}^{N_2} \rho_{nn} = (r_{N_1-1} \rho_{N_1-1, N_1-1} - p_{N_1} \rho_{N_1, N_1}) + (-r_{N_2} \rho_{N_2, N_2} + p_{N_2+1} \rho_{N_2+1, N_2+1}).$$

Включение или отключение тепловой накачки влияет только на явный вид коэффициентов в уравнении.

Для наглядного примера эволюции главной диагонали матрицы плотности приведены диаграммы на рис. 1 (а-в).

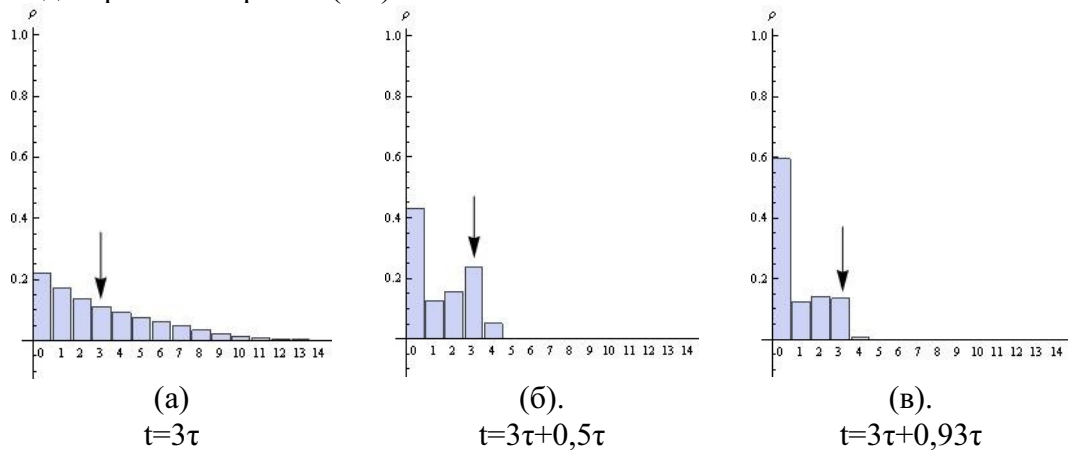


Рис. 1. Эволюция элементов главной диагонали при $m=3$, $\alpha=0,95$, $\tau=0,3$, $\bar{n} = 100$.

Таким образом, эволюция главной диагонали представляет собой:

- после включения тепловой накачки – быстрый сброс в состояние, близкое к тепловому;
- после отключения накачки – дрейф элементов главной диагонали матрицы плотности к нулевому элементу.
- При этом элементы главной диагонали, расположенные за m -ым (на нем обращается в ноль функция $f(n)$), быстро затухают – «дрейфуют» в сторону нулевого элемента.
- В ходе эволюции превалируют нулевой элемент главной диагонали и m -ый, «аккумулирующие» на себе «поток» элементов диагонали.

Именно из-за превалирования двух элементов, наряду с точностью генерации состояния, в качестве альтернативной оценки неклассичности выбирается условная точность.

Можно показать, что в отсутствии тепловой накачки дрейф элементов матрицы плотности идет только от больших номеров к меньшим. Поэтому предполагается, что наиболее высокое значение точности генерации требуемого конечного состояния можно получить при выборе значения $m = 1$. Остальные три параметра эволюции (α , τ , \bar{n}) оптимизируются численно.

3. Анализ стационарного состояния

В зависимости от трех оптимизируемых параметров точность и условная точность ведут себя по-разному: точность имеет экстремум как функция α и τ и монотонно растет с ростом \bar{n} , условная точность же монотонно растет с ростом α и τ и монотонно падает с ростом \bar{n} . Так как по постановке задачи желаемое состояние – как можно более близкое к фоковскому, в качестве оптимальных параметров приняты параметры максимума точности (α , τ) и наибольшее значение среднего числа фотонов накачки из рассматриваемых значений: $\bar{n} = 100$. Оптимальные параметры имеют значения $\alpha = 0,95$, $\tau = 0,51$. Также для более полного сравнения была проведена оптимизация стационарного состояния, соответствующего уравнению (5) с дополнительным услови-

ем $\eta(t) \equiv 1$, т.е. с постоянно включенной накачкой (оптимизация проводилась по параметру \bar{n} из условия максимизации точности; условная точность монотонно убывает).

Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Сравнение стационарных состояний системы при периодическом и постоянном режиме тепловой накачки.

Периодическое возбуждение	Постоянный контакт с тепловым резервуаром (то же значение \bar{n})	Постоянный контакт с тепловым резервуаром (оптимальное значение \bar{n})
$\bar{n} = 100$	$\bar{n} = 100$	$\bar{n} = 3$
Точность (средняя)	Точность	Точность
0,40	0,14	0,30
Условная точность (средняя)	Условная точность	Условная точность
0,69	0,17	0,59

Заключение

Периодическое возбуждение позволяет приблизить стационарное состояние моды поля к состоянию, получаемому в идеальных системах с НКП, - состоянию с определенным числом фотонов, в отличие от постоянного режима возбуждения, который, несмотря на сохранение неклассичности, существенно меняет конечное состояние. Наилучших результатов можно добиться для однофотонного требуемого конечного состояния.

Среднее число фотонов накачки, необходимое для большей близости стационарного состояния эволюции к фоксовскому, существенно различно для случаев периодического и постоянного режима. Если в случае постоянного режима это число очень мало, то в случае периодической накачки необходимое среднее число фотонов накачки должно быть большим (не меньше 100).

Литература

- [1]. A. Mikhalychev, D. Mogilevtsev, S. Kilin / Nonlinear coherent loss for generating nonclassical states // J. of Phys. A: Math. Theor. – 2011. – Vol. 44. – P. 325307.
- [2]. A. Mikhalychev, D. Mogilevtsev, V. S. Shchesnovich, A. M. Ishkhanyan, S. Kilin / Overcoming Linear Dissipation by Designed Nonlinear Loss // Nonlinear Phenomena in Complex Systems. – 2013. – Vol. 16, № 2. – P. 162 – 179.
- [3]. D. Mogilevtsev and V. S. Shchesnovich / Single-photon generation by correlated loss in a three-core optical fiber // Optt. Lett. – 2010. – Vol. 35. – P. 3375.

Nonclassical optical states generation in systems with nonlinear coherent loss and periodic excitation

A. A. Sakovich^{a, b}, A. B. Mikhalychev^a

^a Institute of Physics NASB, 220072 Minsk, Belarus

^b Belarusian State University, 220030, Minsk, Belarus

E-mail: tora.ak@gmail.com

We consider nonclassical states generation by means of periodic excitation of a system under nonlinear coherent loss and linear dissipation. We optimize the regimes of excitation and compare the results with the stationary state of a similar system but with permanent thermal excitation. The advantage of periodic mode is shown.

Keywords: nonlinear coherent loss, nonclassical states, Fock states.

**СЕКЦИЯ:
ОПТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ,
МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ**

Оптический метод и аппаратура для дезинтоксикации отравляющего действия угарного газа

М. М. Асимов ^a, Р. М. Асимов ^b, В. Ю. Плавский ^a, Д. Б. Владимиров ^a, А. Н. Рубинов ^a

^a *Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь*

^b *Белорусский Парк высоких технологий, Минск, Беларусь*

E-mail: vladzimirov@rambler.ru

Предложен оптический метод устранения отравляющего действия оксида углерода (угарного газа). Разработанный метод основан на явлении лазерно-индуцированной фотодиссоциации карбоксигемоглобина в кровеносных сосудах и капиллярах.

Установлены критерии эффективности лазерно-индуцированной фотодиссоциации карбоксигемоглобина в крови при непосредственном облучении легочных альвеол, через кожный покров и внутривенно.

Ключевые слова: фотодиссоциация, угарный газ, кислород, карбоксигемоглобин, экстракорпоральное облучение крови.

Введение

Проблема эффективного устранения отравляющего действия монооксида углерода СО (угарного газа) является актуальной и социально значимой задачей. Токсичность монооксида углерода для организма человека связана с формированием прочного комплекса, при соединении с гемоглобином крови (Hb), который носит название карбоксигемоглобин (HbCO). Стабильность комплекса HbCO в сотни раз превышает стабильность комплекса Hb с кислородом (O₂) - оксигемоглобина (HbO₂) [1]. Рост концентрации HbCO в крови приводит к снижению транспорта O₂ гемоглобином к жизненно важным органам и тканям.

В медицинской практике к легкой и средней степени тяжести отравления относятся случаи, когда СО связывает от 10% до 30% Hb крови; к тяжелой степени отравления относят случаи, когда угарный газ связывает от 30% до 60% Hb крови, что представляет угрозу для жизни человека.

Одним из методов устранения отравляющего действия угарного газа считается гипервентиляции легких 100% кислородом через кислородную маску или в условиях искусственной вентиляции легких через интубационную трубку. Скорость расщепления СО от Hb крайне низка, и при концентрации HbCO в крови ~20% период его полураспада составляет не менее восьми часов. Метод принудительной вентиляции легких чистым кислородом позволяет несколько уменьшить это время, но при концентрациях HbCO в крови свыше 60% угарный газ является основной причиной гипоксии у погибших вследствие пожаров.

Более эффективным способом считается метод гипербарической оксигенации биотканей. Вместе с тем, целесообразность использования гипербарической оксигенации (ГБО) при отравлениях угарным газом остается не до конца выясненной. Метод ГБО имеет ограничения к широкому применению, прежде всего побочным эффектом, связанным с кислородной интоксикацией. Кроме того, он является громоздким и сложным в техническом обслуживании.

Следовательно, поиск путей эффективного устранения отравляющего действия угарного газа представляет актуальную задачу. Вследствие того, что возможности современной медицины весьма ограничены, потери от последствий отравлений угарным газом остаются значительными.

Несмотря на то, что связь в комплексе CO с Hb значительно более сильная чем в комплексе O₂ с Hb, эффективность фотодиссоциации HbCO почти на порядок выше, чем эффективность фотодиссоциации HbO₂ в видимом спектральном диапазоне - 98% и 10% соответственно [2]. Большое различие в квантовых выходах фотодиссоциации открывает возможность с высокой селективностью разрушать комплекс HbCO в крови. В то время как эффективность известных методов остается крайне низкой, принудительное разрушение HbCO путем фотодиссоциации, при одновременном насыщении молекулярным кислородом плазмы крови, позволит существенно ускорить вывод CO из организма.

В данной работе представлены экспериментальные результаты и устройство экстракорпорального облучения крови светодиодами источниками для дезинтоксикации отравляющего действия угарного газа.

1. Экспериментальные исследования

Проведено исследование эффективности фотодиссоциации карбокси-гемоглобина HbCO *in vitro* в зависимости от воздействия лазерным излучением с различной длиной волны. Воздействие лазерным излучением производилось в полосу поглощения HbCO.

На рисунке 1 приведены нормированные к единице спектры Q - полосы поглощения HbO₂, HbCO и Hb крови.

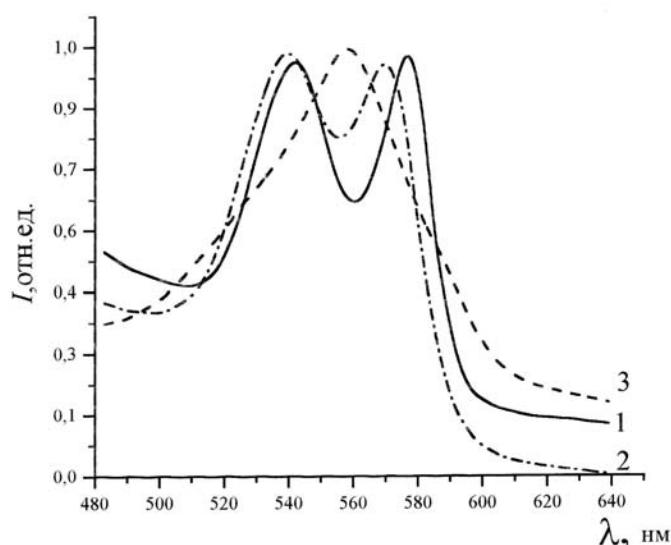


Рис. 1. Спектры Q - полосы поглощения: HbO₂ – 1, HbCO – 2 и Hb крови – 3

Как видно, форма полос поглощения HbO₂ и HbCO в рассматриваемом спектральном диапазоне очень похожи и имеют два ярко выраженных максимума, на $\lambda = 545$ нм и 580 нм и $\lambda = 540$ нм и 570 нм, соответственно. В приведенных спектрах характерно то, что полоса поглощения HbCO стремится к нулю на длине волны $\lambda = 640$ нм. Это обстоятельство учитывалось при разработке оптического метода фотодезинтоксикации отравляющего действия угарного газа.

В экспериментах *in vitro* была использована венозная кровь, стабилизированная антикоагулянтом (гепарин, ЭДТА). Измерение оптической плотности на выбранных длинах волн измерялись с помощью спектрофотометра СФ-16.

После определения оптической плотности образца, его насыщали 100% оксидом углерода (СО) для того, чтобы перевести весь содержащий гемоглобин в карбоксигемоглобин и снова измеряли оптическую плотность.

Кровь насыщали 100% СО в течение 10 минут, а затем воздействовали оптическим излучением на длине волны $\lambda = 514,5$ нм и мощностью порядка 5,5 мВт. Для удаления выделившегося в результате фотодиссоциации карбоксигемоглобина угарного газа, и предотвращения его повторного связывания с гемоглобином параллельно с лазерным облучением, проводили насыщение крови воздухом.

Результаты проведенного эксперимента показывают, что после воздействия лазерным излучением в течение 10 минут, концентрация карбоксигемоглобина снизилась на 15% по сравнению с исходной концентрацией, т.е. насыщенной 100% оксидом углерода СО.

Интересно отметить, что при воздействии в аналогичных условиях излучением на длине волны $\lambda = 632,8$ нм эффекта снижения концентрации карбоксигемоглобина не наблюдается. Этот экспериментальный результат полностью согласуется с данными численного моделирования [3] и расчета спектра действия, где предсказывалось, что воздействие красным светом не приводит к фотодеструкции НbСО.

Следует отметить также тот факт, что в отсутствии облучения, кровь со 100% насыщением СО, не обнаруживает никаких изменений концентрации НbСО за время равное времени воздействия оптическим излучением, что показывает прочность связи СО с гемоглобином.

Таким образом, как результаты численных расчетов, так и экспериментальные данные позволяют определить, какими длинами волн оптического излучения можно эффективно разрушать карбоксигемоглобин *in vivo* воздействуя на кровеносные сосуды через кожный покров, непосредственно на альвеолы в легких, или внутривенно.

При использовании в клинической практике, выбор того или иного пути нейтрализации отравляющего действия угарного газа следует основывать на степени интоксикации организма в целом. На практике рассматривается три степени тяжести отравления угарным газом.

Слабая интоксикация происходит при концентрации НbСО в крови не превышающем 10%. В этом случае, представляется целесообразным фотодиссоциацию НbСО крови проводить неинвазивным путем через кожный покров.

Средняя тяжесть отравления наблюдается, когда концентрация НbСО в крови не превышает 30%. В этом случае, наиболее эффективным путем является облучение НbСО в крови непосредственно в альвеолах легких человека.

При высоких концентрациях, когда НbСО в крови превышает 30%, то наиболее эффективными путями его дезактивации представляется внутривенное и экстракорпоральное облучение крови. Эти методы являются инвазивным, но хорошо отработаны в клинической практике при ультрафиолетовом облучении крови.

Ниже приведены характеристики устройства по оптической нейтрализации отравляющего действия угарного газа с помощью экстракорпорального облучения крови светодиодными источниками. Следует отметить, что при разработке устройства использовались патенты [4,5] на способ дезактивации карбоксигемоглобина крови, а также способ повышения локальной концентрации кислорода в биоткани.

2. Устройство для фототерапии отравляющего действия угарного газа

На основе результатов исследований, полученных как по численному моделированию взаимодействия лазерного излучения с HbCO крови, так и экспериментальных измерений *in vivo*, разработано устройство для фототерапии отравляющего действия угарного газа.

В основе работы аппарата лежит экстракорпоральное облучение крови оптическим излучением в диапазоне длин волн 530 - 560 нм с целью фотодеструкции карбоксигемоглобина крови. Светодиодные источники по длине волны и выходной мощности излучения подобраны в соответствии с максимумами полос поглощения HbCO крови (см. рисунок 1).

Внешний вид аппарата представлен на рисунке 2.



Рисунок 2 - Внешний вид аппарата для фототерапии отравляющего действия угарного газа

Аппарат представляет собой компактное устройство с тремя основными модулями: спиральная кассета с образцом крови для облучения; перистальтический насос для циркуляции крови и оптическая система, обеспечивающая двухстороннее облучение крови светодиодными источниками.

Алгоритм работы устройства предусматривает избирательное включение и отключение отдельных светодиодов, что позволяет варьировать различные параметры светового воздействия (такие, как длину волны подающего света или комбинации длин волн, оптическую мощность излучения и др.) для достижения необходимого терапевтического эффекта. Возможно также увеличение или уменьшение «дозы» облучения путем изменения скорости прокачки крови.

Аппарат по экстракорпоральному облучению крови светодиодами может найти широкое применение в современной медицине, и может быть полезен для МЧС при ликвидации последствий пожаров и техногенных катастроф.

Закключение

Предложен и рассмотрен оптический метод устранения отравляющего действия оксида углерода (угарного газа). Установлены критерии эффективности лазерно-индуцированной фотодиссоциации карбоксигемоглобина в крови при непосредственном облучении легочных альвеол, через кожный покров и внутривенно.

Показано, что при воздействии на карбоксигемоглобин излучением видимого диапазона на длине волны 514,5 нм наблюдается снижение его концентрации на 15% в течение 10 минут, что обеспечило научное основание в разработке высокоэффективного оптического метода устранения отравляющего действия монооксида углерода.

Разработано устройство для фототерапии отравляющего действия угарного газа.

Литература

1. Croker, P. Carbon monoxide poisoning: the clinical entity and its treatment / P. Croker // *Military Med.* – 1984. – Vol. 149. – P. 257–263.
2. Saffran, W.A. Photodissociation of ligands from heme and heme proteins. Effect of temperature and organic phosphate / W.A. Saffran, Q.H. Gibson // *J Biol. Chem.* – 1977. – Vol. 252, № 22. – P. 7955–7958.
3. Асимов, М.М. Лазерно-индуцированная фотодиссоциация карбоксигемоглобина: оптический метод устранения отравляющего действия монооксида углерода – угарного газа / М. М. Асимов, Р.М. Асимов, А.Н. Рубинов // *Оптика и спектр.* – 2010. – Т. 109, № 2. – С. 1320–1325.
4. Способ дезактивации карбоксигемоглобина крови: патент РФ № 2408400 / Асимов М.М., Асимов Р.М., Рубинов А.Н. – 2011.
5. Способ повышения локальной концентрации кислорода в биологической ткани: патент Евразии № 015215. 2011 / Асимов М.М., Асимов Р.М., Рубинов А.Н.

Optical technology of elimination the poisoning effect of carbon monoxide

M. M. Asimov ^a, R. M. Asimov ^b, V. Y. Plavsky ^a, D. B. Vladimirov ^a, A. N. Rubinov ^a

^a*National Institute of Semiconductors, 00-004 Warsaw, Poland*

^b*Institute of Physics NASB, 220072 Minsk, Belarus*

^b*Belarusian High-Tech Park, Minsk, Belarus*

E-mail: vladimirov@rambler.ru

Optical technology of elimination the poisoning effect of carbon monoxide (CO) is proposed. This technology is based on the phenomenon of laser-induced photodissociation of carboxyhemoglobin in the blood vessels and capillaries.

By numerical modeling of laser tissue interaction the carboxyhemoglobin and oxyhemoglobin action spectra in skin blood vessels are calculated. The criteria of effective ways of elimination the toxic action of carboxyhemoglobin under direct irradiation it on pulmonary alveoli, through the skin, intravenously and extracorporeal irradiation are considered.

Keywords: photodissociation, carbon monoxide, oxygen, carboxyhemoglobin, extracorporeal irradiation of blood.

Перспективы исследования атмосферных аэрозолей при помощи многоволновых бортовых радиометров

Я. А. Король^а, А. П. Чайковский^а, D. Tanré^б, О. Дубовик^б

^а *Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь*

^б *Лилльский университет наук и технологий, 59655 Вильнев д'Аск, Франция*

E-mail: yana.karol@ed.univ-lille1.fr

Рассказывается о возможностях и перспективах исследования атмосферных аэрозолей при помощи многоволнового бортового радиометра на примере инструмента PLASMA. Представлены вертикальные профили аэрозольной оптической толщи в сравнении с лидарными данными, а также пример восстановления распределения частиц аэрозоля по размерам на различных высотах из измерений АОТ в спектральном диапазоне 0.34 – 1.02 мкм.

Ключевые слова: атмосферный аэрозоль, бортовой радиометр, оптическая толщина, обратная задача.

Введение

В настоящее время предпринимаются значительные усилия в объединении данных различных инструментов в один алгоритм обработки для получения более полной картины аэрозольных процессов в атмосфере. Среди разнообразного инструментария для исследования атмосферных аэрозолей бортовой радиометр занимает промежуточное положение между наземными и спутниковыми инструментами. Будучи установленным на борт самолета радиометр осуществляет прямые измерения интенсивности солнечного излучения на различных высотах, таким образом снимая вертикальные профили аэрозольной оптической толщи (АОТ) на нескольких длинах волн.

С точки зрения алгоритма, использование радиометра достаточно просто, так как нет необходимости в выдвигении каких-либо предположений о свойствах и типе аэрозолей. При помощи бортового радиометра можно легко охватить различные регионы за несколько минут и использовать измерения для валидации вертикальных профилей ослабления, полученных при помощи наземных или спутниковых лидаров.

1. Измерения вертикальных профилей аэрозольной оптической толщи при помощи бортового радиометра PLASMA

Успешно реализованные проекты [1, 2] способствовали созданию в Лаборатории оптики атмосферы (Лилль, Франция) нового бортового многоволнового радиометра PLASMA (аббр. от фр. «Photomètre Léger Aéroporté pour la Surveillance des Masses d'Air») [3], отличительной особенностью которого являются компактность и легкость: суммарный вес оптической головки и электронных модулей составляет всего 7.5 кг. Конструкция инструмента позволяет быстро устанавливать его на различные транспортные средства, такие как небольшой самолет или автомобиль. Он может быть использован для охвата горизонтально неоднородных аэрозольных облаков за несколько минут для точного восстановления вертикальных профилей аэрозоля. Инструмент имеет 15 каналов в диапазоне 0.34 – 2.25 мкм. Слежение за солнцем осуществляется посредством четырехквadrантного детектора, а первичное наведение производится при помощи системы GPS. Точность измерений составляет от 0.005 при наземных до 0.01 при бортовых и автомобильных измерениях.

Информация о вертикальном распределении аэрозольных оптических свойств может быть использована для валидации алгоритмов обработки лидарных данных. На

Рис. 1 слева показаны вертикальные профили АОТ на семи длинах волн. Измерения проводились на севере Франции в направлении от Лилля к проливу Ла-Манш на высотах от 60 м (уровень земли) до 3100 м (максимальная высота полета используемого легкомоторного самолета). На центральном графике Рис. 1 показаны аэрозольные коэффициенты ослабления, вычисленные из измерений АОТ, справа – коэффициент ослабления на длине волны 0.553 мкм в сравнении с лидарным профилем на длине волны 0.532 мкм. Измерения PLASMA занимали около 20 мин, расстояние до лидара составляло от 10 км (в нижней точке) до 50 км (в верхней точке). Такой разностью во времени и пространстве обусловлены различия в профилях коэффициента ослабления. Тем не менее можно заключить, что измерения инструментов согласуются по меньшей мере качественно, кроме того, лидарный профиль ниже 400 м является лишь аппроксимацией, тогда как профиль PLASMA основан на прямых измерениях и поэтому может использоваться для уточнения алгоритмов обработки лидарных данных.

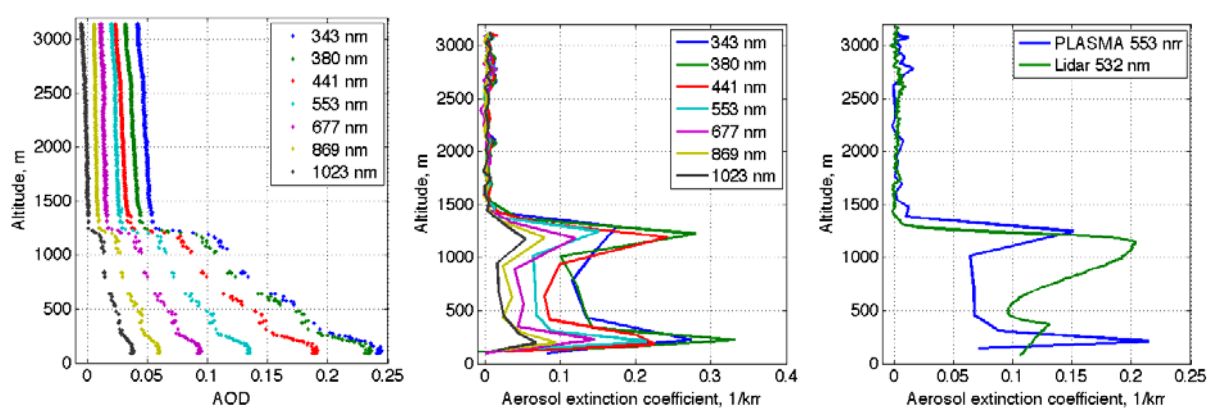


Рис. 1. Измерения PLASMA: АОТ (слева), аэрозольный коэффициент ослабления (в центре) и аэрозольный коэффициент ослабления в сравнении с лидаром (справа) в зависимости от высоты, полученные в регионе Лилля 28 сентября 2011 г.

2. Измерения горизонтальных профилей аэрозольной оптической толщи при установке радиометра PLASMA на автомобиль

Дополнительно к бортовым измерениям существует возможность установить PLASMA на крышу автомобиля с целью получения горизонтальных профилей АОТ. В гористой местности также можно получать вертикальные профили, используя автомобильные измерения на различных высотах. В июле 2011 г. в PLASMA принимал участие в кампании DRAGON (Distributed Regional Aerosol Gridded Observation Networks) в Вашингтоне, округ Колумбия, США [4]. Целью было получение горизонтальных профилей АОТ одновременно с измерениями мобильной лидарной системы между солнечными радиометрами, установленными в узлах сетки.

На Рис. 2 показаны АОТ, измеренные PLASMA и инструментами CIMEL на станциях AERONET DRAGON 20 июля 2011. Расстояние от начальной до конечной точки составляет порядка 100 км. Измерения инструментов хорошо согласуются, причем PLASMA наглядно иллюстрирует пространственную изменчивость аэрозоля в регионе.

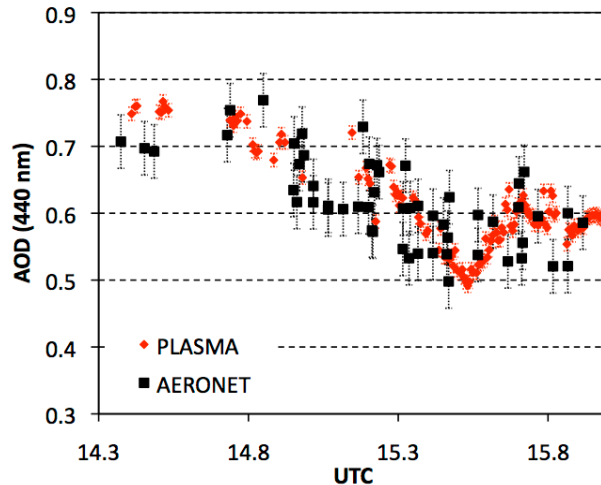


Рис. 2. Сравнение АОТ из измерений PLASMA и AERONET DRAGON 20 июля 2011 г. Расстояние между инструментами 2-10 км.

3. Восстановления микрофизических параметров атмосферных аэрозолей из бортовых радиометрических измерений

Кроме применения бортового радиометра в качестве референсного инструмента для лидара, было предложено использовать данные АОТ на большом числе длин волн для восстановления микрофизических параметров аэрозолей при помощи алгоритма обращения [5]. Для решения поставленной задачи алгоритм был модифицирован: в качестве входных параметров использовались только измерения АОТ, показатель преломления считался известным и фиксировался, а угловые измерения, отсутствующие в данном случае, исключались. Изучение чувствительности алгоритма обращения к входным параметрам показало, что восстановление распределения частиц по размерам только из измерений АОТ в диапазоне 0.34 – 2.25 мкм или 0.34 – 1.64 мкм возможно при условии, что действительная часть показателя преломления известна с точностью 0.05 (0.01 для морского аэрозоля), а мнимая часть известна в пределах $\pm 50\%$. Также было установлено, что при погрешности измерений до 0.01 все типы аэрозолей, за исключением морского аэрозоля с низкой оптической толщиной, восстанавливаются с достаточной точностью.

Из-за ошибок в калибровке ИК каналов для обращения использовалось только 7 длин волн в диапазоне 0.34 – 1.02 мкм. Было проведено большое количество наземных измерений при помощи PLASMA на различных станциях AERONET (Aerosol Robotic Network) [6], данные АОТ обращались и полученные распределения по размерам сравнивались с данными AERONET. Оказалось, что восстановление распределения частиц по размерам в диапазоне 0.34 – 1.02 мкм возможно при условии невысокой концентрации крупной фракции, к которой особенно чувствительны каналы 1.64 и 2.25 мкм.

На Рис. 3 представлен образец восстановления распределений частиц по размерам на различных высотах из бортовых измерений PLASMA. В качестве входных параметров показателя преломления брались известные данные сети AERONET на станции Лилль, при этом приходилось допускать, что его значение не изменяется в допустимых чувствительностью алгоритма пределах.

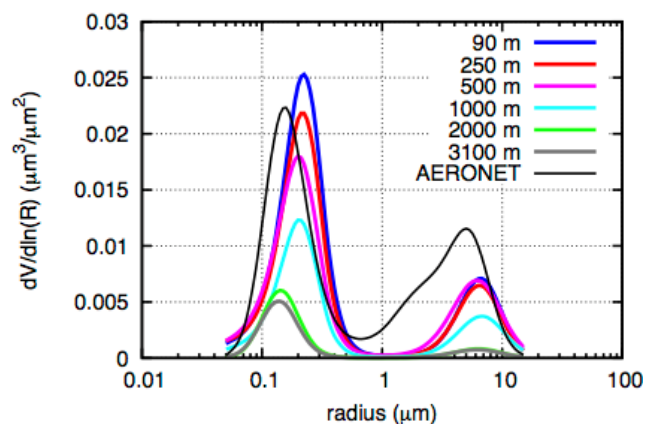


Рис. 2. Распределения частиц по размерам на различных высотах, восстановленные из измерений PLASMA 28 сентября 2011 г.

Из графиков видно, что мелкая фракция аэрозоля на уровне земли, восстановленная из данных PLASMA, согласуется с инверсией AERONET, тогда как крупная фракция недоопределяется по причине использования в обращении только семи длин волн. С увеличением высоты концентрации обеих фракций падают, при этом видно, что динамика изменения различна для частиц различных размеров. Например, из данных результатов следует, что крупные частицы находятся на высоте выше 1000 м, а мелкие до 2000 м. Таким образом, благодаря многоволновым бортовым радиометрическим измерениям можно судить о высотном распределении частиц аэрозолей различных размеров.

Заключение

Использование бортовых радиометров типа PLASMA представляется весьма перспективным как для измерения вертикальных профилей аэрозольной оптической толщи и валидации лидарных данных так и для получения горизонтальных профилей АОТ. При определенных условиях возможно получения информации о вертикальном распределении частиц аэрозолей различных размеров.

Литература

1. Schmid, B., Redemann, J., Russell, P., Hobbs, P., Hlavka, D., McGill, M., Holben, B., Welton, E., Campbell, J., Torres, O., Kahn, R., Diner, D., Helmlinger, M., Chu, D., Robles-Gonzalez, C., de Leeuw, G. / Coordinated airborne, spaceborne, and ground-based measurements of massive thick aerosol layers during the dry season in southern Africa // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. - 2003. - Vol. 108. - P. 8496.
2. Zieger, P., Ruhtz, T., Preusker, R., Fischer, J. / Dual-aureole and sun spectrometer system for airborne measurements of aerosol optical properties // *Appl. Opt.* - 2007. - Vol. 46. - P. 8542–8552.
3. Karol, Y., Tanré, D., Goloub, P., Vervaerde, C., Balois, J. Y., Blarel, L., Podvin, T., Mortier, A., Chaikovskiy, A. / Airborne sun photometer PLASMA: concept, measurements, comparison of aerosol extinction vertical profile with lidar // *Atmos. Meas. Tech.* - 2013. - Vol. 6. - P. 2383-2389.
4. Mortier, A., Goloub, P., Holben, B., Podvin, T., Blarel, L., Verwaerde, C., Karol, Y., Slutsker, I., Balois, J.-Y., Tanre, D., Berkoff, T., Victori, S., Mathieu, R. / Aerosol Spatial Distribution during DRAGON experiment as seen by a mobile ground-based LIDAR-sunphotometer system-Preliminary results // Reviewed and revised papers of the 26th

- International Lidar Radar Conference. - Porto Heli, Peloponnesus, Greece. - 2012. - P. 411–414.
5. Dubovik, O., King, M. / A flexible inversion algorithm for retrieval of aerosol optical properties from Sun and sky radiance measurements // *Journal of Geophysical Research*. - 2000. - Vol. 105. - P. 20673–20696.
 6. Holben, B., Eck, T., Slutsker, I., Tanré, D., Buis, J., Setzer, A., Vermote, E., Reagan, J., Kaufman, Y., Nakajima, T., Lavenue, F., Jankowiak, I., Smirnov, A. / AERONET - A Federated Instrument Network and Data Archive for Aerosol Characterization // *Remote Sensing of Environment*. - 1998. - Vol. 66. - P. 1 – 16.

Prospects for atmospheric aerosol investigations using multiwavelength airborne radiometers

Y. Karol^a, A. Chaikovsky^a, D. Tanré^b, O. Dubovik^b

^aInstitute of Physics NASB, 220072 Minsk, Belarus

^bUniversité Lille 1 Sciences et Technologies 59655 Villeneuve d'Ascq, France

E-mail: yana.karol@ed.univ-lille1.fr

The possibilities and prospects of the atmospheric aerosol investigations using multiwavelength airborne radiometer PLASMA are described. The vertical profiles of aerosol optical depth in comparison with lidar data are provided. The example of the particles' size distribution inversion from AOD measurements in the range 0.34 – 1.02 μm at different altitudes is also shown.

Key words: atmospheric aerosol, airborne radiometer, optical depth, inverse problem.

Оптический метод обнаружения дефектов непрозрачного покрытия внутренней поверхности трубы

С. В. Солоневич, А. А. Рыжевич, А. Г. Смирнов, В. Е. Лепарский

Институт физики НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

E-mail: a.ryzhevich@dragon.bas-net.by

Исследованы отражательные свойства непрозрачного полимерного защитного покрытия внутренней поверхности труб среднего и большого диаметра при различных видах поляризации лазерного излучения. Предложен метод обнаружения, классификации и регистрации дефектов покрытия, отличающегося хотя бы в некоторых телесных углах по коэффициенту отражения от основного материала трубы.

Ключевые слова: лазерное излучение, поляризация, покрытие, дефект.

Введение

В настоящее время проблема определения качества защитного покрытия внутренней поверхности труб большого диаметра является весьма актуальной, поскольку заблаговременное обнаружение дефектов покрытия позволяет избежать в будущем непредвиденных затрат на проведение ремонта создаваемых трубопроводов различного назначения и реабилитационные мероприятия в отношении окружающей среды, необходимость которых вполне вероятна в случае аварии трубопровода. Проведенные предварительно исследования показали возможность обнаружения критических дефектов покрытия посредством измерения мощности лазерного излучения, диффузно отраженного внутренней поверхностью трубы в определенный телесный угол после падения на поверхность под определенным углом, в случаях, когда коэффициенты отражения полимерного покрытия и основного материала трубы имеют существенные отличия при конкретной длине волны используемого лазерного излучения. В подавляющем большинстве случаев как поверхность покрытия, так и поверхность основы трубы не обладают оптической чистотой, поэтому для них известные методы интерферометрической профилометрии [1-3] оказываются непригодными.

1. Устройство для исследования качества покрытия внутренней поверхности цилиндрических труб

Во большинстве случаев на производстве весьма желательно иметь возможность для автоматизированной проверки качества продукции. Не является исключением и производство труб, тем более, что далеко не всегда можно произвести непосредственный визуальный контроль, например, в силу малого диаметра трубы.

Зачастую дефекты покрытия, а именно отсутствие покрытия на некоторых участках поверхности, можно зарегистрировать специально сконфигурированной видеокамерой, видеопоток от которой покадрово обрабатывается компьютером с целью поиска участков, отличающихся от остальной поверхности, например, по цвету, либо по светимости. Устройство в данном случае может выглядеть так, как это показано на рисунке 1.

Пучок от точечного источника света 3 (это может быть, например, свёрхяркий светодиод) освещает контролируемую поверхность 1 покрытия. В местах, где покрытие разрушено или повреждено, происходит частичное падение интенсивности диффузно рассеянного света. Рассеянный поверхностью свет посредством усеченной цилиндром тороидальной линзы 8, сформованной на прозрачном стакане 7, и

конического зеркала 5, закрепленного с помощью трубки 4 на стакане 7, формирует изображение поверхности покрытия в виде круга на CCD-камере 6. Оптическая схема вместе с датчиком перемещения закреплена в подвижном модуле 2, перемещаемом вдоль исследуемой поверхности 1 внутри трубы. По местонахождению иррегулярностей интенсивности света в изображении поверхности, рассчитывается форма и местонахождение дефектов покрытия.

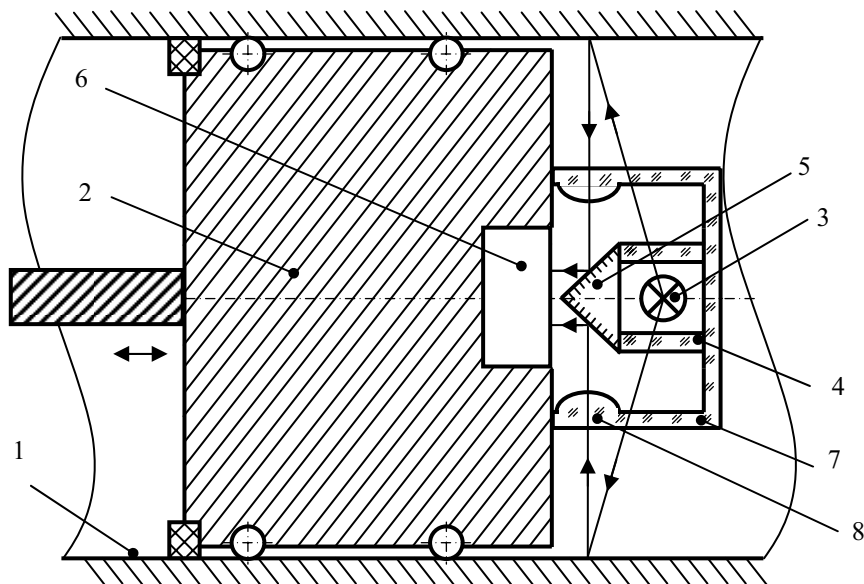


Рис. 1. Принципиальная схема опико-механического устройства для контроля внутреннего покрытия труб: 1 - контролируемая поверхность, 2 - перемещаемый модуль, 3 - точечный источник света, 4 - прозрачная трубка, 5 - коническое зеркало, 6 - CCD-камера, 7 - прозрачный стакан, 8 - усеченная тороидальная линза.

Преимуществами данного устройства являются возможность его применения для контроля слабоизогнутых цилиндрических объектов различных диаметров, высокая скорость контроля, хорошая точность локализации дефектов поверхности и достаточно высокое разрешение по размеру дефектов. Недостатком устройства является то, что оно может использоваться для контроля труб только одного конкретного внутреннего диаметра.

2. Регистрация дефектов защитного покрытия труб методом сканирования диффузно рассеянного света в телесном угле

К сожалению, не всегда возможно на оптическом изображении внутренней поверхности автоматически различить дефекты покрытия в силу малости контраста в интенсивности света, рассеиваемого участками, соответствующими повреждениям различного рода, относительно интенсивности света, идущего от неповрежденного покрытия. В таких случаях необходимо проводить специальные исследования с целью поиска длин волн, ориентации вектора поляризации и углов падения света, при которых поглощение/отражение конкретного покрытия и основы трубы различаются наиболее сильно. Затем слаборасходящимся лазерным пучком малого диаметра с оптимальной длиной волны под оптимальным углом сканируется внутренняя поверхность и записывается в некотором телесном угле распределение интенсивности диффузно рассеянного света, после чего суммируются все значения интенсивности и полученное значение записывается в матрицу согласно координатам, по которым производится сканирование. В этом случае, в зависимости от того, в какую сторону отличаются коэффициенты поглощения/отражения, у покрытия и основы, на

записанном распределении проявляются контуры дефектов покрытия в виде anomalно низких, либо anomalно высоких значений интенсивности отраженного света.

На рисунках 2-4 показаны фотографии дефектов покрытия трех разных видов и их изображения, полученные экспериментально в результате сканирования внутренней поверхности образца трубы лазерным пучком гелий-неонового лазера, имеющим диаметр около 1 мм и падающим на поверхность покрытия под углом 30° . Рассеянно-отраженное излучение регистрировалось CCD-камерой UI-2250-ММ с прямоугольным датчиком $7,04 \times 5,28 \text{ мм}^2$ под таким же углом на расстоянии 50 мм. На изображениях, полученных с помощью метода, описанного в разделе 1, хорошо видны дефекты такого, который приведен на рисунке 2. Однако если глубина повреждения покрытия невелика, и каверна не достигает металлической основы трубы, контраст дефектного участка даже на качественном цветном изображении существенно падает (рисунок 3, а), а на монохромном изображении, обычно используемом для автоматической обработки, дефект вообще получается слабо заметным. Однако при регистрации диффузно рассеянного света при сканировании поверхности покрытия лазерным пучком, падающим под углом 30 градусов, матрица интегральных интенсивностей отраженного света дает четкое изображение дефекта покрытия (рисунок 3, б-в). Провал интенсивности в распределении по средней линии (рисунок 3, г) получается не менее глубоким, чем в случае глубокого дефекта (рисунок 2, г).

Если же дефект покрытия неглубокий либо его как такового нет, а имеется всего лишь углубление в основном материале трубы, на которое вполне нормально нанесено покрытие обычной толщины (рисунок 4, а), матрица интегральных интенсивностей отраженного света при сканировании поверхности проявляет некоторые anomalии (рисунок 4, б), однако срединное распределение интенсивности не имеет таких явных провалов, какие наблюдаются на рисунках 2, г и 3, г.

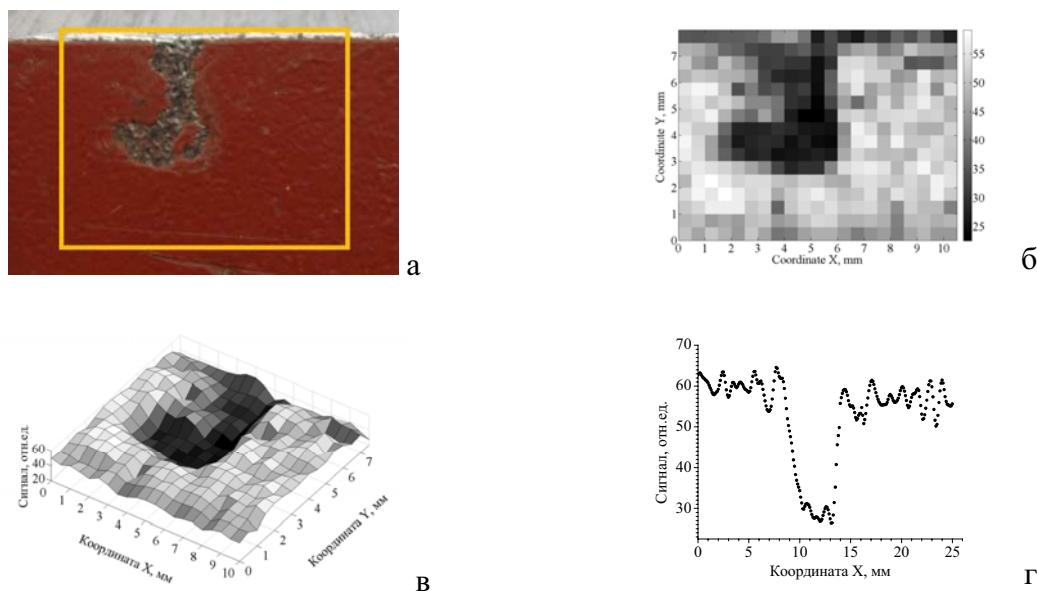


Рис. 2. Глубокий дефект покрытия: а – фотография дефекта, б - матрица интегральных интенсивностей отраженного света при сканировании поверхности с дефектом, в – псевдоизображение поверхности покрытия, г – распределение интенсивности вдоль средней линии матрицы интегральных интенсивностей отраженного света

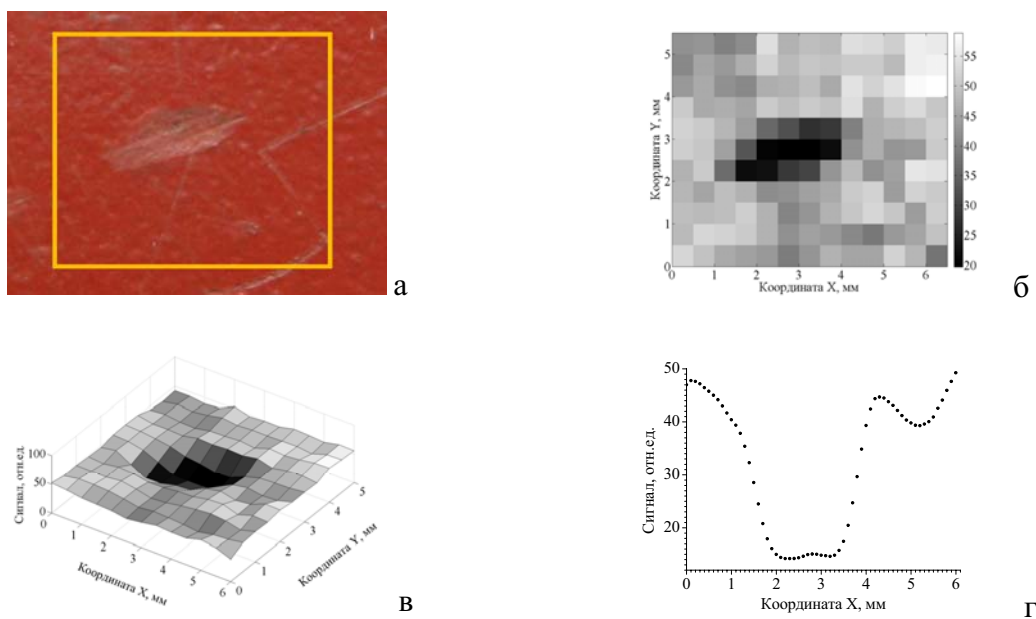


Рис. 3. Средний по глубине дефект покрытия: а – фотография дефекта, б - матрица интегральных интенсивностей отраженного света при сканировании поверхности с дефектом, в – псевдоизображение поверхности покрытия, г – распределение интенсивности вдоль средней линии матрицы интегральных интенсивностей отраженного света

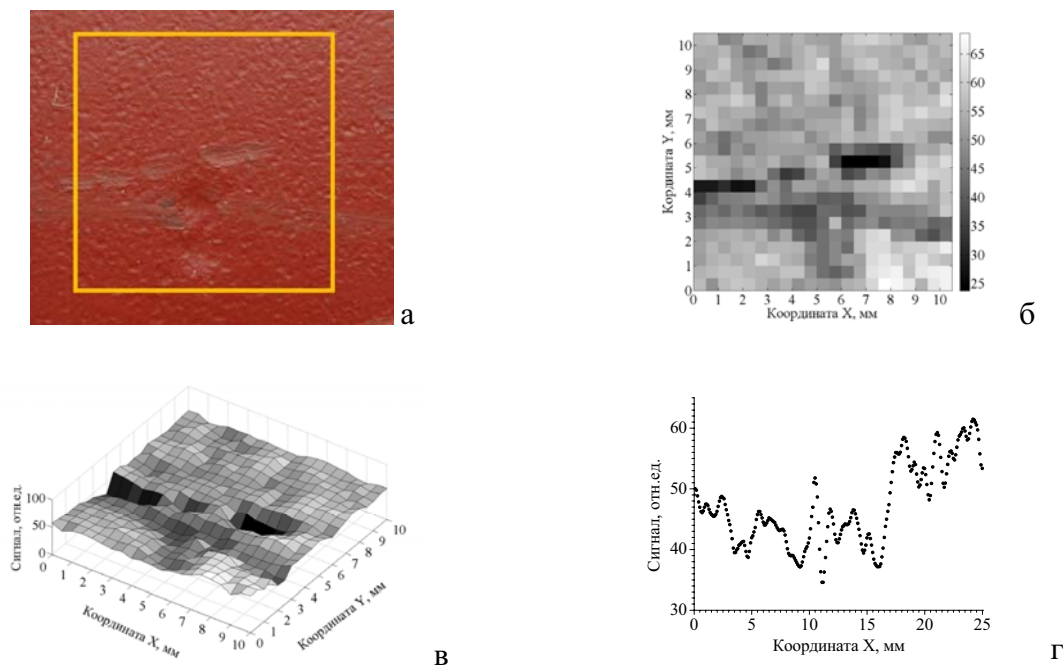


Рис. 4. Малый по глубине дефект покрытия: а – фотография дефекта, б - матрица интегральных интенсивностей отраженного света при сканировании поверхности с дефектом, в – псевдоизображение поверхности покрытия, г – распределение интенсивности вдоль средней линии матрицы интегральных интенсивностей отраженного света.

Применение поляризованного света в описанных оптических конфигурациях бывает особо целесообразным в случаях, когда либо покрытие, либо основа трубы имеет технологические бороздки, возникающие в процессе ее изготовления либо обработки [4].

Заключение

Предложенные нами оптические методы обнаружения дефектов пригодны для тотального контроля покрытия внутренней поверхности труб с внутренним диаметром от 100 мм и выше в условиях производства труб, в процессе их закупки либо непосредственно перед использованием труб для монтажа трубопровода. В зависимости от оптических свойств покрытия и основы выбирается вид освещения и телесный угол, при котором регистрируется матрица суммарных интенсивностей диффузно рассеянного света, показывающая расположение и контуры дефектов покрытия.

Литература

1. Солоневич, С.В. Лазерный профилометр на основе конических световых пучков для определения качества цилиндрических поверхностей / С.В. Солоневич, А.А. Рыжевич // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. – 2006. – № 5. – С. 112–114.
2. Устройство измерения профиля цилиндрических и конических поверхностей: пат. 9654 Респ. Беларусь, МПК8 G 01B 9/12 / В.Н. Белый, Н.С. Казак, М. Кренинг, А.Г. Мащенко, П.И. Ропот, Н.А. Хило ; заявитель ГНУ «Институт физики Б.И. Степанова НАН Беларусі» – № а 20050262 ; заявл. 21.03.05 ; опубл. 30.08.07 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2007. – № 4. – С. 148-149.
3. Устройство для измерения профиля цилиндрических поверхностей: пат. 9881 Респ. Беларусь, МПК8 G 01B 9/02 / В.Н. Белый, Н.С. Казак, М. Кренинг, П.И. Ропот, Н.А. Хило ; заявитель ГНУ «Институт физики Б.И. Степанова НАН Беларусі» – № а 20050761 ; заявл. 25.07.05 ; опубл. 30.10.07 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2007. – № 5. – С. 124-125.
4. Солоневич, С.В. Исследование качества грубообработанной металлической поверхности с помощью лазерного излучения / С.В. Солоневич, А.А. Рыжевич, В.Е. Лепарский // Известия Гомельского государственного университета имени Ф. Скорины. – 2011. – Т. 69, № 6. – С. 132-136.

Optical method for detecting of defects of opaque coating of pipe interior surface

S. V. Solonevich, A. A. Ryzhevich, A. G. Smirnov, V. E. Leparskii

Institute of Physics of NAS of Belarus, 220072 Minsk, Belarus

E-mail: a.ryzhevich@dragon.bas-net.by

We investigated reflectivity properties of opaque polymer protective coating of interior surface of large- and medium-diameter pipes with laser radiation of different polarization types. We proposed the method for detection, classification and registration of defects of coating which distinguish on reflectance from base pipe material at least in a some spatial angle.

Keywords: laser radiation, polarization, coating, defect.

Эффективность инжекционного InGaN лазера в зависимости от режима работы

Н. В. Ржеуцкий, А. Г. Войнилович, Е. В. Луценко

Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

E-mail: m.rzheutski@ifanbel.bas-net.by

В работе исследовано влияние различных режимов работы инжекционного InGaN лазера на его квантовую эффективность и КПД. Ток инжекции варьировался от 0.2 до 4 А, температура корпуса диода – от 5 до 30°C. В импульсном режиме работы исследовалось влияние длительности импульсов (20 – 200 нс) на эффективность лазерного диода. Выявлены основные факторы, ограничивающие КПД лазерного диода в применениях, требующих высоких значений мощности оптического излучения.

Ключевые слова: InGaN лазерный диод, квантовая эффективность, КПД, импульсный режим работы.

Введение

Появление в последние годы эффективных и долговечных инжекционных лазеров на основе гетероструктур с квантовыми ямами InGaN/GaN, излучающих в фиолетовой-синей спектральной области, обусловило их массовое использование в таких применениях, как системы записи и считывания информации высокой плотности, системы отображения информации, телекоммуникации, химический и биологический анализ и др.

Кроме того, ввиду своей компактности и невысокой стоимости инжекционные InGaN лазеры вызывают интерес, как источники излучения для оптической накачки различных активных сред [1-5]. Такие применения требуют высоких значений мощности излучения накачки. Задача повышения выходной оптической мощности InGaN лазера накачки при сохранении его времени жизни обычно решается использованием импульсного режима работы при повышенных значениях тока инжекции.

В работе исследовалось влияние различных режимов работы InGaN лазерного диода OL-445-D 1W (O-like), излучающего на длине волны ~441 нм, на его квантовую эффективность и КПД.

1. Эксперимент

Измерялась выходная оптическая мощность InGaN лазерного диода в непрерывном и импульсном режимах работы при различных токах инжекции, температуре корпуса, частоте следования импульсов с контролем электрической потребляемой мощности. Экспериментальная установка включала в себя источник постоянного тока Argoyo 4304 для питания лазера, мультиметры Agilent 34411A для контроля постоянного тока и напряжения, измеритель оптической мощности термопарного типа S302C (Thorlabs), систему стабилизации температуры на основе элемента Пельтье и температурного контроллера Argoyo 5310. Импульсный режим работы лазерного диода реализовывался с помощью задающего генератора импульсов Г5-56 и усилителя импульсов, построенного на высокочастотных транзисторах. Контроль формы и величины импульсов тока и напряжения осуществлялся с помощью высокочастотных осциллографов. Величина тока инжекции при исследовании лазера в непрерывном режиме работы менялась от 0.2 до 1 А, в импульсном – от 1 до 4 А. Длительность импульса (значение на полувысоте) изменялась от 20 до 100 нс, время нарастания и спада фронта составило около 12 нс. Температура корпуса лазерного

диода фиксировалась с отклонением не более $0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ и менялась в пределах от 5 до $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для уменьшения влияния разогрева корпуса лазерного диода на измеренные значения средней оптической мощности лазерное излучение коллимировалось в узкий параллельный пучок, а термопарный измеритель оптической мощности удалялся на расстояние 2 м от лазерного диода.

2. Результаты и обсуждение

На Рис. 1 приведены результаты измерения вольтамперных характеристик, а также зависимостей квантовой эффективности и КПД от тока инжекции в импульсном и непрерывном режимах работы. Из вольтамперных характеристик видно, что последовательное сопротивление структуры и падение напряжения на диоде в импульсном режиме существенно выше. При переходе от непрерывного режима возбуждения к импульсному наблюдается также скачок квантовой эффективности. Такое поведение зависимостей объясняется влиянием саморазогрева структуры. С одной стороны более высокая температура полупроводниковой структуры приводит к уменьшению сопротивления пассивных p - и n -областей, а также понижению потенциального барьера на p - n -переходе, что приводит к уменьшению падения напряжения на структуре. С другой стороны, меньшая величина перегрева активной области структуры в импульсном режиме работы и, как следствие, меньшая концентрация температурно-активированных центров безызлучательной рекомбинации ожидаемо приводит к более высоким значениям квантовой эффективности, как видно из Рис. 1,б. При этом КПД лазерного диода при переходе к импульсному режиму при токе инжекции 1 А , в отличие от квантовой эффективности, не увеличивается, что обусловлено компенсирующим влиянием увеличивающегося последовательного сопротивления структуры.

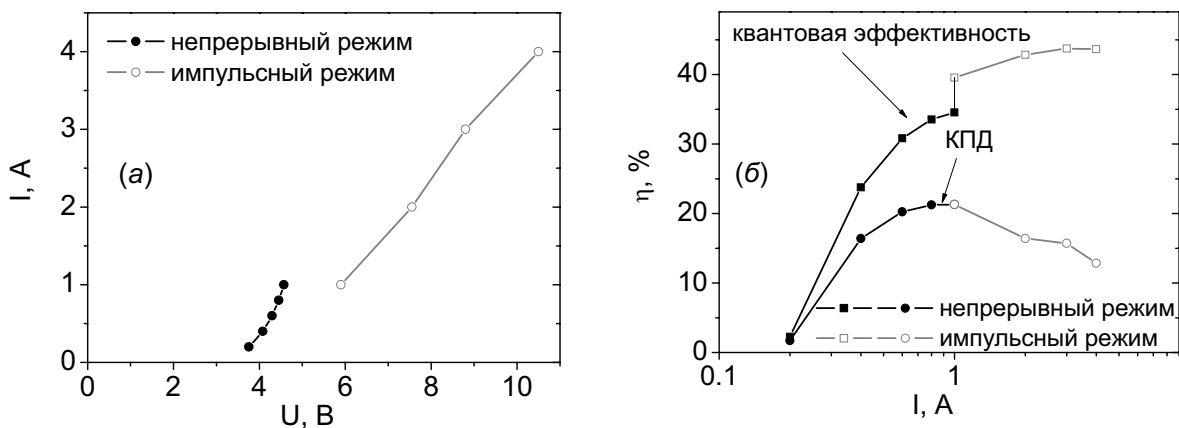


Рис. 1. Вольтамперные характеристики (а) и зависимости квантовой эффективности и КПД от тока инжекции (б) в различных режимах работы.

Импульсный режим: $\tau_{\text{имп}} = 100\text{ нс}$, $f = 30\text{ кГц}$.

Квантовая эффективность демонстрирует монотонный рост с увеличением тока инжекции вплоть до 4 А , что обусловлено увеличением скорости стимулированной рекомбинации. В то же время зависимость КПД от тока инжекции имеет максимум при $\sim 1\text{ А}$. Можно сделать вывод, что при больших ($> 1\text{ А}$) токах инжекции КПД лазерного диода уменьшается вследствие увеличения падения напряжения на паразитном последовательном сопротивлении структуры.

Для оценки влияния температуры корпуса диода на его квантовую эффективность и КПД проводились соответствующие измерения, результаты которых приведены на Рис. 2. С увеличением температуры корпуса диода наблюдается уменьшение квантовой эффективности и увеличение КПД. Последнее обстоятельство обусловлено уменьшением падения напряжения на всей структуре с 6 до 5.5 В при увеличении температуры от 5 до 30 °С (в статье не показано). Очевидно основной вклад в паразитное последовательное сопротивление диодной структуры вносит сопротивление пассивных *p*- и *n*-областей. Повышение температуры структуры в определенных пределах наряду с уменьшением квантовой эффективности приводит к уменьшению последовательного сопротивления вследствие увеличения концентрации равновесных носителей заряда в пассивных областях и, как следствие, повышению КПД.

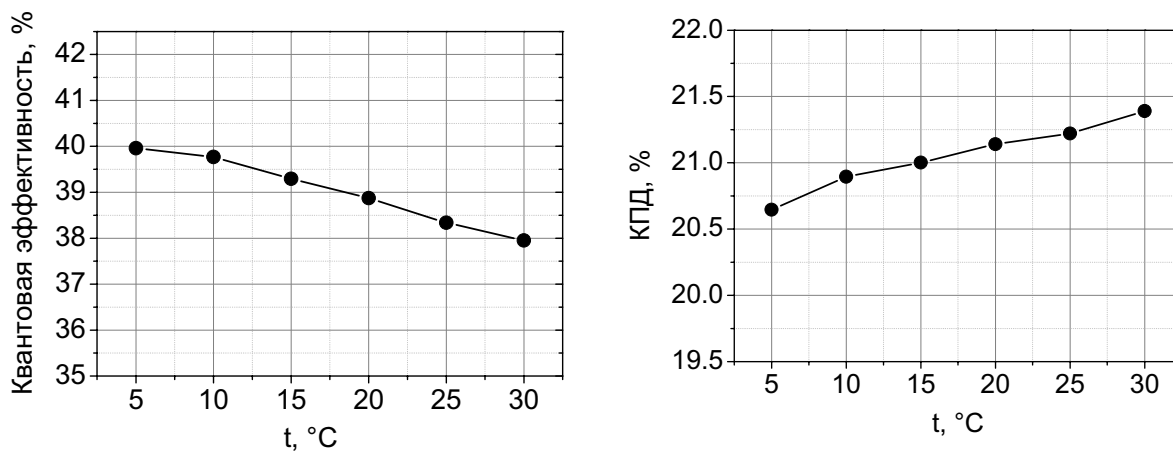


Рис. 2. Зависимости квантовой эффективности и КПД от температуры корпуса лазерного диода в импульсном ($\tau_{\text{имп}} = 100$ нс, $f = 2$ МГц, $I_{\text{имп}} = 1$ А) режиме работы.

Исследовались характеристики лазерного InGaN диода при различных значениях длительности импульса возбуждения. Для поддержания идентичных условий возбуждения с точки зрения средней температуры перегрева структуры фактор заполнения сигнала устанавливался постоянным $f\tau_{\text{имп}} = 3\%$. Результаты измерения квантовой эффективности и КПД приведены на Рис. 3. При уменьшении длительности импульса до 20 нс наблюдается уменьшение квантовой эффективности на ~10% относительно значения для $\tau_{\text{имп}} > 100$ нс. Указанное обстоятельство связано с увеличением относительного вклада низкоэффективного сигнала с фронтов импульса с уменьшением длительности и увеличением частоты импульсов. Оценки, проведенные для импульса длительностью $\tau_{\text{имп}} = 20$ нс и временем фронтов нарастания и спада 12 нс с учетом зависимости квантовой эффективности от тока инжекции, дают уменьшение выходной мощности на ~9% относительно сигнала с малым вкладом фронтов, что хорошо согласуется с полученной зависимостью для квантовой эффективности. Более сильный рост КПД с увеличением длительности импульса наблюдается вследствие уменьшения падения напряжения на диоде из-за разогрева структуры при возбуждении более длинными импульсами тока. Таким образом, в рассматриваемом случае уменьшение длительности импульсов тока приводит к уменьшению как квантовой эффективности, так и КПД вследствие влияния недостаточно резких фронтов сигнала и уменьшения разогрева структуры, что приводит к увеличению последовательного

сопротивления структуры. Существенного влияния реактивных потерь с уменьшением длительности импульсов на эффективность лазерного диода выявлено не было.

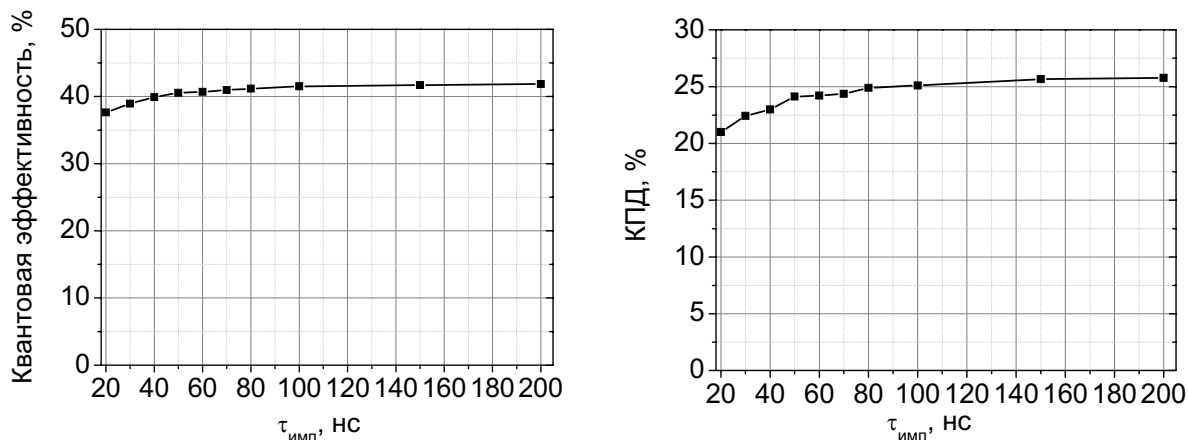


Рис. 3. Зависимости квантовой эффективности и КПД от длительности импульса тока инжекции при постоянном факторе заполнения ($f \cdot \tau_{\text{имп}} = 3\%$, $I_{\text{имп}} = 1$ А, $t = 25^\circ\text{C}$).

Заключение

В работе исследованы квантовая эффективность и КПД лазерного InGaN диода, излучающего на длине волны ~ 441 нм, при работе в различных режимах работы. Квантовая эффективность монотонно возрастает при увеличении тока инжекции до 4 А и понижении температуры корпуса диода. При этом показано, что при высоких токах инжекции (> 1 А) наблюдается значительное уменьшение КПД, обусловленное потерями на паразитном последовательном сопротивлении структуры (при увеличении тока от 1 до 4 А КПД уменьшается почти в два раза). Уменьшение паразитного сопротивления и, соответственно, повышение КПД наблюдаются при увеличении температуры корпуса лазерного диода. Показано, что увеличение эффективности на $\sim 10\%$ лазерного диода, наблюдающееся при увеличении длительности импульса от 20 до 200 нс и уменьшении их частоты, происходит не из-за реактивных потерь, а вследствие ослабления влияния недостаточно резких фронтов сигнала. Более сильное (на $\sim 18\%$) увеличение КПД с ростом длительности импульса обусловлено разогревом структуры и уменьшением паразитного последовательного электрического сопротивления. Полученные результаты должны учитываться при выборе оптимального режима работы лазерных диодов, в особенности для применений, требующих высокой мощности оптического излучения.

Литература

1. Lutsenko, E. V. Optically pumped quantum-dot Cd(Zn)Se/ZnSe laser and microchip converter for yellow – green spectral region / E.V. Lutsenko, A.G. Voinilovich, N.V. Rzhetskii, V.N. Pavlovskii, G.P. Yablonskii, S.V. Sorokin, S.V. Gronin, I.V. Sedova, P.S. Kop'ev, S.V. Ivanov, M. Alanzi, A. Hamidalddin, A. Alyamani // Quantum Electronics -2013. - Vol. 43, Iss. 5. - P. 418 – 422.
2. Ivanov, S. V. Compact green laser converter with injection pumping, based on MBE grown II–VI nanostructures / S.V. Ivanov, E.V. Lutsenko, S.V. Sorokin, I.V. Sedova, S.V. Gronin, A.G. Voinilovich, N.P. Tarasuk, G.P. Yablonskii, P.S. Kop'ev // Journal of Crystal Growth -2009. - Vol. 311, Iss. 7. - P. 2120 – 2122.

3. Lutsenko, E. V. Violet–green laser converter based on MBE grown II–VI green lasers with multiple CdSe quantum dot sheets, pumped by InGaN laser diode / E. V. Lutsenko, S. V. Sorokin, I. V. Sedova, A. G. Vainilovich, N. P. Tarasuk, V. N. Pavlovskii, G. P. Yablonskii, S. V. Gronin, P. S. Kop'ev, S. V. Ivanov // *Phys. Stat. Sol. b* - 2010. - Vol. 247, Iss. 6. - P. 1557–1560.
4. Durfee, C. G. Direct diode-pumped Kerr-lens mode-locked Ti:sapphire laser / C. G. Durfee, T. Storz, J. Garlick, S. Hill, J. A. Squier, M. Kirchner, G. Taft, K. Shea, H. Kapteyn, M. Murnane, S. Backus // *Optics Express* -2012. - Vol. 20, Iss. 13. - P. 13677-13683.
5. Xu, B. Highly efficient InGaN-LD-pumped bulk Pr:YLF orange laser at 607 nm / B. Xu, Z. Liu, H. Xu, Z. Cai, C. Zeng, S. Huang, Y. Yan, F. Wang, P. Camy, J. L. Doualan, A. Braud, R. Moncorgé // *Optics Communications* -2013. - Vol. 305. - P. 96–99.

Efficiency of InGaN laser diode as a function of operation mode

M. V. Rzheutski, A. G. Vainilovich, E. V. Lutsenko

Institute of Physics NASB, 220072 Minsk, Belarus
E-mail: m.rzheutski@ifanbel.bas-net.by

In the work, quantum efficiency and coefficient of efficiency of InGaN laser diode as a function of operation mode were investigated. An injection current was varied from 0.2 A to 4 A and case temperature was changed from 5°C to 30°C. In pulse operation mode, an influence of pulse duration on diode's efficiency was investigated. The main factors limiting using of a laser diode in high-power applications are revealed.

Keywords: InGaN laser diode, quantum efficiency, coefficient of efficiency, pulse operation mode.

Модификация поверхности стали при импульсно-периодическом лазерном облучении в воздухе в режиме плазмообразования

И. С. Никончук^a, А. Н. Чумаков^a, Б. Гакович^b, С. Петрович^b, М. Тртица^b

^a *Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь*

^b *Институт ядерных наук «Винча», Университет Белграда, 11001 Белград, Сербия*
E-mail: i.nikanchuk@dragon.bas-net.by

Представлены результаты модификации поверхности MnNiCrMo-сталей под действием лазерного излучения. В работе использовался Nd:YAG-лазер, работающий в импульсно-периодическом режиме (частота следования импульсов 10 Гц, $\lambda = 532$ нм, $\tau = 17$ нс). Образцы облучались в воздухе серийей лазерных импульсов при плотности потока вблизи порога приповерхностного плазмообразования ($10,7$ Дж/см²). Образовавшиеся поверхностные структуры изучались при помощи оптического, сканирующего электронного и конфокального микроскопов. Выявлена зависимость формирующихся поверхностных структур от числа лазерных импульсов и плотности мощности воздействующего лазерного излучения. Существенные различия были обнаружены между лазерно-индуцированными структурами в центре и на краю лазерного пятна, а также в области за краем лазерного пятна. Обсуждаются причины выявленных различий.

Ключевые слова: лазерная модификация поверхности стали, наноструктуры, микроструктуры, импульсное лазерное воздействие.

Введение

На поверхности ряда металлов и сплавов под действием коротких и ультракоротких лазерных импульсов в условиях приповерхностного плазмообразования формируются различные типы микроструктур [1-5], период которых может на порядок отличаться от длины волны лазерного излучения, что трудно объяснить в рамках ранее предложенных моделей [6-7]. Лазерно-индуцированное структурирование поверхности приводит к изменению механических, оптических, электрических и химических свойств материалов, а также к улучшению их совместимости с биологическими объектами, что открывает новые возможности для создания медицинских имплантатов, улучшения ультразвуковой эхогенности медицинских инструментов и т.д. В связи с этим возникает необходимость установления основных механизмов и оптимальных режимов для микроструктурной лазерной модификации материалов и покрытий. Цель настоящей работы состоит в выявлении особенностей многоимпульсной лазерной модификации поверхности легированной стали в воздухе, когда проявляется неаддитивность воздействия отдельных лазерных импульсов и происходит накопление нано- и микрочастиц конденсата, осаждающегося на облучаемую поверхность из распадающейся лазерной плазмы в течение интервала времени между отдельными импульсами.

1. Эксперимент

Лазерной обработке подвергались образцы из двух типов сталей (MnNiCrMo-сталь и MnNiCrMo-сталь, легированная Ti), прошедшие стандартную процедуру подготовки (полирование лицевой стороны и сушку). Воздействие осуществлялось излучением Nd:YAG-лазера модели LS-2137A производства Lotis III (Беларусь), работающего в режиме модулированной добротности. Параметры воздействия: длина волны излучения $\lambda = 532$ нм, длительность импульса $\tau = 17$ нс, плотность потока $q = 10,7$ Дж/см² (вблизи порога приповерхностного плазмообразования), диаметр пятна облучения $d = 0,13$ см. Обработка поверхности образцов производилась в воздухе (относительная влажность 70%, давление 1013 мбар). Образцы облучались как

одиночными лазерными импульсами, так и сериями от 10 до 2000 импульсов, с частотой следования импульсов 10 Гц. Морфология поверхности материала в облученных и необлученных зонах была проанализирована с помощью оптического, сканирующего электронного (СЭМ) и конфокального (Zeiss AX10) микроскопов.

2. Анализ результатов

Исследование поверхности облученных образцов выявило зависимость морфологических изменений от характеристик лазерного луча, количества лазерных импульсов, мощности и плотности энергии лазерного излучения и т.д. Морфологические изменения для двух типов сталей (А – MnNiCrMo-сталь; В – MnNiCrMo-сталь, легированная Ti), подвергавшихся воздействию разного количества импульсов лазерного излучения представлены на Рис. 1-3. Формирование мелкого кратера было обнаружено только после облучения образца серией из 200 и более лазерных импульсов (Рис. 1: А3 и В3). Анализ микрофотографий и профилограмм облученной поверхности стали выявил образование различных поверхностных структур с типичными размерами от сотен нанометров до нескольких микрометров (Рис. 2).

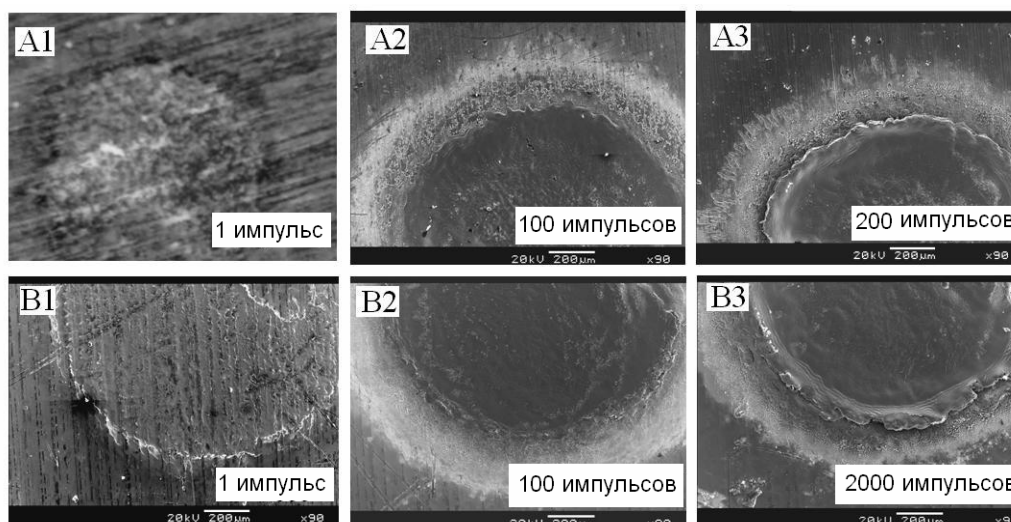


Рис. 1. Микрофотографии с оптического (А1) и сканирующего электронного микроскопа (А2-В3) модифицированной стальной поверхности.

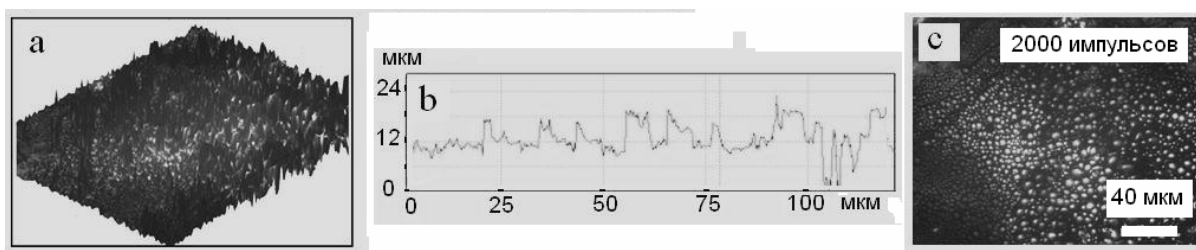


Рис. 2. Профилограммы поверхности за краем пятна облучения (а, b) и снимок лазерно-модифицированной поверхности стали с конфокального микроскопа (с).

Существенные различия были обнаружены между структурами, образовавшимися в центре лазерного пятна, на его периферии и в области, лежащей за краем пятна (Рис. 3: А, В и С). Поверхностные структуры в центре пятна, где плотность мощности лазерного излучения достигает максимума, меняются в зависимости от числа лазерных импульсов (после серии из 10 лазерных импульсов преобладают

нерегулярные микроструктуры, а после увеличения числа импульсов до 100 наблюдаются поры диаметром $0,2 \div 2$ мкм (Рис. 3 - А2). Это может быть связано с многократной рекристаллизацией поверхностного слоя расплава в центральной части лазерного пятна. На периферии лазерного пятна (Рис. 3 - В) были выявлены волнообразные структуры, нерегулярные микроструктуры и зернистая структура (после серии из 10, 100, и 2000 импульсов соответственно). Формирование регулярной зернистой структуры на периферии и за краем лазерного пятна после 100-2000 лазерных импульсов (Рис. 3 - С2, С3), вызывает особый интерес.

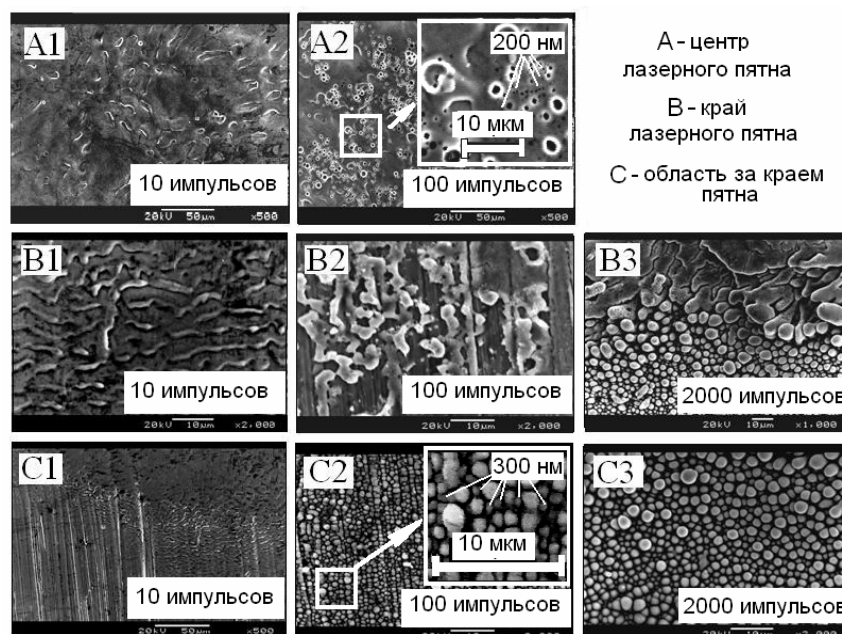


Рис. 3. СЭМ снимки модифицированной поверхности стали воздействием ЛИ с длиной волны 532 нм.

Частицы регулярной зернистой структуры имеют размеры от 300 нм до 10 мкм. Количество крупных частиц, размером свыше 1 мкм, существенно возрастает с увеличением числа импульсов лазерного воздействия до 2000 (Рис. 3 – С3; Рис. 4). Распределение микрочастиц по размерам в зависимости от числа воздействующих лазерных импульсов приведено на Рис. 4.

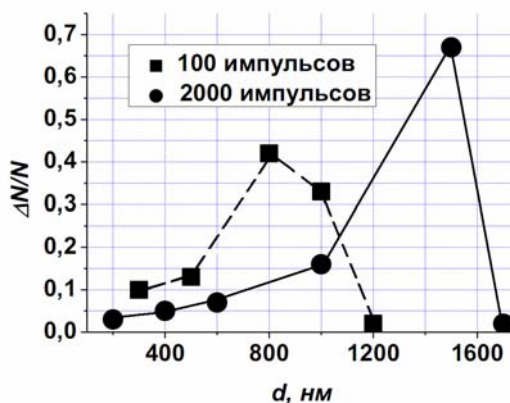


Рис. 4. Распределение микрочастиц по размерам в области за краем лазерного пятна.

Как видно из рисунка, распределение частиц образовавшейся зернистой структуры по размерам зависит от количества воздействующих лазерных импульсов,

причем ширина распределения увеличивается при переходе от 100 к 2000 импульсам в серии. При воздействии 100 импульсов наблюдается преобладание частиц с размерами $0,5 \div 1$ мкм. При увеличении числа импульсов до 2000, возрастает доля наиболее крупных зерен, а их размеры увеличиваются практически в 2 раза, тогда как спектр размеров мелких частиц расширяется до 200 нм. Это может свидетельствовать об удельном росте количества мелких частиц, осаждающихся из плазмы, с увеличением числа воздействующих импульсов, а также об интенсификации процесса образования крупных частиц вследствие коагуляции ряда мелких.

Формирование периодических поверхностных структур часто ассоциируется с образованием поверхностных электромагнитных волн [6, 8]. Однако при многоимпульсном наносекундном лазерном воздействии образуются различные типы поверхностных микроструктур, включая выявленные в работе регулярные зернистые микроструктуры с чрезвычайно широким распределением частиц по размерам. Это свидетельствует о существенной роли иных механизмов микроструктурирования, не связанных с поверхностными электромагнитными волнами. Импульсное лазерное облучение материалов в режиме плазмообразования сопровождается распадом плазменного сгустка после окончания лазерного импульса и последующей конденсацией паров мишени, значительная часть которых осаждается на ее поверхность в виде нано- и микрочастиц конденсата [9-11]. Как показал анализ полученных результатов, с увеличением числа воздействующих лазерных импульсов такие частицы формируют регулярную зернистую структуру преимущественно на периферии пятна лазерного облучения.

В настоящее время нет единой теории нано- и микроструктурирования поверхности твердых тел под действием лазерного излучения. Вместе с тем, одновременное образование периодических микро- и наноструктур на поверхности материалов может быть объяснено дефекто-деформационным структурированием твердых тел под влиянием многоимпульсного лазерного воздействия [12].

Заключение

В работе исследовано структурирование поверхности образцов MnNiCrMo-сталей, облучаемых в воздухе при атмосферном давлении Nd:YAG-лазером с длительностью импульса 17 нс и длиной волны 532 нм. Лазерное воздействие с плотностью потока $10,7 \text{ Дж/см}^2$ существенно модифицировало стальную поверхность. С помощью оптической и электронной микроскопии было выявлено и исследовано формирование различных поверхностных структур: микро- и нанопор, а также волновой, нерегулярной и зернистой структур. Определены условия формирования этих структур и зависимость их характерных размеров (200 нм \div 10 мкм) от числа лазерных импульсов. Анализ полученных результатов показал, что существенную роль в образовании регулярной зернистой структуры на поверхности облученных материалов играет обратное осаждение из распадающейся лазерной плазмы.

Благодарности

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф11СРБ-004) и ГПНИ «Конвергенция» (задание 2.4.05). Авторы благодарны доктору П. Паньян из Института Йозефа Стефана (Словения) за оказанную помощь и поддержку.

Литература

1. Xie, Q. Q. Formation of Nanostructures in Al–C–Ti Coating by Irradiated Nd:YAG Pulse Laser / Xie Q. Q., Guo Z. X., Hu J. D., Chumakov A. N., Bosak N. A. // V Int. Conf. Plasma Physics and Plasma Technology. Contr. Papers. - Minsk, Belarus. September 18-22. - 2006. - Vol. II. - P. 487-490.
2. Trtica M. Surface Modification of a Titanium Implant by a Picosecond Nd:YAG Laser Operating at 1064 and 532 nm / M. Trtica, B. Gakovic, D. Batani, T. Desai, P. Panjan, B. Radak. // Applied Surface Science - Vol. 253 – 2006. - P. 2551-2556.
3. Liu. Y.H. Accumulation morphology on the surface of stainless steel irradiated by a nanosecond Nd:YAG pulsed laser / Y.H. Liu, J.D. Hu, L. Zhao, Z.X. Guo, A.N. Chumakov, N.A. Bosak. // Optics & Laser Technology – V. 42 – 2010 - P. 647-652.
4. Chumakov, A.N. Nanostructural Modification of Al–C–Ti-coating on AZ91D Alloy Using Multipulse Nanosecond Laser Action /Chumakov A.N., Berjeza N.A., Bosak N.A., Hu J.D., Guo Z. X., Xie Q.Q. // Publ. Astron. Obs. Belgrade. - 2010. - No. 89. - P. 135–138.
5. Чумаков, А.Н. Наноструктурное модифицирование Al–C–Ti-покрытия на сплаве AZ91D при многоимпульсном воздействии Nd:YAG и Nd-glass лазеров / А.Н. Чумаков, Н.А. Берёза, Дз.Д. Ху, Н.А.Босак, З.Х. Гуо, К.К. Хиэ // ИФЖ. - 2011. - Том. 84. - № 3. - С. 524–530.
6. Кособукин, В.А. Возбуждение светом цилиндрических поверхностных электромагнитных волн. / В.А. Кособукин, М.Н. Либенсон, А.Г. Румянцев // Оптика и спектроскопия. – 1988. – Т.63 – вып. 4 – С.948-951.
7. Емельянов, В.И. Лазерное возбуждение связанных поверхностных электромагнитных и акустических волн и статически поверхностных структур в твердых телах/ В.И. Емельянов, В.Н. Семиногов // ЖТФ–1984–Т.86 – С. 1026–1036.
8. Ионин, А.А. Нелинейный режим возбуждения поверхностной электромагнитной волны на поверхности кремния интенсивным фемтосекундным лазерным импульсом. / А.А. Ионин, С.И. Кудряшов, Л.В. Селезнев, Д.В. Сеницын, В.И. Емельянов. // Письма в ЖЭТФ – 2013 – Т. 97 – вып.3 – С.139 –144.
9. Анисимов, С.И. Действие излучения большой мощности на металлы. / С.И. Анисимов [и др.] – М.: Наука, – 1970. – 272 с.
10. Gakovic, B. Laser ablation and structuring of hard coatings with ultra-short laser pulses / B. Gakovic, B. Radak, C. Radu, M. Zamfirescu, M. Trtica, S. Petrovic, J. Stasic, P. Panjan and I. Michailescu // Proc. of the IX Belarusian-Serbian Symposium “Physics and Diagnostics of Laboratory and Astrophysical Plasmas”- Minsk - 2012. – P. 13-16.
11. Тверьянович, Ю.С. Получение нанодисперсных материалов и тонких пленок методами лазерной абляции в жидкости и в вакууме. / Ю.С. Тверьянович, А.А. Маньшина, А.С. Тверьянович // Успехи химии. – 2012. – Т. 81, № 12. – С. 1091 – 1116.
12. Емельянов, В.И. Дефектно-деформационная теория образования ансамбля наночастиц с бимодальным распределением по размерам при непрерывном лазерном облучении твердых тел. // Квантовая электроника – 2011– Том 41– № 8 – С. 738-741.

Pulse-periodic laser modification of steel surface in plasma formation mode in the air

I. S. Nikonchuk^a, A. N. Chumakov^a, B. Gaković^b, S. Petrović^b and M. Trtica^b

^a*Institute of Physics NASB, 220072 Minsk, Belarus*

^b*Vinča Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, Belgrade, Serbia*

E-mail: i.nikanchuk@dragon.bas-net.by

Results of surface modification are presented for MnNiCrMo-steel samples exposed to a Nd:YAG laser operating in a pulse-periodic mode (10 Hz frequency, 532 nm wavelength, and 17 ns pulse duration). The steel samples were irradiated in air by a series of laser pulses at a fluence of $10.7 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ close to a plasma formation threshold. Surface structures were examined by optical, scanning electron, and confocal optical microscopy. The appearance of the detected surface structures strongly depends on a number of laser pulses and power density of laser radiation. Significant differences were found between laser-induced structures in the center of the laser spot, at its edges, and in the nearest surrounding of the laser spot. The reasons for such differences are discussed.

Keywords: laser surface modification, nanostructure, microstructure, modification of steel surface, pulse laser action.

**СЕКЦИЯ:
ФИЗИКА НАНОСТРУКТУР**

Fullerene nanoparticles as photosensitizers for singlet oxygen generation

A. S. Stasheuski ^a, V. A. Galievsky ^a, Mi Jin Choi ^b, Jin Young Jeong ^b

^a *B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, Nezavisimosti Ave. 68, 220072, Minsk, Belarus*

E-mail: a.stasheuski@ifanbel.bas-net.by

^b *BioNanotechnology Research Center, Korea Research Institute of Bioscience and Biotechnology, 125 Gwahangro, Yuseong, Daejeon 305-806, South Korea*

The kinetic properties of the singlet oxygen luminescence generated by a series of water-soluble fullerene-based nanoparticles were determined. Triplet state decay of the nanoparticles was longer than lifetime of singlet oxygen in water. Singlet oxygen quantum yield of a series of the fullerene nanoparticles is comparably higher ranging from 0.15 to 0.2 than that of polyhydroxylated fullerene, which is about 0.06.

Key words: fullerene, nanoparticles, singlet oxygen, quantum yield, triplet state.

Introduction

Since their initial synthesis, the photophysical properties of different carbon nanomaterials such as fullerenes, carbon nanotubes, graphene have attracted much attention [1-2]. Due to its unique chemical and physical properties, fullerene C₆₀ can generate singlet oxygen (¹O₂) and other reactive oxygen species upon irradiation with UV or visible light through energy and electron transfer processes and has strong potential for photodynamic damage to biological systems. Because of its extremely low solubility in water, monomeric C₆₀ is unlikely to have a significant effect in aqueous systems. Therefore C₆₀ is modified in a variety of ways to make it water-soluble. Such functionalization of fullerenes allows them to be used in a variety of applications. However, this alteration can modify properties that make fullerenes interesting from a photophysical standpoint. Modification of fullerene surface to make it watersoluble, like hydroxylation in fullerols, leads to significant decreasing of photosensitizing activity in comparison with pristine fullerene. Alternative approach is to utilize delivering agents. However, high affinity to carrier may prevent the effective redistribution in target region. Other approach is creation of nanoparticles composed of modified fullerenes [3]. Additional advantage of fullerene-based nanoparticles is their sufficient luminescence for bioimaging as opposed to nonfluorescent pristine fullerene.

1. Materials and methods

The water-soluble fullerene nanoparticles (C₆₀-TEGs) were prepared following previous procedure [3]. The nanoparticles were denoted as CT006, CT012, CT025, CT050, and CT100, according to initially used fullerene concentration in “toluene / tetraethylene glycol” reaction mixture (respectively 0.06, 0.12, 0.25, 0.5, and 1.0 mg/mL).

Absorption spectra were recorded on an MC 122 spectrophotometer (Proscan Special Instruments, Belarus) in quartz cuvettes. Triplet state decay traces were recorded using a home-made laser transient absorption setup.

The luminescence of singlet oxygen was measured using laser near-infrared lifetime spectrometer (detection range 950–1400 nm), which was created at the Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus [4-5]. Samples were excited by the third harmonic (355 nm) of an Nd:YAG laser (LS-2134, JV LOTIS TII, Belarus). Typical parameters of the laser were as follows: the pulse width of 15 ns, the pulse energy of 20 μJ, and the repetition rate of 15 Hz. The time channel width of the multiscaler (P7888-2, FAST ComTec GmbH) was set to 32 ns.

Independent measurements were carried out using a new more sensitive device [5-6], which is a modified version of the abovementioned laser NIR lifetime spectrometer. Samples were excited by laser pulses at a wavelength of 532 nm (DTL-314QT Nd:YAG laser, Laser-export Co. Ltd., Russia) with an energy of 1 μ J, a pulse duration of 10 ns, and a repetition rate of 5 kHz. Wavelength selection was achieved using a 1270-nm bandpass filter (13-nm FWHM, Axicon, Belarus), the center wavelength of which corresponds to the maximum of the $^1\text{O}_2$ luminescence (phosphorescence) spectrum. Four additional bandpass filters at 1200, 1250, 1300, and 1350 nm (10–12 nm FWHM, Thorlabs GmbH, Germany) were used. The 1250 nm and 1300 nm filters are off-center from the peak of the spectrum but still within the $^1\text{O}_2$ emission band. The 1200-nm and 1350-nm filters lie outside the $^1\text{O}_2$ band.

Singlet oxygen quantum yield, γ_Δ , is a ratio of number of produced singlet oxygen molecules to the number of absorbed quanta of excitation light by sensitizer molecules. The most common method of γ_Δ estimation is a comparative one. To evaluate γ_Δ from the C₆₀-TEGs, we compared intensities of near-infrared (~1270 nm) luminescence of $^1\text{O}_2$ generated by the C₆₀-TEGs and the tetra(N-methyl-4-pyridyl)-porphine (TMPyP) in water, the latter being a standard with $\gamma_\Delta^{st} = 0.77 \pm 0.04$. The common expression for the time dependence of the number of $^1\text{O}_2$ molecules may be derived under condition of pulsed laser excitation of the photosensitizer in a given volume of solution [6]:

$$[{}^1\text{O}_2](t) = \frac{\gamma_\Delta N_L (1 - 10^{-OD}) \tau_\Delta}{\tau_\Delta - \tau_T} \cdot \{\exp(-t/\tau_\Delta) - \exp(-t/\tau_T)\}, \quad (1)$$

where $[{}^1\text{O}_2]$ is the concentration of singlet oxygen molecules, γ_Δ is the singlet oxygen quantum yield, N_L is the number of quanta in the laser pulse, OD is the optical densities of the solute at the excitation wavelength, τ_Δ and τ_T are lifetimes of singlet oxygen and photosensitizer triplet state, respectively.

The intensity of $^1\text{O}_2$ emission is proportional to the concentration of produced $^1\text{O}_2$ molecules [6]:

$$I(t) = \frac{\alpha k_r}{n^2} [{}^1\text{O}_2](t) = I_0 \frac{\tau_\Delta}{\tau_\Delta - \tau_T} \cdot \{\exp(-t/\tau_\Delta) - \exp(-t/\tau_T)\}, \quad (2)$$

where α is a constant that contains geometrical and electronic factors of the detection system, k_r is $^1\text{O}_2$ radiative decay constant, n is the solvent refractive index, and

$$I_0 = \alpha k_r \gamma_\Delta N_L (1 - 10^{-OD}) / n^2, \quad (3)$$

Eq. (3) may be used to determine singlet oxygen quantum yields. Under the identical experimental conditions the γ_Δ from the modified fullerenes was calculated according to:

$$\gamma_\Delta = \gamma_\Delta^{st} \cdot \frac{I_0}{I_0^{st}} \cdot \frac{(1 - 10^{-OD})^{st}}{(1 - 10^{-OD})}, \quad (4)$$

In Eq. (4), the superscript “*st*” corresponds to the standard.

2. Results and discussion

We have employed two different classes of fullerene derivatives: (i) C₆₀(OH)_n, a covalent functionalized hydroxylated C₆₀, and (ii) the C₆₀-TEGs particles. Both of these fullerene derivatives are readily soluble in water. However, it has been reported that some functionalized fullerenes may form aggregates in polar media at high concentrations. To verify the formation of aggregates, UV-visible absorption spectra of different concentrations

of the C₆₀-TEGs and C₆₀(OH)_n in aqueous solution were recorded. We found that in water both C₆₀(OH)_n molecules and the C₆₀-TEGs particles were present in the monomeric state.

Diatomic oxygen is able to quench nanoparticle's triplet states resulting in formation of singlet oxygen, which is the main cytotoxic agent during photodynamic therapy of malignant tumors. Therefore, nanoparticles with long-lived triplet state are promising for medical treatment and diagnostics. Flash photolysis experiments resulted in longer triplet state lifetime for the modified fullerenes than for the porphyrin (Table 1).

Table 1. Lifetimes of triplet state of investigated sensitizers; lifetimes and quantum yields of singlet oxygen sensitized by the standard porphyrin and by the modified fullerenes in air equilibrated distilled water solutions.

Sample	τ_T^\dagger , μs	τ_T^\ddagger , μs	τ_Δ , μs	γ_Δ
TMPyP	1.9±0.1	1.8±0.1	3.7±0.1	0.77
CT006	9.0±1.2	13±1	1.9±0.4	0.16±0.03
CT012	9.2±1.1	11±1	2.5±0.4	0.15±0.02
CT025	9.3±1.7	11±1	1.7±0.4	0.18±0.03
CT050	7.1±0.8	10±1	2.3±0.3	0.20±0.03
CT100	7.0±1.4	8.9±0.9	2.3±0.4	0.19±0.03
C ₆₀ (OH) _n	5.9±1.3	6.2±1.5	1.6±0.8	0.06±0.02

[†] During flash photolysis, triplet state decay was monitored at 600 nm. [‡] Triplet state lifetimes, obtained from measurements of singlet oxygen luminescence. Confidence intervals for all values are stated at the 80% confidence level.

It is known, that every collision of oxygen and porphyrin molecule resulted in quenching of porphyrin triplet state. As we can see from the Table 1, in comparison with the porphyrin, the C₆₀-TEGs and C₆₀(OH)_n are effectively shielded from the interaction with ground state oxygen. TEG residues at the C₆₀-TEG particle's outer layer protect sufficiently excited triplet state from dissolved oxygen quenching. Also OH surface groups shield fullerene core of both the C₆₀-TEGs and C₆₀(OH)_n. Similar shielding effect was found for the number of fulleropyrrolidine and bismethanofullerenedendrimers in aerated organic solvents [2]. It was proofed that dendritic wedges are able to protect fullerene cores from the quenching of oxygen molecules.

In most pure solvents under 1 atm. pressure due to high concentration and diffusion rate of dissolved oxygen, triplet state lifetime is generally much shorter than singlet oxygen lifetime. Therefore, the rising part of ¹O₂ signal from Eq. (2) is described by τ_T and the decay part by τ_Δ . But if the sensitizer is effectively shielded from interaction with ground state oxygen, τ_T may become larger than τ_Δ . Consequently, denominator in Eq. (2) will be negative leading to $\tau_{rise} = \tau_\Delta$ and $\tau_{decay} = \tau_T$ which is so called inversion of kinetic phases in detected signal. As was mentioned above, the modified fullerenes are effectively shielded from interaction with ground state oxygen. Therefore, when illuminated by UV light, the C₆₀-TEGs and C₆₀(OH)_n produce clear kinetic signal of ¹O₂ luminescence at 1270 nm with inverted kinetic phases (Table 1, Fig. 1). Similar effect was observed for chlorin e₆ binding with polyvinylpyrrolidone in aqueous solutions [7].

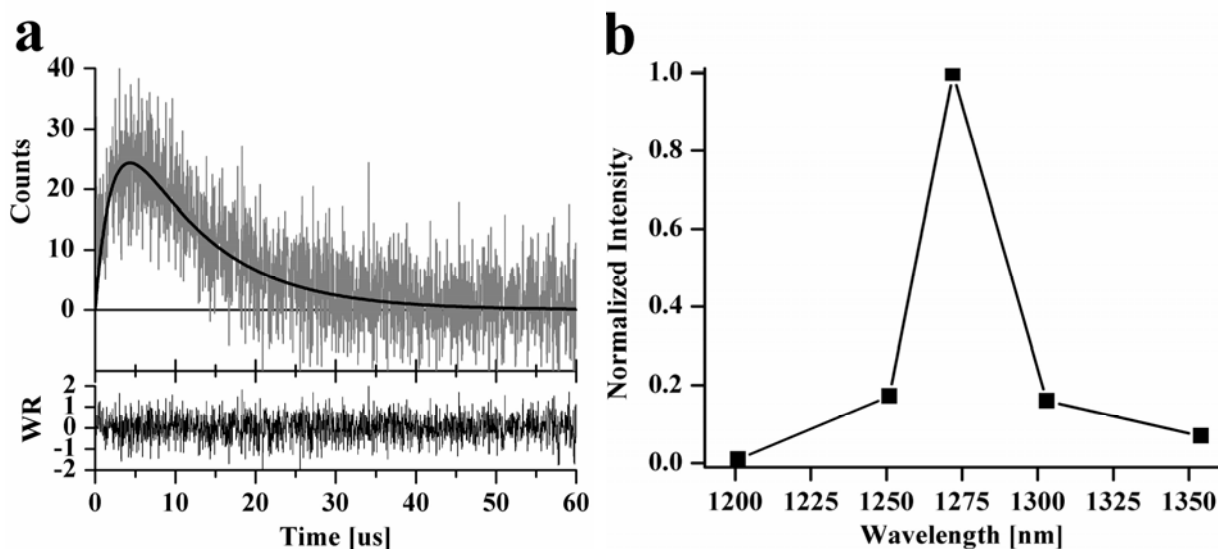


Fig. 1. $^1\text{O}_2$ luminescence from CT050 in water.

- (a) Kinetics of CT050-photosensitized luminescence of singlet oxygen in water at excitation wavelength 355 nm after 7.5×10^3 laser pulses. The time resolution is 32 ns/channel. The average noise level equal to 80 counts was subtracted from the signal. A solid line is the two-exponential curve fitting by Eq. (2). $^1\text{O}_2$ luminescence rise and decay times were found to be $2.3 \pm 0.5 \mu\text{s}$ and $10.3 \pm 1.8 \mu\text{s}$, respectively. WR are the weighted residuals;
- (b) Normalized time-integrated spectrum under 532 nm excitation

The biexponential fit of TMPyP signal at 1270 nm by Eq. (2) yields $\tau_T \sim 1.8 \mu\text{s}$, being the typical value of triplet state lifetime of this porphyrin, and $\tau_\Delta \sim 3.7 \mu\text{s}$ corresponding singlet oxygen lifetime in pure water [4-7]. There is no literature evidence of time-resolved investigations of the C_{60} -TEGs and $\text{C}_{60}(\text{OH})_n$ triplet state or their singlet oxygen generation in water. Data recorded at 1270 nm yielded time constants, τ_Δ (Table 1), being smaller than the typical value $3.7 \mu\text{s}$ in pure water.

After $^1\text{O}_2$ formation, it interacts both with solvent and with the C_{60} -TEGs molecules. Within the accuracy of measurements, rate constants of $^1\text{O}_2$ deactivation $k_\Delta = 1/\tau_\Delta \sim (0.5 \pm 0.1) \mu\text{s}^{-1}$ were the same for all C_{60} -TEGs. Based on FTIR analysis, the C_{60} -TEGs have high density of hydroxyl group (OH) which may act as an effective quencher of singlet oxygen luminescence. Moreover $^1\text{O}_2$ in $\text{C}_{60}(\text{OH})_n$ water solution has the same rate constants $k_\Delta \sim 0.6 \mu\text{s}^{-1}$ similar in the solutions of the fullerene nanoparticles. Therefore, the presence of hydroxyl termini is the reason of faster $^1\text{O}_2$ deactivation in solutions under investigation in comparison with water solution of porphyrinoid sensitizer, where singlet oxygen decays with a rate constant about $0.3 \mu\text{s}^{-1}$.

Time-resolved luminescence signals at 1270 nm were used to determine the efficiency of singlet oxygen generation by the modified fullerenes (Table 1). In this study, we also measured the γ_Δ of polyhydroxylfullerene ($\text{C}_{60}(\text{OH})_n$) purchased from MER Corp. to compare its capability of singlet oxygen generation with the newly synthesized water-soluble fullerene derivatives. The γ_Δ value for $\text{C}_{60}(\text{OH})_n$ was equal to 0.06, which was lower than those obtained from the C_{60} -TEGs. Therefore the C_{60} -TEGs more efficiently generate singlet oxygen than polyhydroxylfullerene.

Conclusions

For the first time the $^1\text{O}_2$ kinetic luminescence signals produced by polyhydroxylfullerene and C_{60} -TEGs nanoparticles were detected in water. The kinetic phases of singlet oxygen traces at 1270 nm from modified fullerenes were inverted since their triplet state lifetimes were longer than singlet oxygen decay.

Acknowledgements

The authors are greatly indebted to Professor B.M. Dzhagarov for fruitful discussion. This work was supported by Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (Grant No. Ph12KOR-002), National Research Foundation of Korea (Grant No. 2012K2A1-A2033135) and the KRIBB Initiative Program.

Literature

1. Yang W., Ratinac K. R., Ringer S. P., Thordarson P., Gooding J. J. and Braet F. / Carbon Nanomaterials in Biosensors: Should You Use Nanotubes or Graphene? // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – Vol. 49. – P. 2114 – 2138.
2. Accorsi G. and Armaroli N. / Taking advantage of the electronic excited states of [60]-fullerenes // *J. Phys. Chem. C* – 2010. – Vol. 114. – P. 1385–1403.
3. Jeong J., Jung J., Choi M., Kim J. W., Chung S. J., Lim S., Lee H. and Chung B. H. / Color tunable photoluminescent fullerene nanoparticles // *Adv. Mater.* – 2012. – Vol. 24. – P. 1999-2003.
4. Galievsky V. A., Stasheuski A. S., Kiselyov V. V., Shabusov A. I., Belkov M. V. and Dzhagarov B. M. / Laser NIR lifetime spectrometer with nanosecond time resolution // *Instrum. Exp. Tech.* – 2010. – Vol. 53. – P. 568–574.
5. Stasheuski A. S., Galievsky V. A., Dzhagarov B. M. / Highly sensitive laser spectrometers for near infrared and visible ranges // *Devices and methods of measurements: Scientific and Engineering Journal* – 2011. – #1(2) – P. 25–31.
6. Stasheuski A. S., Galievsky V. A., Knyukshto V. N., Ghazaryan R. K., Gyulkhandanyan A. G., Gyulkhandanyan G. V., and Dzhagarov B. M. / Water-soluble pyridyl porphyrins with amphiphilic N-substituents: Fluorescent properties and photosensitized formation of singlet oxygen // *J. Appl. Spectrosc.* – 2014. – Vol. 80. – P. 813–823.
7. Parkhats M. V., Galievsky V. A., Stashevsky A. S., Trukhacheva T. V. and Dzhagarov B. M. / Dynamics and efficiency of the photosensitized singlet oxygen formation by chlorin e6: The effects of the solution pH and polyvinylpyrrolidone // *Opt. Spectrosc.* – 2009. – Vol. 107. – P. 974–980.

Фуллереновые наночастицы как фотосенсибилизаторы для образования синглетного кислорода

А. С. Сташевский ^а, В. А. Галиевский ^а, Ми Джин Чои ^б, Джин Янг Джон ^б

^а *Институт физики им. Б.И. Степанова, Национальной академии наук Беларуси, пр-т Независимости 68, 220072, Минск, Беларусь*

E-mail: a.stasheuski@ifanbel.bas-net.by

^б *Исследовательский центр био- и нанотехнологий, Корейский исследовательский институт бионаук и биотехнологий, 125 Гвахангро, Юсонг, Тэджон 305-806, Республика Корея*

Определены кинетические характеристики люминесценции синглетного кислорода, образованного набором водорастворимых фуллереновых наночастиц. Время жизни триплетного состояния наночастиц больше, чем время жизни синглетного кислорода в воде. Квантовые выходы образования синглетного кислорода для исследованной серии наночастиц лежат в диапазоне 0,15-0,2 и существенно выше, чем квантовый выход образования синглетного кислорода полигидроксифуллереном, равный 0,6.

Ключевые слова: фуллерен, наночастица, синглетный кислород, квантовый выход, триплетное состояние.

Импедансная спектроскопия тонких нестехиометрических пленок диоксида олова

Д. В. Адамчук, В. К. Ксеневиц

Белорусский государственный университет, 220030 Минск, Беларусь

E-mail: AdamchukDV@bsu.by

Методом импедансной спектроскопии исследовалась электрическая проводимость тонких пленок диоксида олова. Нестехиометрические пленки SnO₂ были получены методом магнетронного распыления оловянной мишени с последующим двухстадийным окислительным отжигом. Рассчитаны эквивалентные схемы замещения образцов, учитывающие влияние параметров технологического процесса получения пленок диоксида олова на их микроструктуру и электрические свойства.

Ключевые слова: нестехиометрическая пленка диоксида олова, импедансная спектроскопия, микрокристаллическая структура, вакансии кислорода.

Введение

Диоксид олова является широкозонным полупроводником n-типа проводимости с шириной запрещенной зоны 3.54 — 3.9 эВ [1]. Тонкие слои диоксида олова находят широкое применение в качестве активных материалов в газовых сенсорах, прозрачных проводящих покрытиях для солнечных элементов [1-5]. Тип проводимости SnO₂ определяется отклонением состава от стехиометрии, а именно — дефицитом атомов кислорода. Величина максимального отклонения состава от стехиометрии δ в SnO_{2- δ} зависит от температуры и изменяется в интервале 10^{-3} — 10^{-2} % (ат.) [2], при этом основными дефектами в SnO₂ являются двукратно ионизованные вакансии кислорода, которые выступают в качестве доноров и создают n-тип проводимости [1].

Поверхность SnO₂ обладает хорошими адсорбционными свойствами и реакционной способностью благодаря наличию поверхностных и объемных кислородных вакансий, а также активного хемосорбированного кислорода. Известно, что наличие ионов кислорода на поверхности поликристаллических металлооксидных слоев влияет на их проводимость [2]. Адсорбированный кислород захватывает свободные электроны из объема, в результате чего объем обедняется свободными носителями заряда. При этом параметры области пространственного заряда зависят от величины плотности заряда на поверхности и могут изменяться вследствие изменения давления кислорода в окружающей атмосфере или при экспозиции слоев в среде, содержащей восстанавливающие реагенты [3].

Пленки SnO₂ могут быть получены различными методами, такими как высокочастотное магнетронное распыление, реактивное катодное распыление, электронно-лучевое испарение, импульсное лазерное напыление, гидролиз водно-спиртовых растворов хлоридов олова, пиролиз хлористого олова, золь-гель технология [4]. Благодаря сравнительной простоте одними из самых распространенных технологий получения пленок диоксида олова являются вакуумные методы. Следует отметить, что вакуумное осаждение пленок двуокиси олова испарением или распылением материалов стехиометрического состава приводит к потере кислорода. Ввиду этого используют более сложные реакционные методы осаждения, требующие контроля содержания кислорода в вакуумной камере. Однако возможен более простой способ получения, суть которого состоит в получении вакуумным методом тонкой пленки олова и ее последующее окисление на воздухе или в атмосфере, содержащей кислород [5]. В данной работе устанавливается роль вакансий кислорода и влияние межкристаллитных барьеров на проводимость тонких пленок SnO₂, полученных по подобной методике.

1. Экспериментальная часть

Тонкие пленки SnO_2 получали методом магнетронного распыления на постоянном токе в плазме аргона. Напыление производилось на стеклянные подложки. В качестве мишени использовалось металлическое олово чистотой 99.9 %. В результате магнетронного напыления формируется тонкая поликристаллическая пленка олова. Затем полученные пленки олова подвергали двухстадийному окислительному отжигу на воздухе. Первая стадия включала нагрев пленки (со скоростью ~ 10 °C/мин) до температуры 200 °C (вблизи температуры плавления Sn) и изотермический отжиг на протяжении 2 часов. Вторая стадия заключалась в нагреве (с такой же скоростью ~ 10 °C/мин) до температуры 450 °C и изотермическом отжиге в течение 1 часа. Затем часть полученных пленок подвергались отжигу в вакууме, необходимому для преобразования микроструктуры и перераспределения кислородных вакансий в пленке. Электрические свойства системы исследовались методами импедансной спектроскопии. Измерения импеданса $Z=Z'+iZ''$ пленок SnO_2 в диапазоне частот $f = 20$ Гц – 2 МГц проводились измерителем LCR Agilent E4980A при амплитуде напряжения синусоидального сигнала 40 мВ. Моделирование эквивалентными схемами проводилось с использованием программы EIS Spectrum Analyser 1.0.

2. Импедансные спектры и их обсуждение

На рисунке 1 приведен годограф импеданса пленок диоксида олова, полученных в результате двухстадийного отжига при температурах 200°C и 450°C пленок олова.

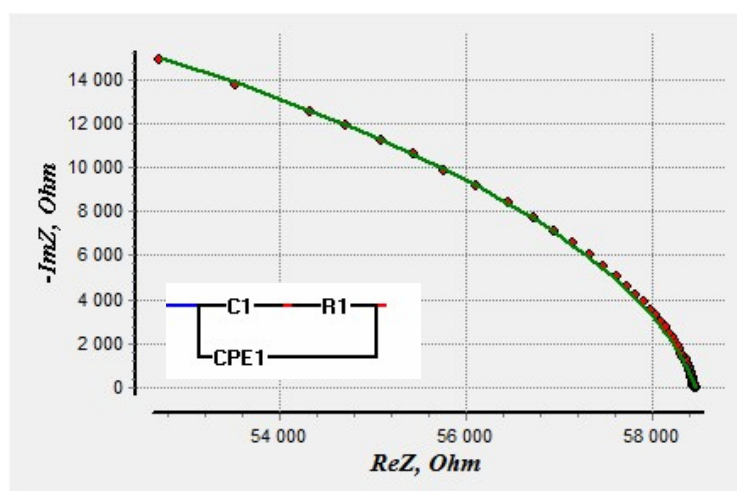


Рис 1. Импеданс пленок SnO_2 , полученных в результате двухстадийного отжига при температурах 200°C и 450°C.

Импеданс пленок моделируется схемой, представленной на вставке к рисунку 1, включающей две параллельных ветви, содержащие конденсатор $C1$, резистор $R1$ и $CPE1$ -элемент (элемент постоянной фазы). Импеданс данного элемента имеет вид: $Z = A^{-1}(j\omega)^{-n}$, где A – числовой коэффициент; n – показатель степени, обозначающий фазовое отклонение [6]. Следует отметить, что данный элемент не имеет строго определенного физического смысла и является обобщенным и универсальным средством для моделирования импеданса обширного класса систем с различной микроструктурой [6,7]. В результате моделирования вычислено, что для данного элемента $n = 0.94$, следовательно, при моделировании пленок, полученных магнетронным напылением олова с последующим окислительным отжигом, импеданс CPE -элемента эквивалентен импедансу емкостного элемента [6]. Как отмечено в работе [7], наличие элемента CPE в эк-

вивалентной схеме может быть обусловлено поликристаллическостью изучаемой пленки диоксида олова. Схема, включающая два параллельных емкостных элемента, используется для моделирования импеданса в невырожденных полупроводниках n-типа с наличием мелких и глубоких примесных уровней в запрещенной зоне [8]. Следует отметить и высокую расчетную емкость конденсатора C1, которая по результатам моделирования имеет порядок 10^{-5} Ф. Подобные экспериментальные результаты можно объяснить процессами поляризации в межкристаллитной области. Наличие распределенной емкости не позволяет интерпретировать экспериментально определенную емкость как характеристику непосредственно самого материала [9]. Полученная эквивалентная схема может соответствовать случаю формирования в результате отжига микрокристаллической структуры с кислородными вакансиями.

Для увеличения электрической проводимости пленок диоксида олова проводился их изотермический отжиг в вакууме, в результате которого происходит перераспределение кислородных вакансий в образце и увеличение их концентрации. На рисунке 2 представлен годограф импеданса пленки диоксида олова, подвергшейся вакуумному отжигу в течение 1 часа.

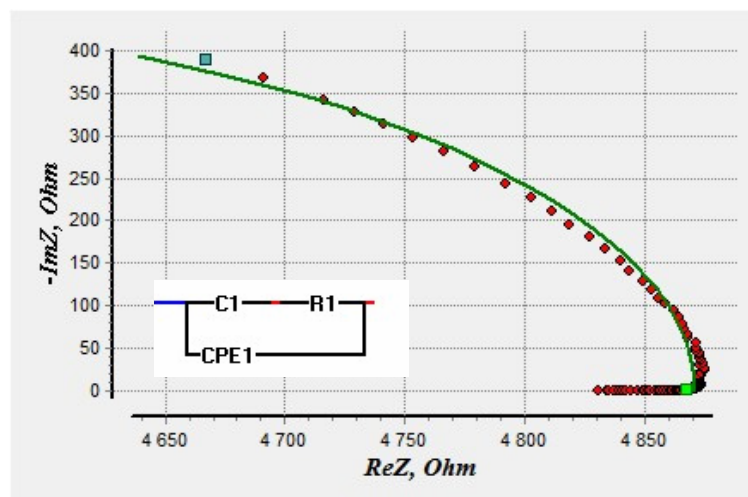


Рис 2. Импеданс пленок SnO₂, полученных в результате двухстадийного отжига при температурах 200 °С и 450 °С с последующим вакуумным отжигом при 450 °С.

В результате моделирования получено, что показатель степени n для элемента CPE1 близок к нулю, следовательно, в данном случае CPE-элемент соответствует резистору [6], расчетная емкость конденсатора C1 имеет порядок 10^{-12} Ф. В результате отжига в вакууме вклад элемента CPE преобразуется от эквивалентного конденсатору к эквивалентному резистору. Существенное изменение параметров эквивалентной схемы можно связать с увеличением размера микрокристаллитов, уменьшением потенциальных барьеров между ними, а также с перераспределением вакансий кислорода в образце и увеличением их концентрации.

Заключение

Таким образом, нами были получены пленки нестехиометрического диоксида олова методом магнетронного распыления мишени Sn с последующим двухстадийным отжигом на воздухе. С использованием метода импедансной спектроскопии было установлено, что в процессе окислительного отжига формируется микрокристаллическая пленка диоксида олова. Обнаружено влияние отжига в вакууме на микроструктуру об-

разца, которое заключается в увеличении концентрации вакансий кислорода и увеличению размеров микрокристаллитов.

Литература

1. Давыдов, С.Ю. Адсорбция молекул кислорода и окиси углерода на диоксиде олова / С.Ю. Давыдов, В.А. Мошников, А.А. Федотов // Журнал технической физики. – 2006. – Т. 76, № 1.– С. 141-142.
2. Гаськов, А.М. Влияние микроструктуры полупроводниковых сенсорных материалов на хемосорбцию кислорода на их поверхности / М.Н. Румянцева, Е.А. Макеева, А.М. Гаськов // Рос. хим. ж. – 2008. – Т. 52, № 2. – С. 122-129.
3. Кисин, В.В. Влияние адсорбции кислорода на проводимость тонких пленок оксида олова / В.В. Кисин, В.В. Сысоев, С.А. Ворошилов, В.В. Симаков // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34, № 3.– С. 314-317.
4. Пронин, И.А. Анализ концентрации собственных дефектов при создании газочувствительных структур на основе диоксида олова / И.А. Пронин // Молодой учёный. – 2012. – № 8. – С. 9-11.
5. Домашевская, Э.П. Образование окислов в нанослоях олова / Ю.А. Юраков, С.В. Рябцев, О.Л. Чувенкова, Э.П. Домашевская // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2004. – Т. 9, № 4.– С. 415-421.
6. Буянова, Е.С. Учебно-методический комплекс дисциплины "Импедансная спектроскопия электролитических материалов" [Электронный ресурс] / Е.С. Буянова, Ю.В. Емельянова ; Федер. агентство по образованию, Урал. гос. ун-т им. А. М. Горького, ИОИЦ "Нанотехнологии и перспективные материалы" [и др.]. – Электрон. дан. (8,23 Мб). – Екатеринбург : [б. и.], 2008. – 70 с.
7. Barsoukov, E. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications. / E. Barsoukov, J. Ross Macdonald. – Second Edition. – John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005. – 595 p.
8. Goossens, A. The space charge capacitance of non-degenerate semiconductors with shallow and deep impurity levels / Albert Goossens // Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. – 1991. – Vol. 317. – P. 27-42
9. Галеева, А.В. Исследование проводимости полупроводниковых структур методом импедансной спектроскопии : дисс. ... канд. физико-математических наук / А.В. Галеева ; Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. – Москва, 2010. – 111 с.

Impedance spectroscopy of non-stoichiometric tin dioxide thin films

D. Adamchuck, V. Ksenevich

Belarusian State University, 220030 Minsk, Belarus

E-mail: AdamchukDV@bsu.by

Electrical conductivity of thin tin dioxide films has been investigated by means of impedance spectroscopy. Nonstoichiometric SnO₂ films have been fabricated by magnetron sputtering of tin target followed by a two-step oxidation annealing. Equivalent circuits of samples, taking into account influence of technological parameters of fabrication of tin dioxide films on their microstructure and electrical properties, have been calculated.

Keywords: nonstoichiometric film tin dioxide, impedance spectroscopy, microcrystalline structure, oxygen vacancies.

Сравнительный анализ спектров ГКР порфириновых нанотрубок на основании квантово-химических расчётов

С. Д. Гоголева

Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь

E-mail: gogoleva.svetlana1@mail.ru

Данная работа посвящена изучению электронных и колебательных спектров порфириновых нанотрубок. В дополнение к экспериментальным данным были рассчитаны колебания порфиринового макроцикла с помощью программы HyperChem. Отнесение колебаний в спектрах ГКР было произведено на основе квантово-химических расчётов молекулы порфирина. Обсуждается геометрия сорбции порфириновых нанотрубок на поверхность серебра.

Ключевые слова: порфириновые нанотрубки, спектр ГКР, квантово-химические расчёты.

Порфирин – это производная молекулы порфина, которая содержит четыре пиррольных кольца, объединенных метиновыми мостиками, в общую систему сопряжения [1]. Тетрапиррольные макроциклы входят в состав гемоглобина, хлорофилла и ряд других биологических наноструктур, которые играют важную роль в процессах жизнедеятельности, что определяет актуальность их изучения.

В данной работе были проведены исследования образцов порфириновых нанотрубок на основе порфирин-тектонов в водно-буферном растворе (ПНТ). В рамках научной кооперации ПНТ были предоставлены канд. хим. наук В.Б Шейниным (Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия). Для регистрации спектров гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) использовались резонансные плазмонные частицы серебра, приготовленные по известной методике [2], лазерный спектрометр КР (ЛОМО-52) с аргоновым лазером на длине волны возбуждения 488 нм. Для регистрации спектров поглощения использовался спектрофотометр Specord-200 (Zeiss).

Хотя электронная структура порфиринов (Рис. 1, а) достаточно сложна, их электронный спектр поглощения (ЭСП) относительно прост и достаточно характерен для тетрапиррольных соединений. Отличительной особенностью порфиринов является наличие в ЭСП в области 400-440 нм интенсивной полосы S_{0e} (или B -полосы [1,3]). В ЭСП в интервале 500-660 нм также наблюдаются характерные для порфиринов четыре полосы меньшей интенсивности, соответствующие электронным и электронно-колебательным переходам (Q -полосы [1,3]) (Рис. 2). Наличие в спектрах поглощения исследуемых образцов полосы с $\lambda_{\text{макс}} = 721$ нм (Рис. 2.) свидетельствует об образовании агрегатов J типа (Рис. 1, б), из которых формируются порфириновые нанотрубки (Рис. 1, в).

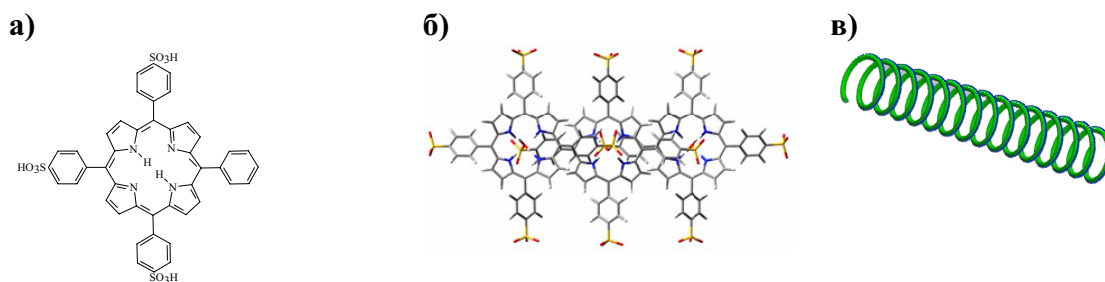


Рис. 1. а) молекула порфирин-тектона $H_2P(Ph)(PhSO_3H)_3$; б) порфириновый j -агрегат; в) порфириновая нанотрубка.

На рис. 2 и 3 приведены, соответственно, спектры поглощения и ГКР двух образцов порфириновых нанотрубок.

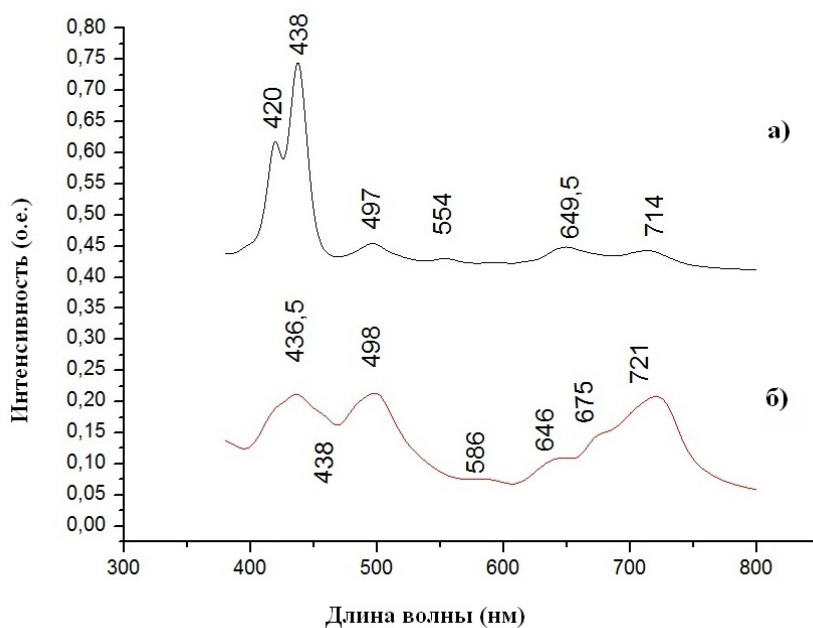


Рис. 2. а) Спектры поглощения образца №2; б) спектр поглощения образца №3

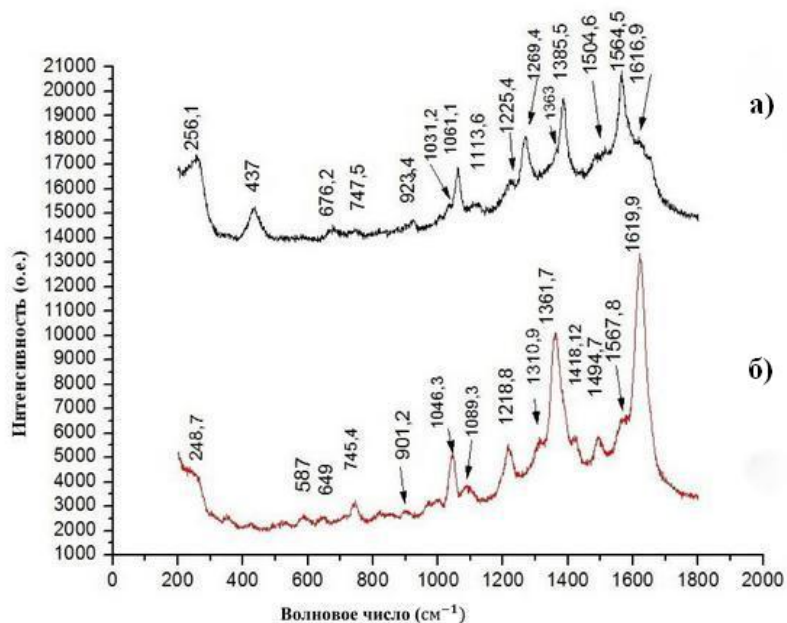


Рис. 3. а) спектр ГКР порфиринов образца №2;
б) спектр ГКР порфиринов образца №3

Различия в спектрах поглощения исследуемых образцов №2 и №3 (рис. 2) определяются, главным образом, относительными интенсивностями полос поглощения

с $\lambda_{\text{макс}} = 497$ нм и $\lambda_{\text{макс}} = 721$ нм. Эти отличия можно связать с различными концентрациями J-агрегатов, содержащихся в этих образцах.

С помощью программы HyperChem был рассчитан колебательный спектр порфириновой платформы (Рис. 4), и на основании сравнений этого спектра и экспериментального спектра ГКР было выполнено отнесение колебаний [3,4], наблюдаемых в спектре ГКР исследованных образцов. Расчёт колебательного спектра выполнен на основании полуэмпирических методов. Различия в спектрах ГКР обоих образцов (рис. 3) обусловлены изменением относительной интенсивности полос колебаний атомов, принадлежащих кольцам 2 и 4 порфириновой платформы (рис. 4).

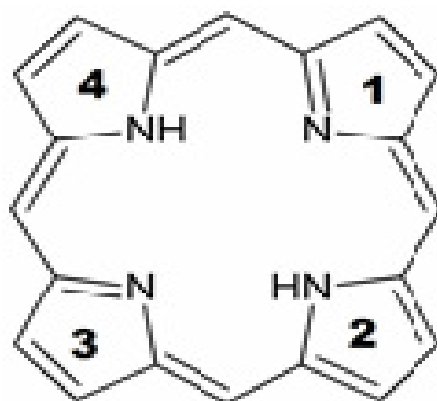


Рис. 4. Порфириновая платформа.

Таблица 1. Отнесение колебаний молекулы порфирина

Полоса, см^{-1}	Отнесение колебаний
359	$\gamma(\text{CCC}), \gamma(\text{CNC})$ колец 1,2,3,4
587	$\text{æ}(\text{CNC})$ колец 1,2,3,4
643	$\text{æ}(\text{CNC})$ колец 1,2,3,4
664	$\text{æ}(\text{CNC})$ колец 1,2,3,4
672	$\text{æ}(\text{CNC})$ колец 1,2,3,4, $\text{æ}(\text{CCC})$
830	$\gamma(\text{CCC})$ колец 1,2,3,4
914	$\text{æ}(\text{CNC})$ колец 1,2,3,4, $\text{æ}(\text{CCC})$
931,5	$\text{æ}(\text{CNC})$ колец 1,2,3,4
1066	$\gamma(\text{CNC})$ колец 1,2,3,4, $\gamma(\text{CCC}), \text{q}(\text{N-H})$
1111	$\text{Q}(\text{N-C})$ колец 1,3, $\gamma(\text{CNC})$ колец 2,4, $\text{Q}(\text{C-C}), \text{q}(\text{N-H})$
1119	$\text{Q}(\text{C-C})$ колец 1,2,4, $\gamma(\text{CCC})$
1218	$\text{Q}(\text{N-C})$ колец 1,2,3,4
1225	$\text{Q}(\text{C-N})$ колец 1,2,3,4, $\beta(\text{CCH})$
1266	$\text{Q}(\text{C-N})$ колец 1,2,3,4, $\gamma(\text{CCC})$ $\beta(\text{CNH})$ у колец 1,2,3,4
1383	$\text{Q}(\text{C-N})$ колец 2,4, $\text{Q}(\text{C-C})$ колец 1,2,3,4, $\beta(\text{CNH})$
1558	$\text{Q}(\text{C-N})$ колец 2,4, $\text{Q}(\text{C-C})$ колец 1,2,3,4, $\beta(\text{CNH}), \beta(\text{CCH})$

На основании расчетных данных таблицы и соотношения полос спектра ГКР для исследованных образцов №2 и №3 можно заключить, что в случае ПНТ №2 самые слабые колебания можно отнести к кольцу 4, тогда как для образца №3

высокоинтенсивные колебания характерны для кольца 4, а слабоинтенсивные - для кольца 2. Эти корреляции позволяют предположить, что при сорбции на поверхности наночастиц серебра кольца 2 и 4 порфиринового макроцикла находятся в более тесном контакте с поверхностью, чем кольца 1 и 3. Это, в свою очередь, может привести к непланарной деформации порфириновых макроциклов при формировании нанотрубок.

Заключение

Получены спектры ГКР порфириновых нанотрубок и выполнено отнесение колебательных полос, наблюдаемых в спектрах. Анализ интенсивностей полос в спектрах ГКР порфириновых нанотрубок показывает, что при формировании ПНТ и их адсорбции на поверхности резонансных частиц серебра наибольшее усиление испытывают колебания пиррольных колец 2 и 4.

Литература

1. Гуринович, Г.П. Спектроскопия порфиринов / Г.П. Гуринович, А.Н. Севченко, К.Н. Соловьёв // Успехи физических наук. – 1963 г. – Т. LXXIX, вып. 2 – С. 1–234.
2. Lee, P. C. Adsorption and Surface enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Solutions / P. C. Lee, D. Meisel // J. Phys. Chem. – 1982. – Vol. 86. – P. 3391–3395.
3. Спектроскопия комбинационного рассеяния света в газах и жидкостях / А. Вебер [и др.] ; под. ред. А. Вебера; пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 373 с.
4. Гулис, И.М. Люминесценция : пособие для студентов физ.фак. / И.М. Гулис, А.И. Комяк. – Минск : БГУ, 2009. – 287 с.

Comparative analysis of the SERS spectra of porphyrin nanotubes on the basis of quantum-chemical calculations

S. D. Gogoleva

*Yanka Kupala Grodno State University, Grodno, Belarus
E-mail: gogoleva.svetlana1@mail.ru*

This work is devoted to the study of SERS spectra for porphyrin nanotubes. Using HyperChem, semi-empirical methods vibration spectra have been calculated. On the basis of the comparison of experimental and theoretical intensities in vibrational spectra some non-planar changes for porphyrin macrocycle in PNT were proposed upon their fixation on silver nanoparticles.

Keywords: porphyrin nanotubes, SERS spectra, quantum and chemical calculations

Изменение концентрации радиационных дефектов в микрокристаллах фторида лития при отжиге после облучения гамма-излучением

А.Н. Новиков

Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

E-mail: novalexey@mail.ru

Измерена люминесценция поверхностных радиационных дефектов в микрокристаллах фторида лития. Получены кинетики изменения концентрации объемных радиационных дефектов F_2 и поверхностных радиационных дефектов в микрокристаллах фторида лития при пострadiационном отжиге. Данные зависимости характеризуются различными временными константами, что обусловлено различием свойств подвижных радиационных дефектов на поверхности и в объеме кристалла.

Ключевые слова: центры окраски, фторид лития, поверхность, люминесценция.

Введение

Благодаря свойствам центров окраски (ЦО), образуемым в кристаллах фторида лития (LiF) под действием ионизирующих излучений, кристаллы фторида лития находят широкое применение в разных сферах науки и технологиях [1-6].

При отжиге микрокристаллов фторида лития в пострadiационный период в них происходят процессы агрегации как объемных, так и поверхностных радиационных дефектов. Процессы агрегации объемных радиационных дефектов в кристаллах фторида лития детально изучены в [7]. Однако, остаются невыясненными особенности образования радиационных дефектов на поверхности кристаллов LiF. Характерные линейные размеры микрокристалла на 3 – 4 порядка превышают период кристаллической решетки, следовательно, влияние поверхности на протекание процессов агрегации внутри микрокристалла незначительно. В данной работе исследуются изменения концентрации радиационных дефектов на поверхности и в объеме микрокристаллов фторида лития при пострadiационном отжиге.

1. Экспериментальные образцы и измерения

Для изготовления микрокристаллов LiF были использованы номинально чистые кристаллы LiF. Образцы компактировались в таблетки цилиндрической формы.

Все образцы подвергались радиационному облучению гамма излучением при одинаковых условиях. Облучение осуществлялось при температуре $T = 77$ К. После окончания процесса облучения образцы поочередно извлекались и отжигались при температуре $T = 300$ К.

В процессе отжига регистрировались изменения интенсивностей полос в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) и спектрах возбуждения люминесценции (СВЛ) для ЦО, принадлежащих объемным и поверхностным радиационным дефектам. При используемых дозах облучения и создаваемых концентрациях исследуемых центров предполагалось, что интенсивность люминесценции пропорциональна концентрации соответствующих радиационных дефектов.

2. Экспериментальные результаты

После начала процесса отжига через фиксированные промежутки времени регистрировались спектры ФЛ микрокристаллов фторида лития при возбуждении излучением с длиной волны $\lambda_{\text{возб}} = 440$ нм (рисунок 1) и СВЛ на длине волны регистрации $\lambda_{\text{рег}} = 670$ нм (рисунок 2). Излучение с длиной волны $\lambda_{\text{возб}} = 440$ нм попадает в полосы поглощения объемных радиационных дефектов типа F_2 (положение

максимума полосы люминесценции $\lambda_{\text{макс}} = 675$ нм) и F_3^+ ($\lambda_{\text{макс}} = 540$ нм), а также поверхностных радиационных дефектов, имеющих полосу люминесценции в области $\lambda_{\text{макс1}} = 670$ нм. Следовательно, в спектре люминесценции присутствуют полосы люминесценции всех указанных радиационных дефектов. Полосы люминесценции поверхностных и объемных радиационных дефектов сильно перекрываются, поэтому для отслеживания изменения концентрации радиационных дефектов предпочтительнее использовать СВЛ образцов на длинах волн регистрации, соответствующих максимумам полос люминесценции радиационных дефектов.

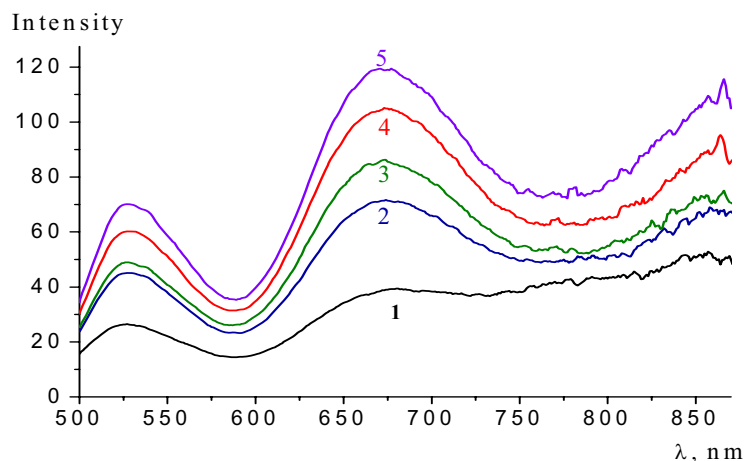


Рис. 1. Динамика изменения спектров люминесценции ЦО в микрокристаллах фторида лития при пострadiационном отжиге (длина волны возбуждающего излучения $\lambda = 440$ нм, время измерения увеличивается в последовательности 1→5).

Определено, что на длине волны 670 нм люминесцируют объемные ЦО F_2 и поверхностные радиационные центры, обнаруженные ранее [8]. При этом было определено [8], что полосы поглощения данных радиационных дефектов расположены в различных спектральных диапазонах. Поэтому, для исследования кинетики образования объемных центров F_2 и поверхностных радиационных дефектов при пострadiационном отжиге в микрокристаллах фторида лития регистрировались спектры СВЛ на длине волны регистрации $\lambda = 670$ нм через фиксированные промежутки времени от начала отжига образцов (рисунок 2).

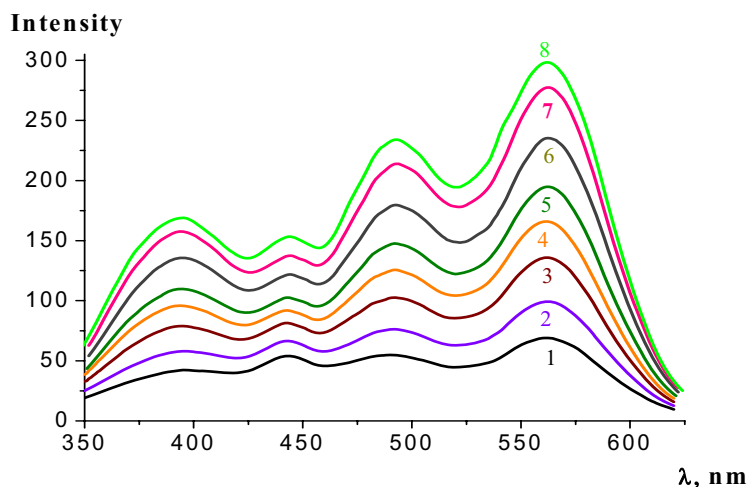


Рис. 2. Эволюция СВЛ микрокристаллов фторида лития на длине волны регистрации $\lambda = 670$ нм в процессе пострadiационного отжига при $T = 300$ К (увеличение времени измерения в последовательности 1→8).

Для разложения приведенных спектров на составляющие полосы был использован программный пакет Origin 8.0. С помощью инструмента Multi-peak fit проводилось разложение спектра на спектральные полосы гауссовой формы (рисунок 3). Определялись положение максимумов полос, полуширина полос, интенсивность в максимуме, а также интегральная интенсивность полос. Зависимости интенсивности $I_{\lambda_i}(t)$ в максимуме полос поглощения от времени отжига t микрокристаллов фторида лития приведены на рисунке 4.

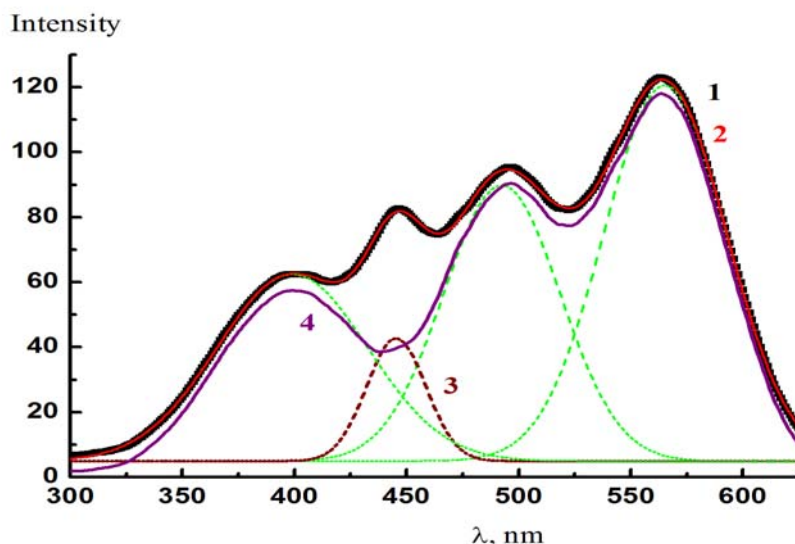


Рис.3. Разложения СВЛ микрокристаллов фторида лития на длине волны регистрации $\lambda = 670$ нм на компоненты: 1 – измеренный спектр, 2 – аппроксимирующая кривая, 3 – спектр СВЛ объемного дефекта типа F_2 , 4 – СВЛ поверхностного радиационного дефекта.

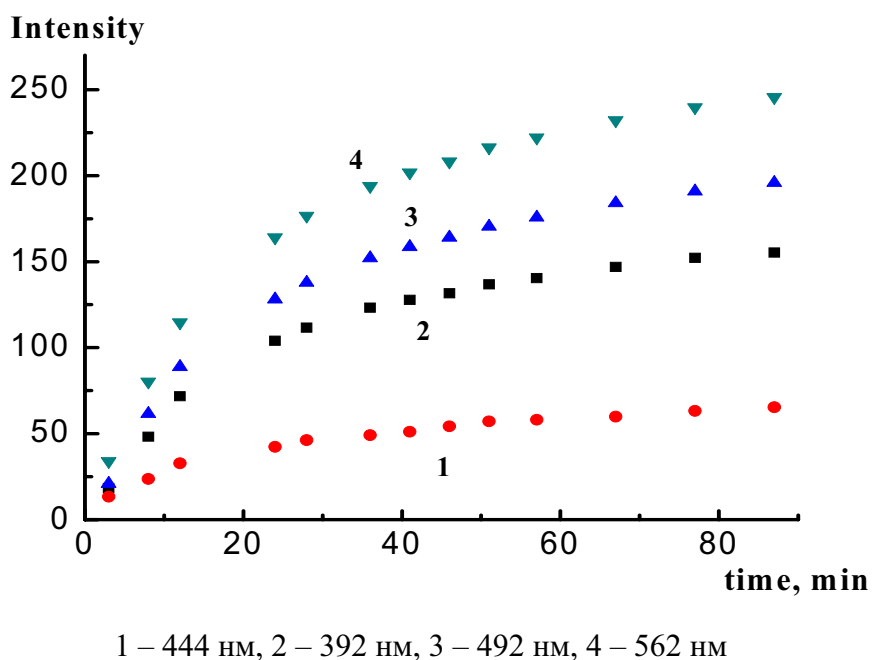


Рис. 4. Кинетики интенсивности $I_{\lambda_i}(t)$ в максимуме полос СВЛ ($\lambda_{рег}=670$ нм) от времени t пострadiационного отжига микрокристаллов фторида лития.

Интенсивности полос в СВЛ, принадлежащих поверхностному радиационному дефекту ($\lambda_1 = 396$ нм, $\lambda_2 = 497$ нм, $\lambda_3 = 563$ нм), изменяются с течением времени пропорционально. Все зависимости аппроксимировались двумя экспонентами в программе Origin 8.0, для которых определялись временные постоянные τ . Полученные константы усредненные по трем длинам волн составляют $\tau_{1п} = 11.8$ мин и $\tau_{2п} = 61.8$ мин для поверхностных радиационных дефектов, и $\tau_{1о} = 9.5$ мин и $\tau_{2о} = 59.8$ мин для объемных центров окраски F_2 при температуре отжига микрокристаллов $T = 300$ К. Последние величины близки к значениям временных констант роста ЦО F_2 в кристаллических пластинках фторида лития при пострadiационном отжиге в одинаковых с микрокристаллами условиях. Можно считать, что данные зависимости отражают изменение концентраций радиационных дефектов в процессе отжига.

Заключение

Измерена люминесценция поверхностных радиационных дефектов в микрокристаллах фторида лития. Получены кинетики изменения концентрации объемных радиационных дефектов F_2 и поверхностных радиационных дефектов в микрокристаллах фторида лития при пострadiационном отжиге. Данные зависимости характеризуются различными временными константами, что обусловлено различием свойств подвижных радиационных дефектов на поверхности и в объеме кристалла.

Литература

1. Bonfigli F, Campurra G, Montereali R. M., Vincenti M.A. / Lithium fluoride: not only dosimetry, but also X ray imaging // G Ital Med Lav Ergon. – 2011. – Vol. 33. – P. 391-394.
2. Basiev, T.T. “Color Center Lasers”, Handbook of Laser / T.T. Basiev, P.G. Zverev, S.B. Mirov – Physics Technology and application, 2003.
3. Непомнящих, А. И. Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения / Непомнящих А. И., Мироненко С. Н., Афонин Г. П., Селявко А. И. – Новосибирск: Наука, 1985. – С. 49 – 52.
4. Moscovitch M. / Radiat. Prot. Dosim. – 1999 – V. 85, № 1 – 4 P 49 – 56.
5. R. W. Christy, N. M. Johnson, R. R. Wilbarg / Thermoluminescence and color centers in LiF // JAP. – 1967. – Vol. 38, N. 5. – P. 2099 – 2106.
6. Bonfigli F., Montereali R. M., Vincenti M.A., Nichelatti E. / Detectors based on machine-readable LiF film for imaging of radiation in nano-bio-photonics // ENEA Report – 2011.
7. Процессы формирования агрегатных центров окраски в кристаллах фторида лития после радиационного облучения / А.П. Войтович, М.В. Войтикова, В.С. Калинов, Е.Ф. Мартынович, А. Н. Новиков, Л.П. Рунец, А.П. Ступак, Р.М. Монтереели, Дж. Балдакини // ЖПС. – 2010. – Т. 77, № 6. – С. 922–933.
8. Люминесцентные свойства поверхностных радиационных дефектов во фториде лития / А. П. Войтович, В. С. Калинов, Е. Ф. Мартынович, А. Н. Новиков, Л. П. Рунец, А. П. Ступак // ЖПС. – 2013. – Т. 80, № 5. – С. 731–736.

Применение метода конечных элементов для моделирования состояний зарядового кубита на основе донора в кремнии

Е. А. Левчук

Белорусский государственный университет, 220030 Минск, Беларусь

E-mail: liauchuk.alena@gmail.com

Рассмотрено применение метода конечных элементов для квантовомеханического моделирования электронных состояний вблизи поверхности полупроводника во внешнем электрическом поле. Разработана методика апостериорной оценки погрешности вычисления энергии. Получены зависимости критического потенциала, определяющего перемещение электрона от донора к затвору, от геометрических параметров системы. Изучено влияние размеров затвора на эффективность управления волновой функцией.

Ключевые слова: зарядовый кубит, волновая функция, донор, моделирование, энергетический уровень.

Введение

В настоящее время одними из наиболее перспективных физических объектов для реализации квантовых вычислений и квантовых средств связи являются одиночные атомы мелких примесей, размещенные на поверхности полупроводника. Примером такого объекта является квантовый процессор на основе примесных атомов фосфора в кремниевой матрице, который был предложен Кейном ([1]).

Одним из важных элементов этой реализации является возможность управления процессом ионизации одиночного донора, расположенного вблизи поверхности раздела сред, с помощью электрического поля. Проблема описания волновых функций и энергетического спектра донорного электрона приводит к задаче для стационарного уравнения Шредингера.

Влияние внешнего электрического поля на донорный электрон вблизи границы диэлектрик-полупроводник исследовалось ранее в работах в [2-3] с использованием метода Ритца с небольшим размером базиса. В работах [2-3] рассматривалось однородное внешнее электрическое поле, что соответствует затвору, представляющему собой бесконечную заряженную плоскость. На практике же предполагается реализация затвора конечных размеров. Этот вариант был рассмотрен в работах [4] (где рассматривался затвор в виде полосы конечной ширины, окруженный металлическим экраном, имеющим нулевой потенциал) и [5] (где затвор представлял собой тонкий круглый диск, находящийся в изотропном полупроводнике).

1. Постановка задачи

В данной работе рассматривалась система, в которой внешнее электрическое поле как полагалось однородным, так и считалось созданным дискообразным затвором. Область $z > 0$ полагалась заполненной полупроводником с диэлектрической проницаемостью ϵ_l , в плоскости $z = 0$ находился тонкий затвор в виде диска диаметра d , заряженный до потенциала Φ_0 . Центр диска находился в начале координат. На оси затвора на расстоянии z_0 от него находился донор. Предполагалось, что толщина диэлектрика (t_{ox}) между металлическим затвором и полупроводником настолько мала, что не влияет на распределение потенциала ($t_{ox} \rightarrow 0$), но при этом препятствует выходу электрона из полупроводника.

Для затвора конечных размеров рассматривались два типа граничных условий на поверхности $z = 0$. В первом случае считалось, что область $z < 0$ заполнена

диэлектриком. Во втором случае на участке границы $z = 0$, $\rho > d/2$ потенциал электрического поля полагался равным нулю, т.е. считалось, что затвор окружен заземленным металлическим экраном.

Электронные состояния рассматривались в приближении эффективной массы, которая считалась изотропной. Задача для уравнения Шредингера для волновой функции ψ и энергии E электрона при наличии вблизи границы донорного центра запишется в виде (ρ, z) - цилиндрические координаты):

$$\left(\hat{T} + \hat{V}_g + \hat{V}_D + \hat{V}_{D'} + \hat{V}_{im}\right)\psi = E\psi, \quad \rho > 0, z > 0, \quad (1)$$

$$\psi|_{z=0} = 0, \quad \rho > 0, \quad \left.\frac{\partial\psi}{\partial\rho}\right|_{\rho=0} = 0, \quad z > 0, \quad (2)$$

$$\psi \xrightarrow{\rho \rightarrow +\infty} 0, \quad z > 0, \quad \psi \xrightarrow{z \rightarrow +\infty} 0, \quad \rho > 0. \quad (3)$$

Гамильтониан включает в себя следующие слагаемые: \hat{T} – оператор кинетической энергии, \hat{V}_D – потенциальная энергия взаимодействия электрона и донора, $\hat{V}_{D'}$ – потенциальная энергия взаимодействия электрона и изображения донора, \hat{V}_{im} – потенциальная энергия взаимодействия электрона со своим изображением, \hat{V}_g – потенциальная энергия электрона во внешнем поле.

Для случая, когда область $z < 0$ заполнена диэлектриком, формула для определения \hat{V}_g приведена в [6], если же диск окружен заземленным экраном - в [7].

Выражения для операторов $\hat{V}_{D'}$ и \hat{V}_{im} зависят от вида граничных условий на поверхности полупроводника.

2. Численное решение уравнения Шредингера

Для решения задачи (1) – (3) использовался метод конечных элементов. При этом неограниченная область $(0, +\infty) \times (0, +\infty)$, в которой определена задача, заменялась конечной областью $(0, L_\rho) \times (0, L_z)$, а волновая функция аппроксимировалась с помощью кусочно-линейных пробных функций на треугольной сетке. Погрешность вычислений сильно зависит от величины выбранной области.

Еще одним фактором, влияющим на погрешность метода, является дискретизация исходного уравнения. Относительная погрешность в энергии основного состояния, вызванная этим фактором, есть функция $O(h^2)$, где h - диаметр наибольшего элемента. Таким образом, при достаточно малых h погрешность можно считать равной Ch^2 , где C - некоторая константа.

Для оценки C вычислялась погрешность в энергии основного состояния относительно энергии, вычисленной на сетке с малым диаметром элемента h_0 . Аппроксимируя зависимость относительной погрешности от h , можно получить приближенное значение константы C . Графики функций вида Ch^2 , аппроксимирующие зависимость относительной погрешности от диаметра элемента, приведены пунктирными линиями на Рис 1. Таким образом, порядок относительной погрешности не превышает 10^{-3} .

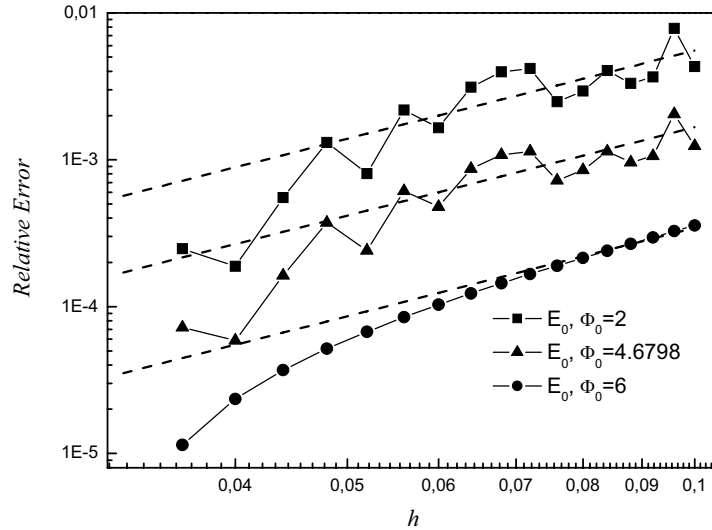


Рис. 1. Зависимость относительной погрешности энергии основного состояния от диаметра элемента для области размера $L_\rho = L_z = 10$; $d = 4$, $z_0 = 8$. Погрешность определялась относительно величины энергии, вычисленной на сетке с диаметром элемента $h_0 = 0.032$.

3. Результаты численного моделирования

Основной качественной характеристикой рассматриваемой системы является критический потенциал (Φ_{0c}) - потенциал на затворе, при котором происходит переход максимума квадрата волновой функции электрона от донора к затвору.

Для оценки критического потенциала в предельном случае, когда $z_0 \rightarrow +\infty$, рассмотрим задачу (1) – (3) при $\hat{V}_D = 0$ (т.е. в отсутствие потенциала взаимодействия электрона и донора), а также $\hat{V}_D = 0$ и $\hat{V}_{im} = 0$ (т.е. без учета влияния потенциала изображения). В этом случае зависимость энергии основного состояния от потенциала на затворе ($E_0^g(\Phi_0)$) для различных диаметров затвора можно найти с помощью зависимости $E_0^g(\Phi_0)$, полученной для $d = 1$. При достаточно больших z_0 критический потенциал может быть оценен точкой, в которой $E_0^g(\Phi_0) = -Ry^*$. Полученные таким образом значения критического потенциала представлены на Рис. 2 (кривая 1).

Для конечных z_0 критический потенциал можно определить как точку минимума разности между энергиями первого возбужденного и основного состояний (кривые 2 и 3 на Рис. 2).

С увеличением диаметра затвора, при одном и том же Φ_0 , увеличивается и ширина потенциальной ямы затвора, значит, уменьшается и энергия электрона в ней. Как следствие, до определенного предела с ростом d уменьшается критический потенциал, что соответствует результатам, полученным в [5]. Однако с некоторого момента увеличение d приведет к перекрытию потенциальных ям затвора и донора, что, в свою очередь, вызовет небольшой сдвиг критического потенциала в большую сторону. Как видно из Рис. 2, увеличение значения Φ_{0c} начинается при меньших диаметрах затвора для меньших z_0 , так как в этом случае потенциальные ямы находятся ближе друг к другу.

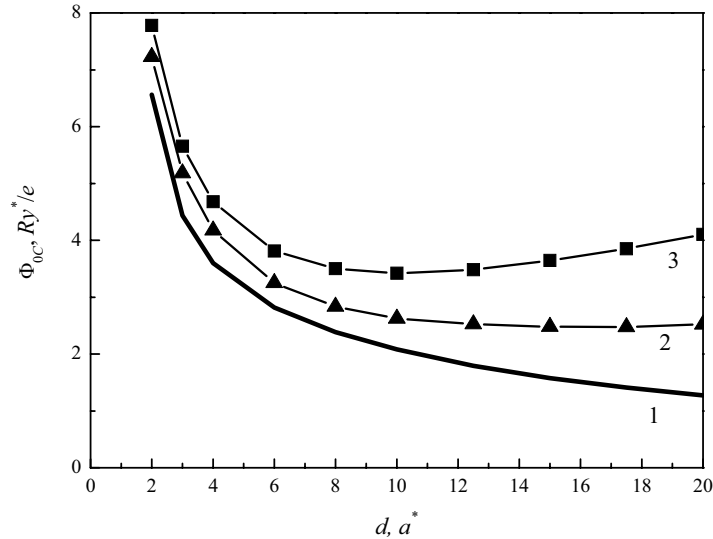


Рис. 2. Зависимость критического потенциала от диаметра затвора в случае, когда область $z < 0$ заполнена диэлектриком. Кривая 1 определена из уравнения $E_0^g(\Phi_0) = -Ry^*$, кривые 2 и 3 – как минимум разности энергий основного и первого возбужденного состояний для $z_0 = 16$ и $z_0 = 8$ соответственно.

Во многих работах, посвященных данной теме, внешнее электрическое поле предполагалось однородным, т.е. рассматривался предельный случай $d \rightarrow +\infty$. На Рис. 3 приведено сравнение энергетических уровней при однородном внешнем поле и в случае, когда внешнее поле создано затвором конечных размеров. Основным качественным различием случая конечного и бесконечного затвора является то, что для однородного внешнего электрического поля расстояние между точкой отталкивания первого возбужденного и основного состояний и точкой отталкивания первого и второго возбужденного состояний сильно сокращается (см. Рис. 3).

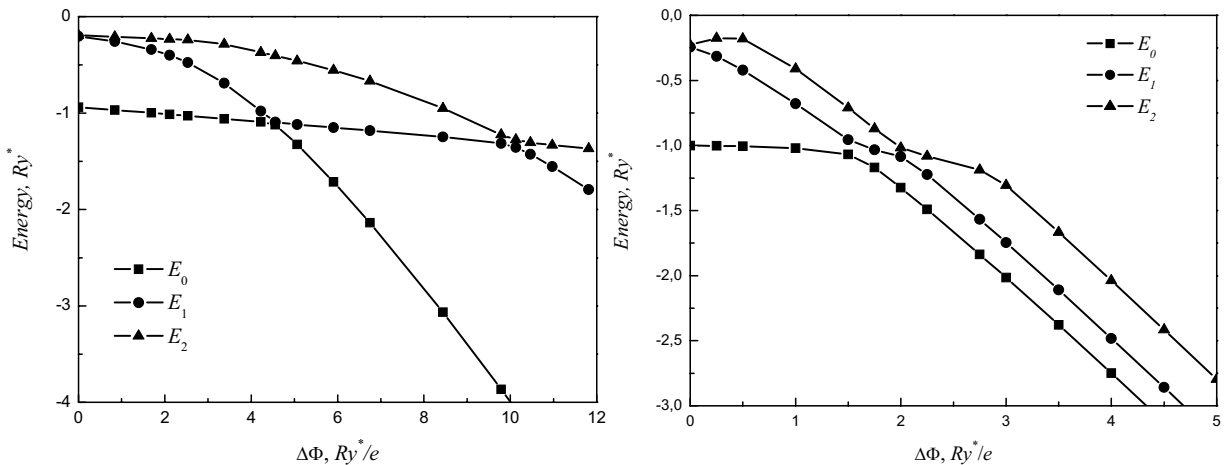


Рис. 3. Зависимость энергии основного, первого и второго возбужденного состояний от разности потенциалов на затворе и в точке расположения донора для затвора конечных размеров с $d = 4$, $z_0 = 8$ (слева) и для бесконечного затвора (справа).

Другим важным отличием является увеличение значения минимума разности между энергией первого возбужденного и основного состояниями. От величины этого минимума зависит вероятность туннелирования от донора к затвору.

Закключение

В работе представлены результаты моделирования свойств зарядового кубита в кремнии с использованием метода конечных элементов. Было проведено исследование зависимости относительной погрешности от диаметра разбиения (h). Погрешность в собственных значениях есть функция Ch^2 , и полученные в работе зависимости позволяют приближенно определить константу C .

Были получены зависимости критического потенциала ионизации донора от диаметра затвора, создающего электрическое поле, а также от расстояния между донором и затвором. Проведено сравнение энергетических уровней в случае конечного размера затвора и в случае однородного внешнего поля. Установлено, что для однородного поля расстояния между точками квазипересечения электронных термов существенно меньше, чем в случае затвора конечных размеров.

Полученные результаты могут быть использованы при проектировании наноразмерных электронных устройств [8].

Литература

1. Kane, B.E. A silicon-based nuclear spin quantum computer / B. Kane // Nature (London), 1998. – Vol. 393. – P. 133-137.
2. Calderon, M.J. Quantum control of donor electrons at the Si-SiO₂ interface / M.J. Calderon, B. Koiller, S. Das Sarma // Physical Review Letters, 2006. – Vol. 96. – P. 096802.
3. Calderon, M.J. External field control of donor electron exchange at the Si/SiO₂ interface / M.J. Calderon, B. Koiller, S. Das Sarma // Physical Review, 2007. – V. B75. – P. 125311.
4. Numerical study of hydrogenic effective mass theory for an impurity P donor in Si in the presence of an electric field and interfaces / L.M. Kettle [et al.] // Physical Review, 2003. – Vol. B68. – P. 075317.
5. Gate-induced ionization of single dopant atoms / G.D.J. Smit [et al.] // Physical Review, 2003. – Vol. B68. – P. 193302.
6. Смайт, В. Электростатика и электродинамика / В. Смайт. – М.: Издательство иностранной литературы, 1954. – 604 с.
7. Методы расчета электростатических полей / Н.Н. Миролюбов [и др.]. – М.: Государственное издательство «Высшая школа», 1963. – 415 с.
8. A single-atom transistor / M. Fuechsle // Nature Nanotechnology. – Nature Publishing Group, 2012. – Vol. 7, № 4. – С. 242-246.

Application of finite element method for modeling charge qubit states on based on the donor in silicon

E. A. Levchuk

Белорусский государственный университет, 220030 Минск, Беларусь

E-mail: liauchuk.alena@gmail.com

The application of the finite element method for quantum-mechanical modeling of electron states near semiconductor surface in external electric field is considered. The technique of a posteriori error estimation of calculated energy is proposed. The dependence of the critical potential, that determines the electron shuttling between the donor and the interface, on geometrical parameters of the system is obtained. of the donor on geometrical parameters is obtained. The effect of gate size on the efficiency of control of the wave function.

Keywords: charge qubit, wave function, donor, modeling, energy level.

Применение метода АСМ для исследования реорганизации поверхности эритроцитарных мембран

Д. С. Филимоненко ^a, В. А. Петрович ^b, Е. И. Белевич ^b

^aИнститут физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

^bИнститут биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси, 220072, г. Минск,
E-mail: demonr@tut.by

С помощью атомно-силовой микроскопии исследована поверхность мембран метаболически истощенных эритроцитов, проинкубированных в среде, содержащей 1мМ йодоацетата натрия, и эритроцитов, проинкубированных в среде без глюкозы. Измерены параметры флуоресценции липофильных флуоресцентных зондов, встроенных в мембраны клеток. Рассчитаны коэффициенты, характеризующие шероховатость мембраны. Выявлено сглаживание наноструктуры поверхности метаболически истощенных эритроцитов и появление на ней укрупненных глобул и лакун, что может объясняться структурной перестройкой клеточной мембраны в процессе эхиноцитоза. Показана эффективность спектральной Фурье-фильтрации для аналитического исследования различных эффектов, связанных с модификацией поверхности эритроцитов.

Ключевые слова: эритроциты, метаболическое истощение, наноструктура поверхности мембран, атомно-силовая микроскопия (АСМ).

Введение

Метаболическое истощение эритроцитов, приводящее к изменению свойств клеточной мембраны, характерно для некоторых заболеваний, сопровождающихся гипофосфатемией [1]. При этом различными авторами отмечалось как уменьшение деформируемости мембран эритроцитов, истощенных по АТФ [2], так и то, что деформируемость мембран метаболически истощенных эритроцитов не отличается от ее величины у клеток с нормальным уровнем АТФ [3]. Главным механизмом, запускающим события запрограммированной клеточной гибели в стрессовых условиях, в том числе при метаболическом истощении клетки, считаются ионы кальция [4], вместе с тем слабо остаются изученными изменения, происходящие с мембраной эритроцита при метаболическом истощении в отсутствие кальция.

Одной из методик, применяемых в настоящее время для исследования поверхности клеточных мембран, является атомно-силовая микроскопия (АСМ), позволяющая проводить неинвазивное исследование образцов в естественных условиях и с минимальной подготовкой. Атомно-силовая микроскопия является эффективным методом изучения наноструктурных особенностей строения клеточной мембраны и позволяет детектировать мельчайшие нарушения мембранной структуры.

Цель данной работы – выяснить, как меняется состояние эритроцитарных мембран при снижении в клетках уровня АТФ в отсутствие кальция в среде инкубации.

1. Материалы и методы

Исследования проведены на эритроцитах крови здоровых доноров. Метаболическое истощение эритроцитов проводили двумя способами: 1) суспензию эритроцитов инкубировали в среде (10мМ Трис-НСl, 155мМ NaCl, 2 мг/мл глюкозы, рН 7,4), содержащей 1мМ йодоацетата натрия 1ч при 37°C (далее, эритроциты типа I) (контрольные клетки инкубировали без йодоацетата, контроль I); 2) суспензию эритроцитов инкубировали 24ч при 37°C в среде (10мМ HEPES, 145мМ NaCl, 5мМ KCl, 0,5мМ EGTA, 100 мкг/мл пенициллина, рН 7,4) без глюкозы (далее, эритроциты типа II) (к контрольным клеткам добавляли глюкозу в концентрации 5 мг/мл, контроль II). Эритроцитарные мембраны выделяли по методу Доджа. Изменение состояния

липидного бислоя мембраны исследовали с помощью флуоресцентных зондов лаурдана, пирена и ТМА-ДФГ. Для лаурдана определяли величину генерализованной поляризации $GP=(I_{440}-I_{490})/(I_{440}+I_{490})$; для пирена вычисляли коэффициент эксимеризации $k_{экс}=I_{480}/I_{396}$; для ТМА-ДФГ определяли анизотропию флуоресценции (r). Для исследования с помощью атомно-силовой и световой микроскопии суспензию клеток фиксировали глутаровым альдегидом и наносили на стекла, обработанные поли-L-лизином.

2. Результаты и обсуждение.

Истощение эритроцитов инкубацией с йодоацетатом натрия в течение 1 ч приводило к преобразованию в эхиноциты лишь небольшого числа нормальных дисковидных клеток, в то время как инкубация в безглюкозной среде в течение 24 ч вызывала массовую трансформацию дискоцитов в эхиноциты. Согласно работе [5], в обоих случаях содержание АТФ в клетках снижается более чем на 95%.

Достоверных изменений параметров флуоресценции лаурдана, пирена и ТМА-ДФГ, встроенных в липидный бислой теней эритроцитов, выявлено не было (рис.1). Обнаружилось лишь некоторое увеличение коэффициента эксимеризации пирена, встроенного в мембраны эритроцитов типа II, что может говорить о тенденции к уменьшению микровязкости мембраны в области локализации зонда.

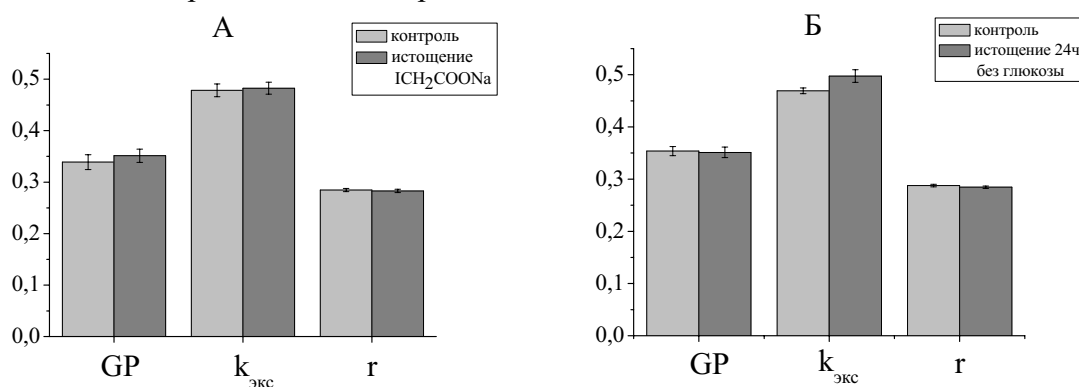


Рис. 1. Параметры флуоресценции зондов, встроенных в выделенные мембраны эритроцитов.

Для изучения наноструктурных особенностей строения клеточной мембраны и выявления изменений топографии поверхности эритроцитов было проведено исследование эритроцитов методом АСМ. На рисунке 2 представлены АСМ-изображения мембранной поверхности эритроцитов, на которых видна характерная ультраструктура мембраны – тесно прилегающие друг к другу гранулоподобные частицы. При этом наблюдаются явные отличия в расположении этих гранул и рельефе поверхности между контрольными эритроцитами и эритроцитами типа II. Визуально трансформация мембраны эритроцитов типа II проявлялась в росте пузыреобразных выступов и появлении чашевидных лакун на поверхности мембраны.

Количественную оценку структурных изменений мембраны можно получить, используя спектральную Фурье-фильтрацию АСМ-изображений, которая позволяет производить анализ поверхности в заданном интервале пространственных частот. Профиль поверхности эритроцита представляет собой реализацию случайной функции и содержит периодические компоненты, характеризующиеся пространственным спектром мощности. Показано, что определенные пространственные частоты спектра мощности такой функции можно напрямую связать со структурно-функциональными элементами липидного бислоя [6]. Прежде всего, это касается частот, соответствующих

пространственным периодам 600, 150 и 60 нм. Последние два из них можно ассоциировать с размерами элементов спектринового цитоскелета и размерами белковых структур и кластеров на поверхности мембраны.

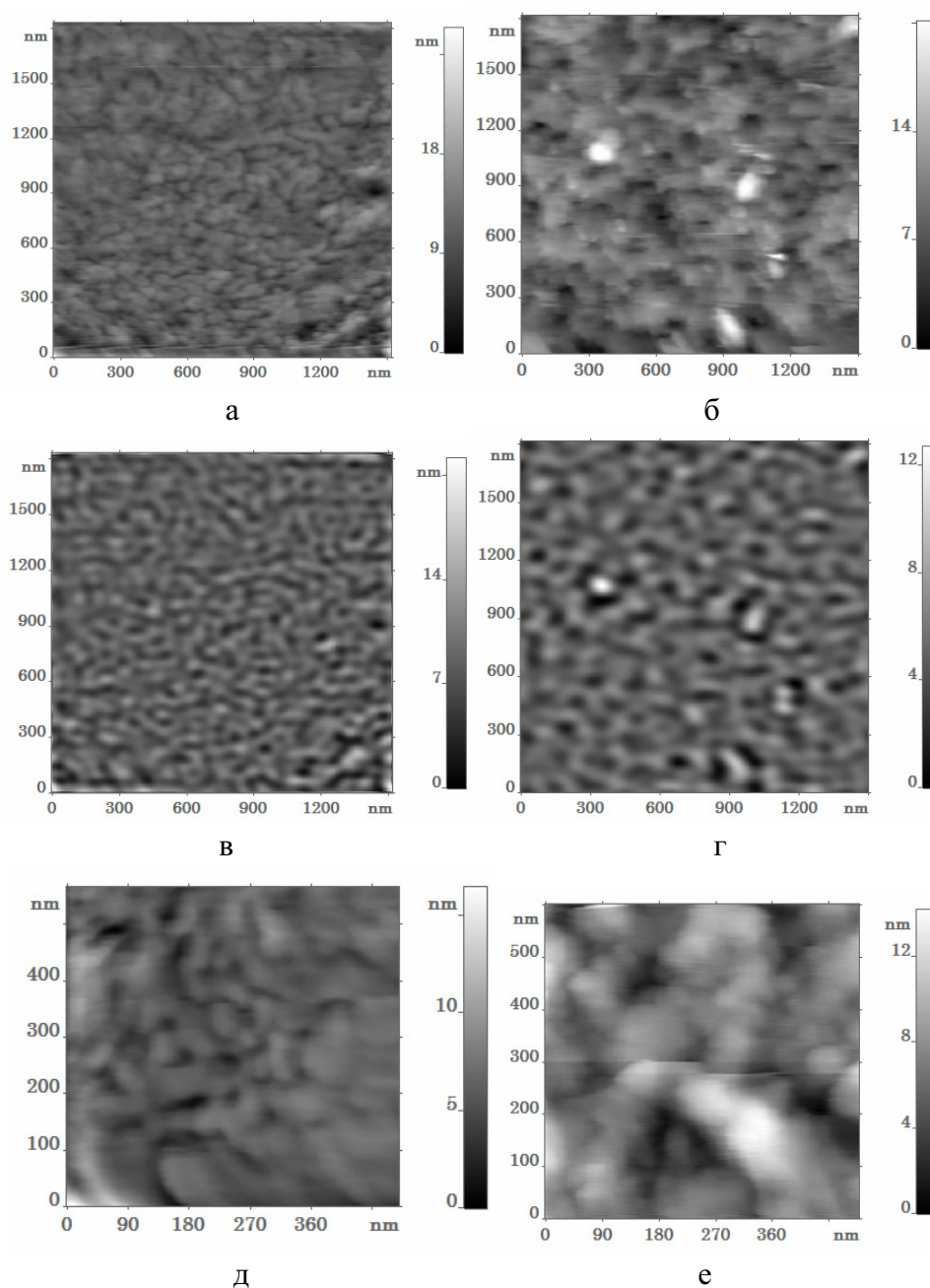


Рис. 2. АСМ изображения контрольных эритроцитов типа II (а, д – топография; в – топография после Фурье-фильтрации 20-120 нм) и эритроцитов типа II (эхиноцитов) (б, е – топография; г– топография после Фурье-фильтрации 20–120 нм).

Нами были выбраны 3 спектральных окна: 20–120 нм, 120–300 нм и 300–500 нм, после чего использовалось обратное преобразование Фурье для получения отфильтрованных изображений (рис.2 в, г). Далее рассчитывались следующие параметры шероховатости: среднее квадратичное отклонение R_q , средний период по пикам S_m (участок профиля, пересекший среднюю линию снизу вверх два раза). Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры шероховатости мембран эритроцитов

Тип эритроцитов	R _q (20-120 нм), нм	R _q (120-300 нм), нм	R _q (300-500 нм), нм	S _{mh} (20-120 нм), нм	S _{mh} (120-300 нм), нм	S _{mh} (300-500 нм), нм
контроль I	3,44	5,26	7,60	87,9	166,7	272,9
тип I	2,84	4,78	6,74	72,0	155,1	239,5
контроль II	3,67	2,60	4,76	57,4	96,2	210,9
тип II (дискоциты)	2,11	2,90	4,44	70,3	112,0	212,3
тип II (эхиноциты)	0,85	1,27	0,41	75,3	101,9	181,2

При быстром истощении АТФ в результате инкубации 1ч с йодоацетатом натрия форма клеток по сравнению с контролем практически не менялась. Поскольку возможно получить клетки в различных морфологических состояниях (дискоциты в случае инкубации с йодоацетатом и эхиноциты в случае инкубации в среде без глюкозы), имеющие при этом одинаковый уровень АТФ, было высказано предположение [5], что концентрация АТФ сама по себе не контролирует форму клетки, и АТФ необходим лишь для поддержания целостности других систем, отвечающих за дисковидную форму эритроцита. Незначительные изменения шероховатости мембран эритроцитов, подвергшихся метаболическому истощению при инкубации с йодоацетатом натрия и сохранивших дисковидную форму, поддерживают такое предположение.

Изменения, происходящие с эритроцитами при истощении АТФ путем длительной инкубации в безглюкозной среде, имеют иной характер. В области высоких пространственных частот величина шероховатости поверхности эритроцитов типа II уменьшается по сравнению с шероховатостью контрольных эритроцитов, что сопровождается увеличением размера гранулоподобных структур на поверхности клеточной мембраны. Причем это происходит даже при отсутствии трансформации дисковидного эритроцита в эхиноцит. В области более низких пространственных частот не происходило изменения микрорельефа поверхности эритроцитов дисковидной формы, проинкубированных в безглюкозной среде, в то время как у эхиноцитов шероховатость поверхности оказалась существенно меньше.

Так как в данной работе в среде инкубации эритроцитов отсутствовали ионы кальция, то морфологические изменения клетки нельзя связать с влиянием притока дополнительных ионов кальция извне при метаболическом истощении. Достоверных изменений микровязкости липидного бислоя при метаболическом истощении клеток в данных условиях обнаружено не было, поэтому модификация профиля шероховатостей эритроцитарных мембран связана, скорее, с динамикой белков, связанных с мембраной эритроцитов. Можно предположить, что в безглюкозной среде модификация поверхности эритроцита происходит в определенной последовательности и начинается с перегруппировки макромолекулярных комплексов на поверхности мембраны. Вторая стадия модификации затрагивает динамику спектринового цитоскелета. Постепенно изменяется и форма клеток, при этом количество эхиноцитов растет при уменьшении концентрации АТФ, и к моменту сильного истощения (более чем на 95%) в эхиноциты трансформируется большая часть эритроцитов.

Заклучение

Получены значения параметров шероховатости эритроцитарной мембраны при метаболическом истощении клеток в среде, содержащей 1мМ йодоацетата натрия, и в среде без глюкозы. Показано, что использование пространственного Фурье-анализа при АСМ-исследовании клеточной мембраны позволяет избирательно выявлять поверхностные изменения различных порядков. С использованием спектральных окон, которые определялись с учетом размеров различных структурно-функциональных компонентов мембраны, были проанализированы изменения в структуре шероховатости мембран для отдельных компонентов. Выявлено сглаживание наноструктуры поверхности мембран метаболически истощенных эритроцитов и появление на ней укрупненных глобул и лакун, что может объясняться структурной перестройкой клеточной мембраны в процессе эхиноцитоза.

Литература

1. Birka C. et al. Enhanced susceptibility to erythrocyte “apoptosis” following phosphate depletion// Pflugers Arch. – 2004. – Vol.448. – P.471–477.
2. Weed R.I., LaCelle P.L., Merrill E.W. Metabolic Dependence of Red Cell Deformability// J. Clin. Invest. – 1969. – Vol. 48. – P.795–809.
3. Clark M.R. et al. Separate Mechanisms of Deformability Loss in ATP-depleted and Ca-loaded Erythrocytes// J. Clin. Invest. – 1981. – Vol.67. – P.531–539.
4. Bogdanova A. et al. Calcium in red blood cells – a perilous balance// Int. J. Mol. Sci. – 2013. – Vol. 14, №5. – P.9848–9872.
5. Feo C., Mohandas N. Clarification of role of ATP in red-cell morphology and function// Nature – 1977. – Vol.265. – P.166 – 168.
6. Kozlova E.K., Chernysh A.M., Moroz V.V., Kuzovlev A.N. Analysis of nanostructure of red blood cells membranes by space Fourier transform of AFM images// Micron – 44 – 2013 – P. 218–227.

Atomic force microscopy: a method to study the reorganization of erythrocyte membrane surface

D. S. Filimonenko^a, V. A. Petrovich^b, E. I. Belevich^b

^a*Institute of Physics NASB, 220072 Minsk, Belarus*

^b*Institute of Biophysics and Cell Engineering NASB, 220072 Minsk, Belarus*

E-mail: demonr@tut.by

Metabolically depleted erythrocyte membranes incubated in medium containing 1 mM of sodium iodoacetate as well as in glucose-free medium were investigated by atomic force microscopy (AFM). Fluorescence parameters of lipophilic fluorescent probes embedded in cell membranes were measured. Coefficients characterizing the roughness of the membrane were calculated. Smoothing of the surface nanostructure, which was revealed in metabolically depleted erythrocytes, and formation of aggregative globules and lacunes can be attributed to the restructuring of cell membranes during echinocytosis. It was shown that Fourier spectral filtering of AFM-images is an efficient tool for analytical studies of various effects associated with the modification of erythrocyte membranes.

Keywords: erythrocytes, metabolic depletion, membrane nanostructure, atomic force microscopy (AFM).

Люминесцентные свойства гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек CdS с метиленовым голубым

М. С. Смирнов^а, Т. С. Шатских^а, А. В. Кацаба^б, А. С. Перепелица^а, Н. В. Королёв^а

^а ФГБОУ ВПО Воронежский государственный университет, 394006 Воронеж, Россия

^б ФГБУН Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

E-mail: Smirnov_M_S@mail.ru

Исследованы люминесцентные свойства гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек (КТ) CdS, диаметром 2.5 нм с молекулами метиленового голубого (MB⁺) с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, абсорбционной спектроскопии, люминесценции, и времякоррелированного однофотонного счёта. Обнаружен рост интенсивности флуоресценции MB⁺, при увеличении соотношения концентраций [n_{КТ CdS}]:[n_{MB⁺}] от 100:1 до 1:3 в ассоциатах при возбуждении КТ CdS. На основании экспериментальных данных об уменьшении постоянной времени затухания люминесценции КТ CdS и ее значительном возрастании для MB⁺, сделан вывод о динамическом тушении за счет безызлучательного резонансного переноса энергии электронного возбуждения. Эффективность этого процесса составила 0.36±0.06.

Ключевые слова: гибридные ассоциаты, коллоидные квантовые точки, метиленовый голубой, люминесценция, безызлучательный резонансный перенос энергии электронного возбуждения.

Введение

Сверхмалые размеры и свойства, зависящие от размера коллоидных квантовых точек (КТ), делают их идеальными для различных приложений [1]. Одним из возможных применений является разработка меток и сенсibilизаторов для фотодинамической терапии рака (PDT) [1]. Ключевым моментом для PDT является процесс получения синглетного кислорода под действием излучения, для чего идеально подходят гибридные ассоциаты КТ с биологически активными молекулами, такими как, например, молекулы органических красителей [2-4].

В гибридных ассоциатах КТ с органическими красителями (КТ-краситель) донорами возбуждений выступают фотовозбуждённые квантовые точки, а молекулы красителей выступают акцепторами. Основными способами передачи возбуждения являются: безызлучательный (Förster) резонансный перенос энергии (FRET) [2], фотоиндуцированный перенос носителей заряда (PET) [3], люминесцентный резонансный перенос энергии (LRET), основанный на реабсорбции люминесценции донора (КТ) акцептором (краситель) [4]. Установление доминирующего канала обмена электронным возбуждением в гибридных ассоциатах требует его детального обоснования в каждом конкретном случае.

В данной работе представлены результаты исследований люминесцентных свойств гидрофильных гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек CdS средним диаметром 2.5 нм с молекулами метиленового голубого (MB⁺).

1. Исследуемые образцы

Синтез КТ CdS в желатине и их сопряжение с молекулами MB⁺ осуществляли в рамках золь-гель техники, подробно описанной в [5,8]. Метод заключается в сливании водных растворов солей CdBr₂ и Na₂S в реактор, содержащий водный раствор желатина, при постоянном перемешивании, температуре 60 °С. Для получения ассоциатов КТ-MB⁺ смешивали растворы КТ и MB⁺ в заданной концентрации. Все использованные в работе реактивы высокой чистоты Sigma-Aldrich.

2. Методы исследования

УФ-видимые спектры поглощения КТ CdS, MV^+ и их ассоциатов исследовали на однолучевом спектрофотометре Shimadzu BioСpec-mini (Japan).

Исследование спектров люминесценции, постоянной времени затухания люминесценции осуществляли с помощью Ocean Optics Maya^{Pro} 2000 и системы времякоррелированного счёта фотонов PicoQuant TimeHarp¹⁰⁰ TCSPC. Возбуждение люминесценции осуществляли полупроводниковым импульсным лазером PicoQuant PDL 800-B с длиной волны 405 нм, длительностью импульса 75 пс и частотой следования импульсов 100 кГц. Спектры возбуждения люминесценции записаны на флуоресцентном спектрометре LS 45 Perkin Elmer. Структурные исследования осуществлены на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) LEO[~]912 AB[~]OMEGA и дифрактометре (XRD) ARL X^{TRA} (Switzerland) с излучением $K_{\alpha 1}$ меди.

3. Результаты и обсуждение

3.1 Структурные и абсорбционные свойства

Данные ПЭМ и XRD согласуются с предыдущими исследованиями [5]. Анализ ПЭМ изображений показал, что образуются КТ средним размером 2.5 ± 0.4 нм. Рентгеновская дифракция показала, что КТ кристаллизуются в кубической фазе. Найденную из анализа ПЭМ изображений величину среднего диаметра подтвердил расчёт по формуле Шеррера из полуширины рефлексов рентгеновской дифракции. Эта оценка дала величину 2.6 ± 0.2 нм.

Данные УФ-видимых спектров поглощения также подтверждают данные, полученные ранее [6]. Спектр поглощения КТ CdS имеет выраженный экситонный максимум в области 380 нм, сдвинутый в коротковолновую сторону относительно поглощения массивного кубического кристалла CdS (2.36 эВ) на 0.9 эВ (Рис. 1а, 1).

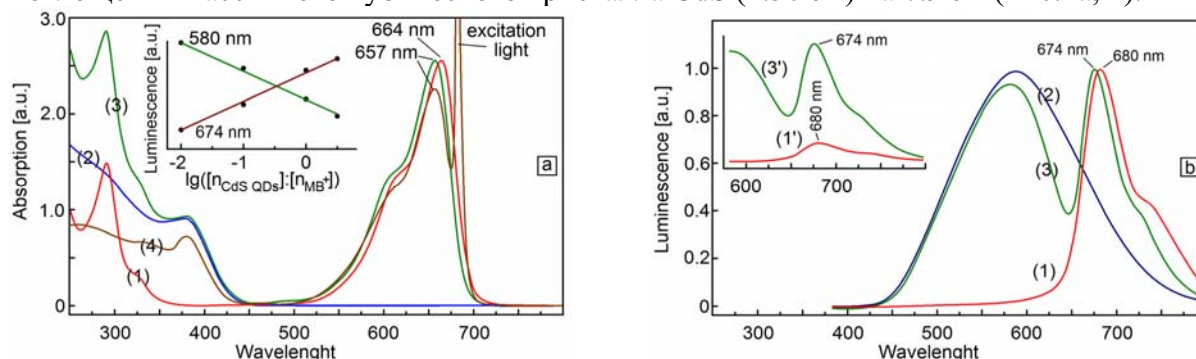


Рис. 1а. УФ-видимые спектры поглощения КТ CdS -1, MV^+ в желатине $4 \cdot 10^{-5}$ масс. долей (м.д.) -2, КТ- MV^+ в соотношении $[n_{КТ CdS}]:[n_{MV^+}]$, как 1:0.1 -3, спектр возбуждения люминесценции КТ- MV^+ в соотношении $[n_{КТ CdS}]:[n_{MV^+}]$, как 1:0.1 -4. Врезка: зависимость интенсивности люминесценции от соотношения $[n_{КТ CdS}]:[n_{MV^+}]$. Рис. 1б. Нормированные спектры люминесценции КТ CdS -1, MV^+ в желатине $4 \cdot 10^{-5}$ м.д. -2, КТ- MV^+ в соотношении $[n_{КТ CdS}]:[n_{MV^+}]$, как 1:0.1 в желатине -3. Врезка: Спектры люминесценции MV^+ в желатине $4 \cdot 10^{-5}$ м.д. -1', КТ- MV^+ в соотношении $[n_{КТ CdS}]:[n_{MV^+}]$, как 1:0.1 -2'.

В спектре поглощения MV^+ в желатине наблюдается две полосы поглощения (Рис. 1а, 2). Длинноволновый максимум в области 664 нм соответствует разрешенному $S_0 \rightarrow S_1$ переходу MV^+ типа $\pi \rightarrow \pi$. Максимум при 290 нм и особенность при 340 нм, отнесенны к разрешенным $S_0 \rightarrow S_2$ переходам, по-видимому, типа $\sigma \rightarrow \sigma$. Для ассоциатов КТ- MV^+ спектр поглощения представляет сумму спектров поглощения КТ и MV^+ . Сдвиг полосы поглощения в коротковолновую сторону при ассоциации

относительно MB^+ в желатине к 657 нм указывает на взаимодействие между компонентами ассоциата и участие в нем π электронов MB^+ .

3.2 Спектры люминесценции

На рис. 1b представлены нормированные спектры люминесценции ассоциатов КТ- MB^+ . Для КТ характерно наличие одной широкой полосы люминесценции с максимумом в области 580 нм и стоксовым сдвигом (200 нм) относительно экситонного пика в поглощении, что указывает на рекомбинационный характер люминесценции в нанокристаллах CdS, которая возникает при рекомбинации на донорно-акцепторных парах [7]. Отсутствие экситонной полосы люминесценции связано с быстрым захватом на дефекты носителей заряда [8].

Спектр люминесценции MB^+ в желатине – одна полоса с $\lambda_{max} = 680$ нм, соответствующий флуоресценции из возбуждённого синглетного состояния молекулы в ее основное $S_1 \rightarrow S_0$. Коротковолновый сдвиг пика люминесценции к 674 нм при ассоциации КТ CdS также подтверждает сделанный ранее вывод по спектрам поглощения об ассоциации КТ- MB^+ .

Ниже приведены основные закономерности, наблюдаемые в спектрах люминесценции ассоциатов. Повышение концентрации молекул MB^+ до соотношения $[n_{КТ CdS}]:[n_{MB^+}]$ 1:3 дает снижение интенсивности полосы люминесценции КТ CdS (Рис. 1а, врезка). Усиливается спектральный провал в области 650-660 нм (Рис. 1b, (3)). Одновременно увеличивается интенсивность люминесценции с максимумом при 674 нм, соответствующая свечению MB^+ . Также следует отметить, что люминесценция в полосе MB^+ с максимумом при 674 нм возбуждается в двух спектральных областях: 360 - 420 нм - соответствует поглощению КТ CdS; вторая - 550 – 680 нм с максимумом при 657 нм – соответствует поглощению MB^+ в ассоциате КТ- MB^+ .

3.3 Затухание люминесценции

На рис. 2 представлена нормированная кинетика затухания люминесценции КТ CdS, и ассоциатов КТ- MB^+ для различных соотношений между компонентами ассоциата для двух длин волн. Первая - 580 нм максимум полосы люминесценции КТ. Вторая - MB^+ .

Найдено, что увеличение доли $[n_{MB^+}]$ в соотношении $[n_{КТ CdS}]:[n_{MB^+}]$ приводит к уменьшению постоянной времени затухания люминесценции КТ, выступающего в роли донора электронного возбуждения. По мере увеличения $[n_{КТ CdS}]$ (доноров) в соотношении $[n_{КТ CdS}]:[n_{MB^+}]$, растёт постоянная времени затухания люминесценции акцепторов. Оно достигает максимального значения при соотношении $[n_{КТ CdS}]:[n_{MB^+}]$, как 10:1.

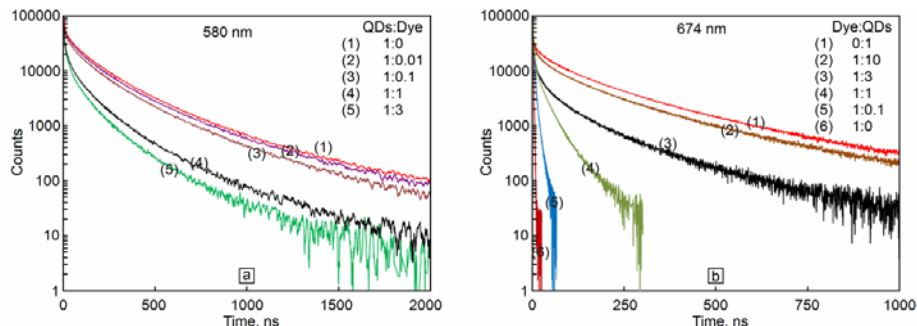


Рис. 2. Кинетика затухания люминесценции: а) – фиксированная концентрация КТ CdS и различные концентрации молекул MB^+ для 580 нм; б) – фиксированная концентрация молекул MB^+ и различные концентрации КТ CdS для 670 нм.

Уменьшение постоянной времени затухания люминесценции донора – КТ, характерно для систем с переносом электронного возбуждения в акцептор – Краситель.

Анализ кривых затухания, используя выражение $\langle \tau \rangle = \sum a_i \tau_i^2 / \sum a_i \tau_i$, позволил оценить среднее время жизни. На длине волны 580 нм для КТ CdS получили $\langle \tau \rangle = 151 \pm 14$ нс, а для ассоциатов КТ-МВ⁺ - $\langle \tau \rangle = 96 \pm 8$ нс.

3.4 Обсуждение полученных результатов

В результате проведенных исследований найдены экспериментальные признаки динамического тушения люминесценции КТ CdS в гибридных ассоциатах КТ-МВ⁺. Это заключение подтверждается тушением полосы люминесценции КТ и одновременным увеличением интенсивности люминесценции МВ⁺ в ассоциатах (Рис. 1а, врезка) с ростом концентрации МВ⁺. Ярво выраженный спектральный провал в области 640-660 нм, усиливающийся с ростом концентрации [n_{МВ⁺}] в ассоциатах, также вызван динамическим тушением. В ассоциатах КТ CdS выступают донорами электронного возбуждения, а МВ⁺ - акцепторами. Так как широкий спектр люминесценции КТ обусловлен [7] их дисперсией по размеру, а эффективность переноса энергии возбуждения определяется интегралом перекрытия спектра люминесценции донора (КТ) и спектра поглощения акцептора (МВ⁺), то эффективно будут тушиться только те КТ, для которых спектр люминесценции попадает на спектральную область поглощения молекул МВ⁺. В результате чего формируется спектральный провал.

Наиболее вескими аргументами в пользу резонансного переноса электронного возбуждения в ассоциатах КТ-МВ⁺ являются значительное ускорение кинетики затухания люминесценции КТ и ее замедление для МВ⁺. Кинетические эксперименты явно отмечают перенос за счет LRET. Этот же вывод позволяет сделать анализ спектров возбуждения люминесценции МВ⁺ в ассоциатах КТ-МВ⁺ (Рис. 1а, 4).

Таким образом, полученная совокупность экспериментальных данных позволяет сделать заключение в пользу резонансного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от донора (КТ CdS) к акцептору (МВ⁺) схематически изображенному на рис. 3. Эффективность безызлучательного переноса энергии от донора к акцептору, определяемая выражением $\phi_{ET}^{kin} = 1 - \tau_{DA} / \tau_D$, равна 0.36 ± 0.06 .

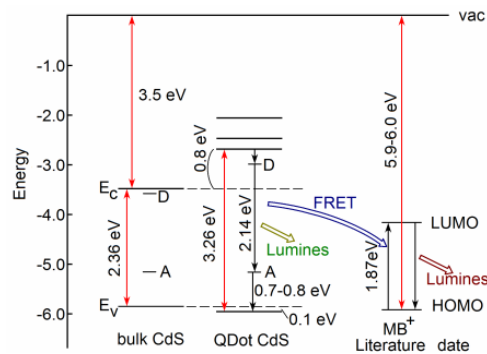


Рис. 3. Модель безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от донора к акцептору в КТ-МВ⁺.

Заключение

Исследованы люминесцентные свойства гибридных ассоциатов гидрофильных коллоидных КТ CdS, средним диаметром 2.5 нм с молекулами метиленового голубого КТ-МВ⁺. Обнаружено, что рост концентрации [n_{МВ⁺}] в ассоциатах КТ-МВ⁺ приводит к тушению люминесценции КТ и разгоранию люминесценции МВ⁺. Для КТ CdS в максимуме полосы при 580 нм постоянная времени затухания люминесценции составляет 151 ± 14 нс, а для ассоциатов КТ-МВ⁺ - 96 ± 8 нс. Показано, что в таких системах возможно возбуждение молекул МВ⁺ за счет безызлучательного резонансного

переноса энергии электронного возбуждения от КТ. Эффективность переноса энергии электронного возбуждения составила 0.36 ± 0.06 .

Благодарности

Работа выполнена при частичной поддержке грантов RFBR № 14-02-31646 мол_а, ПСР ВГУ 08-13.

Литература

1. Bruchez, M. Jr., et. al. / Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels // Science. - Vol. 281 - P. 2013-2016.
2. Chou K.-L., et. al. / Dopamine-quantum dot conjugate: a new kind of photosensitizers for photodynamic therapy of cancers // J Nanopart. Res. - 2013. Vol. 15. - P. 1348-1355.
3. Idowu M., Nyokong T. / Interaction of water – soluble CdTe quantum dots with octacarboxy metallophthalocyanines: A photophysical and photochemical study // J. of Lumin. - 2009. Vol. 129. - P. 356-362.
4. Adegoke O., T. Nyokong / Effects of analytes on the fluorescence properties of CdTe / ZnS quantum dots decorated with cobalt tetraamino – phthalocyanine // J. of Lumin. - 2014. Vol. 146. - P. 275-283.
5. Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., et al / Spectral manifestations of hybrid association of CdS colloidal quantum dots with methylene blue molecules // Opt. and Spectroscopy. – 2013. - Vol. 115, № 3. - P. 340-348.
6. Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., et al / Spectroscopic Investigation of Colloidal CdS Quantum Dots-Methylene Blue Hybrid Associates // J. Nanopart. Res. – 2014. Vol. 16. - P. 2286-2304.
7. A.I. Ekimov, et. al. / Spectra and decay kinetics of radiative recombination in CdS microcrystals // J. of Lumin. - 1990. - Vol. 46. - P. 83-95.
8. Smirnov M.S., et al / Decay of electronic excitations in CdS and CdS/ZnS colloidal quantum dots: spectral and kinetic investigations // Opt. and Spectroscopy. - 2013. - Vol. 115, № 5. - P. 651-659.

Luminescence properties of hybrid associates of colloidal CdS quantum dots with methylene blue

M. Smirnov^a, T. Shatskikh^a, A. Katsaba^b, A. Perepelitsa^a, N. Korolev^a

^a Voronezh St. University, Voronezh 394006, Russia

^b P.N. Lebedev Physical Institute of RAS, Moscow 119991, Russia

E-mail: Smirnov_M_S@mail.ru

The luminescence properties of hybrid associates of colloidal CdS quantum dots (KT) with diameter of 2.5 nm and methylene blue molecules (MB⁺) were investigated using techniques of transmission electron microscopy, X-ray diffraction, absorption spectroscopy, luminescence, and the time correlated single photon counting techniques. When $[n_{KT\ CdS}]: [n_{MB^+}]$ concentrations ratio increases from 100:1 to 1:3 for associates, then a increase in the intensity of MB⁺ luminescence were found during KT CdS excitation. Using experimental data on decreasing of luminescence lifetime for KT CdS and its considerable increase for MB⁺, it was concluded that dynamic quenching due to nonradiative resonance energy transfer of electronic excitation take place. The efficiency of this process was 0.36 ± 0.06 .

Keywords: hybrid associates, colloidal quantum dots, methylene blue, luminescence, nonradiative resonance energy transfer of electronic excitation.

Энергетическая структура коллоидных квантовых точек CdS в желатиновой матрице

Н. В. Королев^a, М. С. Смирнов^a, Т. С. Шатских^a, В. В. Бука^b

^a Воронежский государственный университет, 394006 Воронеж, Россия

^b ВУНЦ ВВС «ВВА имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»,
394064 Воронеж, Россия

E-mail: korolevn33@yandex.ru

В данной работе синтезированы золь-гель методом коллоидные квантовые точки CdS в желатиновой матрице в диапазоне размеров 2.5-3.7(± 0.1) нм. Для интерпретации экспериментальных данных, полученных из спектров поглощения света, в рамках модели открытой квантовой точки проведен расчет параметров энергетического спектра квазистационарных состояний электрона, а также стационарных дырочных состояний в двухзонном приближении. Установлены квантово-размерные зависимости энергий основных межзонных оптических переходов $1S_{3/2} \rightarrow 1S_e$ и $1P_{3/2} \rightarrow 1P_e$. В частности, получены значения эффективных масс для тяжелой и легкой дырок в CdS, которые составили $1.70m_0$ и $0.30m_0$, соответственно.

Ключевые слова: квантовая точка, ансамбль, энергетическая структура, спектр поглощения.

Введение

Исследование оптических свойств коллоидных квантовых точек (КТ) является одним из актуальных направлений современной нанофотоники. Практический интерес к фотофизике коллоидных КТ и наноструктур на их основе вызван широким спектром практических приложений в биологии, медицине и оптоэлектронике [1-3]. В частности, для биологических приложений востребованы гидрофильные КТ, наиболее часто получаемые низкотемпературными методами синтеза в полимерных матрицах. Однако при такой технологии вследствие значительной дисперсии по размеру и присутствия поверхностных дефектов задача установления квантово-размерных зависимостей в энергетическом спектре синтезируемых КТ не тривиальна. Подобная информация необходима для контроля геометрических параметров синтезируемых ансамблей КТ, а также для отслеживания перестройки энергетического спектра КТ в присутствии различных матриц или пассивирующих веществ. Целью данной работы является исследование в рамках вырожденной *k-p*-теории энергетической структуры коллоидных КТ CdS, синтезируемых золь-гель методом в желатиновой матрице.

1. Экспериментальная часть

Исследуемыми образцами служили коллоидные КТ CdS, приготовленные золь-гель методом путем двухструйного сливания водных растворов CdBr₂ и Na₂S в 3 % растворе инертной желатины [4]. Лимитирование стадии роста нанокристаллов достигалось обрыванием химической реакции, а управление их размером осуществлялось изменением температуры синтеза и концентрации вводимых реагентов. Готовые желатиновые золи коллоидных КТ наносили на кварцевые пластинки и высушивали. Спектры поглощения света ансамблей КТ CdS записаны на спектрофотометре Shimadzu BioSpec-mini (Япония).

2. Квазистационарные состояния электрона

Для описания энергетического спектра электронных состояний КТ CdS использована модель открытой сферической КТ [5], в рамках которой задача сводится к нахождению действительной и мнимой компонент квазистационарных уровней энергии

[5,6]. Для этого на границе «КТ/матрица» выбран эффективный δ -потенциал: $U(r) = \Theta \cdot \delta(r - r_0)$, где r_0 – радиус КТ, а Θ – жесткость δ -потенциала с размерностью (эВ·нм). Тогда, решение уравнения Шредингера с учетом условий сходимости волновой функции для слабосингулярного потенциала в точке $r = 0$ и отсутствия отраженной волны на бесконечности позволяют записать радиальную волновую функцию электрона в параметрах сферических функций Бесселя $j_l(k_1 r)$ и Ханкеля $h_l^{(1)}(k_2 r)$. Здесь $k_i^2 = 2mE / \hbar^2$ – волновые числа внутри КТ и в матрице ($i = 1, 2$) с эффективной массой

$$m = \begin{cases} m_e, & r \leq r_0; \\ m_{sur}, & r > r_0. \end{cases} \quad (2)$$

В результате исследований спектров возбуждения фотолюминесценции коллоидных КТ CdSe, направленных на изучение их энергетической структуры, было указано на необходимость учета не параболичности закона дисперсии $E(\mathbf{k})$ в зоне проводимости [7,8]. В рамках $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ -теории получено выражение для эффективной массы электрона в полупроводнике с шириной запрещенной зоны E_g [7]:

$$\frac{1}{m_e} = \frac{1}{m_0} \left[1 + 2f + \frac{E_p}{3} \left(\frac{2}{E + E_g} + \frac{1}{E + E_g + \Delta} \right) \right], \quad (3)$$

уточнившее модель Кейна на взаимодействие зоны проводимости с высоко лежащими по энергии уровнями (2f). Здесь $E_p = 2|p_{cv}|^2 / m_0$ – энергетический параметр, характеризующий взаимодействие зоны проводимости и валентной зоны, $|p_{cv}|^2$ – матричный элемент Кейна, Δ – величина спин-орбитального расщепления (в данном случае $\Delta \rightarrow 0$), m_0 – масса свободного электрона.

Условие существования решения системы уравнений, полученных путем сшивания радиальных волновых функций и плотности потоков вероятности на границе «КТ/матрица» в присутствии δ -потенциала, определяет трансцендентное уравнение, корни которого составляют энергетический спектр квазистационарных состояний [5]:

$$\frac{m_{sur}}{m_e} \frac{j_{l+1}(kr_0)}{j_l(kr_0)} - \frac{k_1}{k_2} \frac{h_{l+1}^{(1)}(kr_0)}{h_l^{(1)}(kr_0)} - \frac{2m_{sur}\Theta}{k_1\hbar^2} + \frac{l}{k_1 r_0} \left(1 - \frac{m_{sur}}{m_e} \right) = 0. \quad (4)$$

Корнями уравнения (4) являются комплексные числа $\Xi_{nl} = E_{nl} - i\Gamma_{nl}$. Действительная компонента E_{nl} является аналогом энергий стационарных состояний электрона в закрытой КТ, а мнимая Γ_{nl} – их полуширина, определяющая конечное время жизни квазистационарных состояний в присутствии канала релаксации, связанного с вероятностью туннельного перехода электрона из дискретного состояния КТ в континуум (матрицу).

3. Стационарные дырочные состояния: двухзонное приближение

Дырочные состояния рассматривались в рамках гамильтониана Балдереш-Липари для прямозонных полупроводников с кристаллической структурой цинковой обманки в сферически симметричной модели [9]:

$$\hat{H}_{BL} = \frac{1}{2m_0} \left[\left(\gamma_1 + \frac{5}{2}\gamma_2 \right) \hat{\mathbf{p}}^2 - 2\gamma_2 (\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{J}}) \right], \quad (5)$$

где γ_1, γ_2 – параметры Латтинжера, \mathbf{J} – оператор момента импульса с собственными числами $j = 1/2$ и $j = 3/2$.

Медленная компонента волновой функции дырочных состояний, записанная с использованием коммутирующего с гамильтонианом полного момента импульса $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{L}$ и $3j$ -символов Вигнера, имеет вид:

$$\Psi_{FM}(\mathbf{r}) = \sqrt{2F+1} \sum_l (-1)^{l-3/2+M} R_{Fl}(r) \sum_{m\mu} \begin{pmatrix} l & 3/2 & F \\ m & \mu & -M \end{pmatrix} Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (6)$$

При заданном значении $F = 1/2, 3/2, \dots$ величина l может принимать 4 значения: $l = F \pm 3/2$ и $l = F \pm 1/2$, за исключением случая $F = 1/2$, когда возможны лишь $l = 1, 2$.

Подставляя (6) в (5) и используя технику приведенных матриц, можно получить систему дифференциальных уравнений, содержащих радиальные волновые функции, решение которой представляет суперпозицию функций Бесселя для четных

$$R_{F, F+1/2}(r) = A j_{F+1/2}(k_{hh}r) + B j_{F+1/2}(k_{lh}r), \quad (7)$$

$$R_{F, F-3/2}(r) = A \xi_1 j_{F-3/2}(k_{hh}r) - B \xi_1 j_{F-3/2}(k_{lh}r), \quad (8)$$

и нечетных состояний с симметричной заменой знаков в индексах функций Бесселя и $\xi_1 \rightarrow \xi_2$. Здесь A и B – нормировочные константы, ξ_1 и ξ_2 – числовые коэффициенты, зависящие от F , $m_l = m_0 / (\gamma_1 + 2\gamma_2)$ и $m_h = m_0 / (\gamma_1 - 2\gamma_2)$ – эффективные массы легкой и тяжелой дырок, соответственно. Условие затухания дырочных радиальных волновых функций на границе КТ $r = r_0$ приводит к системе трансцендентных уравнений, решение которых представляет собой дырочный спектр КТ E_{nFl} .

4. Численные результаты

На рис. 1а представлены энергии первых 4 квазистационарных состояний (заштрихованные области) КТ CdS и аналогичные энергии $1S_e$ и $1P_e$ при условии параболического закона дисперсии $E(\mathbf{k})$ (пунктирные линии). Полученное отклонение с учетом не параболичности $E(\mathbf{k})$, например, для КТ размером $d = 3$ нм составляет 0.20 эВ для $1S_e$ -состояния и 0.54 эВ для $1P_e$. Значение коэффициента жесткости δ -потенциала Θ указано на рис. 1а. Используемые параметры эффективной массы электрона: $m_e(\mathbf{k} = 0) = 0.187m_0$, $E_p = 7.8$ эВ, $f = -0.001$, $m_{sur} = m_0$.

Полученные уровни энергии тяжелой и легкой дырок представлены на рис. 1б. В рассматриваемом случае двухзонного гамильтониана H_{BL} квантово-размерные зависимости E_{nFl} представляют собой линейные функции от обратного размера КТ d_0^{-2} . Однако по сравнению с однородной валентной зоной дырочные состояния расщепляются на семейство линий в соответствии с квантовыми числами полного момента импульса F и орбитального числа l . Используемые параметры: $\gamma_1 = 1.961$, $\gamma_2 = 0.686$, что соответствует значениям эффективных масс $m_h = 1.70m_0$ и $m_l = 0.30m_0$.

Экспериментальные значения энергий межзонных переходов получены путем вычисления точек экстремума второй производной, построенной от спектров поглощения ансамблей коллоидных КТ CdS в желатиновой матрице (рис. 2а). При этом из рассмотрения исключались рефлексы, характеризующие желатиновую матрицу (рис. 2б). Полученные результаты представлены на рис. 3.

Теоретические значения энергий межзонных переходов, представленные на рис. 3 сплошными линиями, рассчитывались как $E_{h \rightarrow e} = \Xi_{nl} + E_{nFl} - U_C / \varepsilon + E_g$, где U_C – поправка на кулоновское взаимодействие, полученная согласно первому порядку

теории возмущений относительно энергии основного дырочного состояния $1S_h$, $E_g = 2.36$ эВ, $\epsilon_{CdS} = 7.06$.

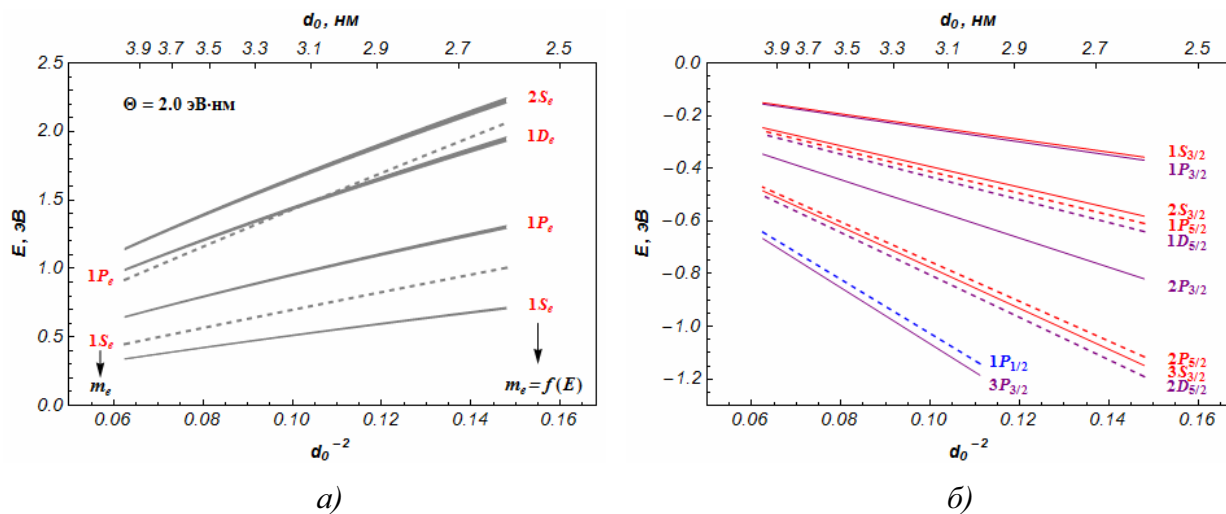


Рис. 1. Энергетический спектр квазистационарных состояний электрона Ξ_{nl} (а) и стационарных состояний дырки E_{nFl} (б)

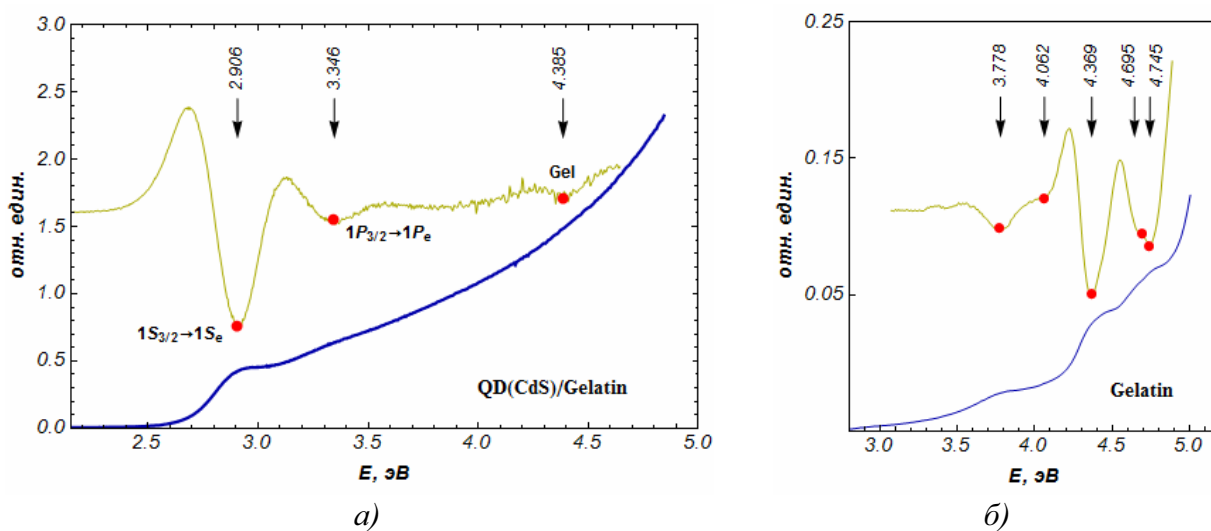


Рис. 2. Спектр поглощения ансамбля КТ CdS (а) и желатина (б) совместно со второй производной и численными значениями полученных рефлексов

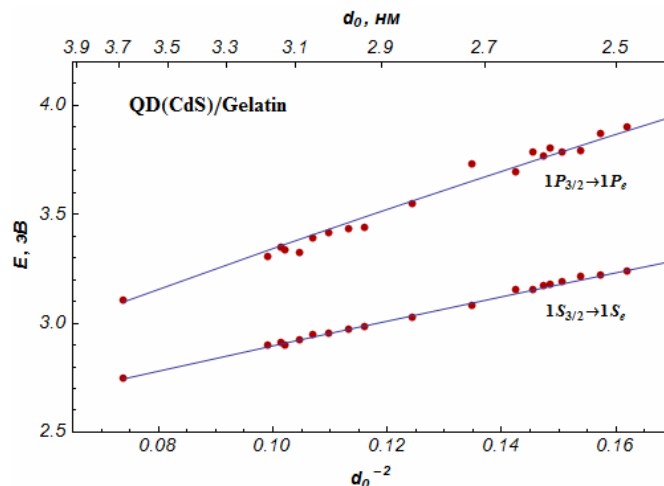


Рис. 3. Энергии межзонных оптических переходов (описание в тексте)

Заключение

Совместное экспериментальное и теоретическое исследование ансамблей коллоидных КТ CdS, синтезированных золь-гель методом в желатиновой матрице, позволило установить соответствие между особенностями, наблюдаемыми в экспериментальных спектрах поглощения света, и теоретически предсказанными межзонными оптическими переходами. В результате получены квантово-размерные зависимости для межзонных переходов $1S_{3/2} \rightarrow 1S_e$ и $1P_{3/2} \rightarrow 1P_e$ в диапазоне размеров 2.5-3.7(± 0.1) нм. Получены параметры энергетической структуры КТ CdS, в частности значения эффективных масс тяжелой и легкой дырок: $1.70m_0$ и $0.30m_0$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-02-31646 мол_a и гранта Программы стратегического развития ВГУ 08-13.

Литература

1. Bera D., et al. Quantum dots and their multimodal applications: A review // *Materials*. - 2012. - Vol. 3. - P. 2260-2345.
2. Prasuhn D. E. Quantum dot peptide biosensors for monitoring caspase 3 proteolysis and calcium ions // *ACS Nano*. - 2010. - Vol. 4. - P. 5487-5497.
3. Shirasakil Y., et al. Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies // *Nature Photonics*. - 2013. - Vol. 7. - P. 13-23.
4. Ovchinnikov O. V., et al. Spectroscopic investigation of colloidal CdS quantum dots-methylene blue hybrid associates // *J. Nanopart. Res.* - 2014. - Vol. 16. - P. 2286-18.
5. Starodubtcev S. E., et al. Reduced polarizability and local-field effect in self-assembled ensemble of nanoparticles // *J. Nano- Electron. Phys.* - 2013. - Vol. 5, № 1. - P. 01001.
6. Ткач Н. В., Сети Ю. А. Эволюция квазистационарных состояний электронов в открытой сферической квантовой точке // *ФТТ*. - 2009. - Т. 51, № 5. - С. 979-985.
7. Ekimov A. I., et al. Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots: assignment of the first electronic transitions // *J. Opt. Soc. Am. B*. - 1993. - Vol. 10, № 1. - P. 100-107.
8. Norris D. J., Bawendi M. G. Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots // *Phys. Rev. B*. - 1996. - Vol. 53, № 24. - P. 16338-16346.
9. Baldereschi A., Lipari N. O. Spherical model of shallow acceptor states in semiconductors // *Phys. Rev. B*. - 1973. - Vol. 8, № 6. - P. 2697-2709.

Energy structure of colloidal CdS quantum dots in the gelatin matrix

N. V. Korolev^a, M. S. Smirnov^a, T. S. Shatskikh^a, V. V. Buka^b

^a*Voronezh State University, 394006 Voronezh, Russia*

^b*MESC AF-Academy named Pr. N. Zhukovsky and Y. Gagarin, 394064 Voronezh, Russia*

E-mail: korolevn33@yandex.ru

We synthesized colloidal CdS quantum dots in the gelatin matrix ranging from 2.5 to 3.7 (± 0.1) nm in diameter. We used absorption spectra to study the energy of interband transitions. The quasi-stationary energy levels of the electron are calculated with an open quantum dot model. The hole energy levels are calculated taken into account the valence band degeneracy in two band approximation. The energy of interband transitions $1S_{3/2} \rightarrow 1S_e$ and $1P_{3/2} \rightarrow 1P_e$ are given as a function of the diameter and compared with the experiments. As a result, we obtained values of the effective mass for the heavy and light holes, such as $1.70m_0$ and $0.30m_0$.

Keywords: quantum dots, ensemble, energy structure, absorption spectra.

Высокоплотная керамическая мишень из нитрида алюминия для получения пленочных покрытий методом лазерной абляции

Н. В. Шипило^a, Т. Д. Солоненко^a, П. В. Чекан^b, С. Н. Луговский^c

^aГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск
E-mail: shipilo@physics.by

^bИнститут физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск

^cИнститут порошковой металлургии НАН Беларуси, Минск

Использование высоких давлений (4 ГПа) для спекания нитрида алюминия позволило получить без применения активирующих добавок высокоплотную керамическую мишень с мелкозернистой структурой для напыления пленок. Методом лазерной абляции получены бесцветные нанокристаллические тонкие пленки AlN на лейкосапфире с высокой прозрачностью в видимой и инфракрасной областях спектра.

Ключевые слова: нитрида алюминия, высокие давления, мишень, лазер, пленки.

Введение

Керамические материалы на основе нитрида алюминия применяются во многих областях современной техники и могут быть использованы в качестве мишеней для получения тонкопленочных структур методом лазерной абляции. Сущность метода основана на взаимодействии излучения с материалом мишени, выносом вещества из мишени и его ионизации. Качество пленки во многом зависит не только от режимов напыления, но и от свойств распыляемой мишени. Для изготовления беспористой керамики (мишени) из AlN без введения активирующих добавок наиболее эффективен метод спекания под высоким давлением. Полученная таким способом керамика имеет высокую плотность и однородность свойств по всей площади образца [1]. В настоящей работе рассмотрено влияние структуры высокоплотной мишени нитрида алюминия на морфологию пленки, полученной методом лазерной абляции.

Методика эксперимента

Спекание порошков AlN проводили в контейнерах из литографского камня с графитовыми нагревателями в устройстве высокого давления типа «наковальня с лункой» с трапецидальным углублением [2] при давлении 4 ГПа. Контроль режимов спекания осуществляли при помощи терморегулятора спекания ТС-3 [3]. Плотность спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в четыреххлористом углероде при комнатной температуре.

Тонкие пленки нитрида алюминия формировались на лейкосапфировых подложках (ГОСТ 9618-61) диаметром 22 мм при лазерном распылении указанных мишеней в вакуумной камере при давлении $\sim 4 \cdot 10^{-3}$ Па без нагрева подложки. Излучение лазера ($\lambda=1060$ нм, $\tau \sim 100$ нс) фокусировалось на образцы керамики из AlN при плотности мощности $\sim 9 \cdot 10^7$ Вт/см² в пятнах облучения площадью 0,3 см². Мишени располагались под углом 45° к лазерному лучу на расстоянии 5 см от подложки и облучались серией импульсов с частотой повторения 12,5 кГц. Полученные пленки AlN исследовались методами оптической микроскопии, фотolumинесценции и спектроскопии, а также атомно-силовой микроскопии с помощью АСМ НТ-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь) со стандартными кремниевыми зондами производства «MicroMasch» Co (Россия).

Результаты и их обсуждение

В качестве мишеней для лазерного напыления пленок использовали керамические образцы нитрида алюминия, полученные спеканием под давлением 4 ГПа при температурах 2000 °С и 1600 °С. Плотность керамических образцов составляла соответственно 3,14 г/см³ и 3,176 г/см³. Значения относительной плотности образцов 96 – 97 % являются достаточными для применения этого материала в качестве мишеней для лазерного напыления пленок. Микроструктура полученных мишеней представлена на рис. 1.

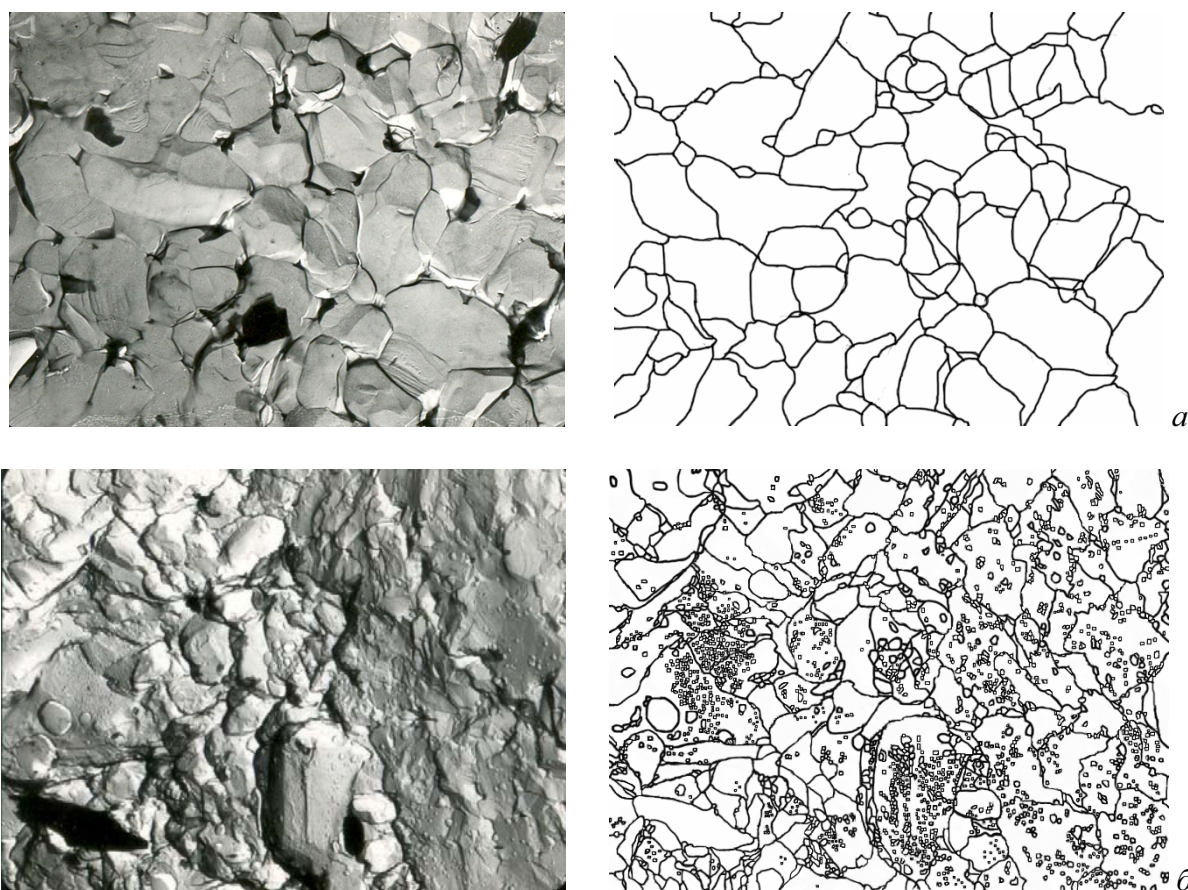


Рис. 1. Микроструктура образцов нитрида алюминия, спеченных при температурах: *a* - 2000°С, $\times 5000$; *б* - 1600°С, $\times 5400$

Как известно [4], спекание нитрида алюминия под высоким давлением сопровождается пластической деформацией и характеризуется образованием межзеренных связей при движении друг относительно друга пластически деформированных зерен. Микроструктура после собирательной рекристаллизации у образца AlN, спеченного при более высокой температуре 2000°С - крупнозернистая (рис. 1 *a*). Основная структурная составляющая у образца, спеченного при более низкой температуре 1600°С – образовавшиеся в результате рекристаллизации новые совершенные зерна с размером до 0,5 мкм ($\sim 98\%$) либо их группы, которые располагаются в границах деформированных зерен (рис. 1 *б*).

Из спеченных под высоким давлением мишеней AlN лазерным распылением были получены тонкие пленки нитрида алюминия на лейкосапфировых подложках и исследованы их свойства.

Морфология поверхности лейкосапфира и полученных тонких пленок из мишеней с различной структурой показана на рис. 2. Установлено влияние

структурных особенностей мишеней на морфологию пленок. При распылении мишени с мелкозернистой (рис. 1 б) структурой поверхность пленки более однородная и мелкодисперсная с диаметром одноосных нанокристаллов около 200 нм (рис. 2 в, з, 3 а), чем при распылении более крупнозернистой мишени AlN (рис. 1 а, 2 а).

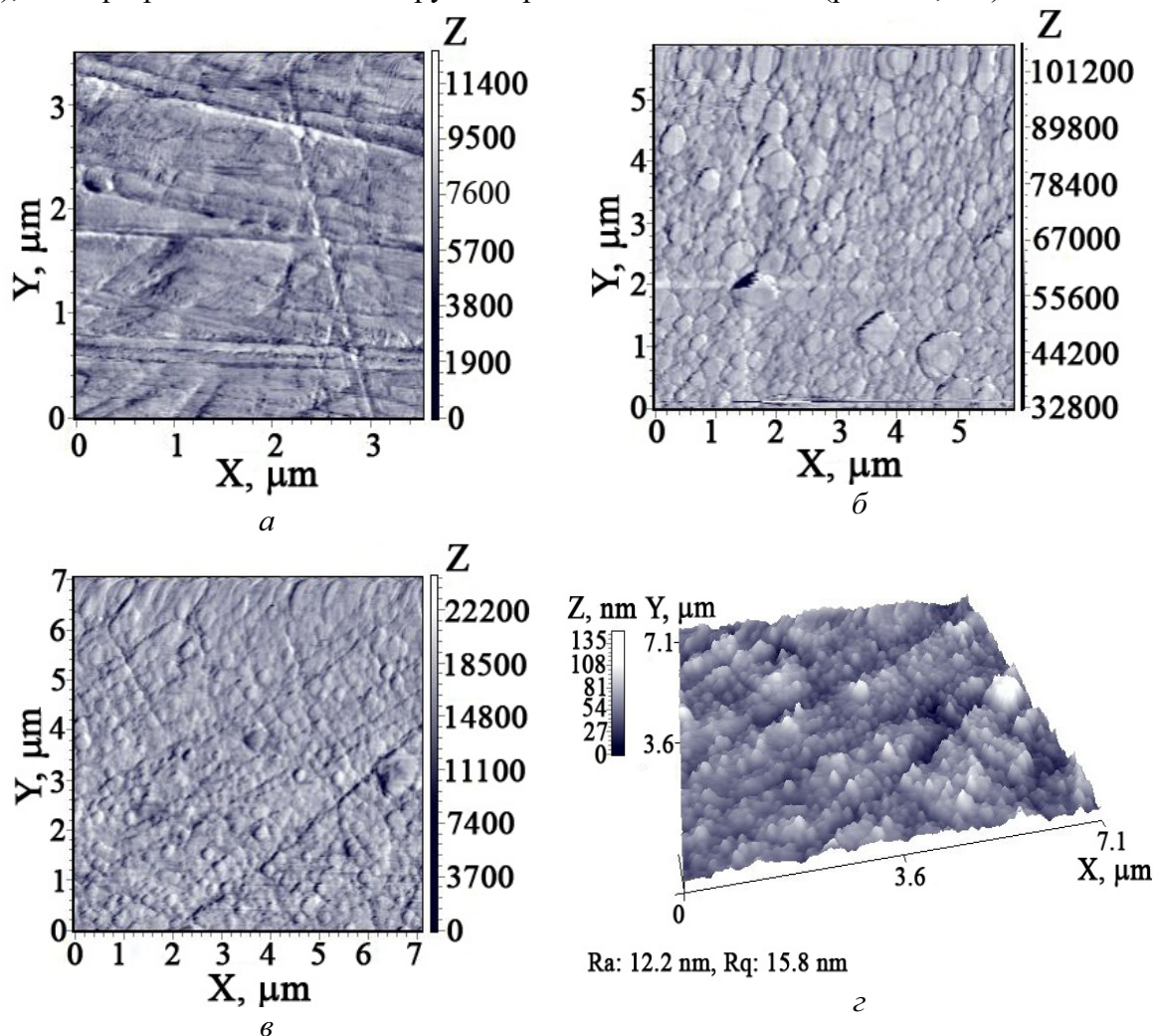


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности лейкосапфира (а) и тонких пленок из AlN: $T = 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б) и $T = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в, з)

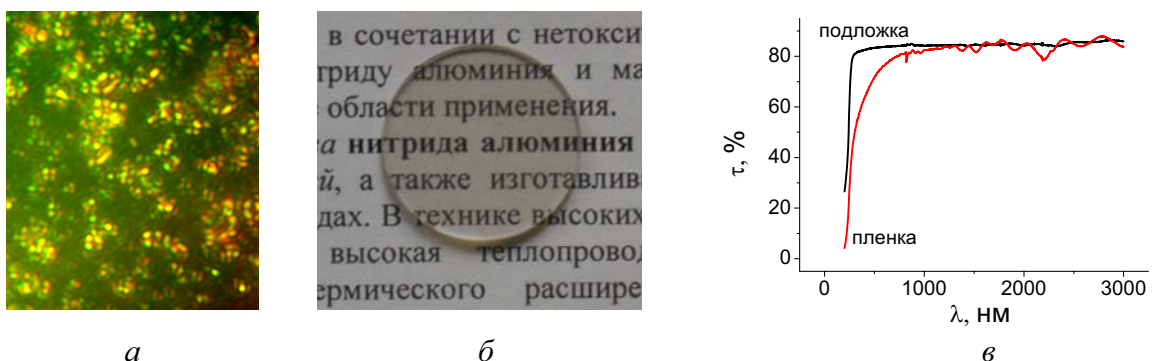


Рис. 3. Микрофотография пленки AlN(П) с лазерного проекционного микроскопа в скрещенных поляризаторах (см. кресты на коноскопических картинках, связанных с одноосными нанокристаллами) (а), вид тонкой пленки на лейкосапфире (б), пропускание пленки и подложки в области спектра от 250 нм до 3 мкм (в)

Внешне пленка, полученная из мишени с более крупнозернистой структурой, непрозрачна, серого цвета. Пленочное покрытие из мишени с более мелкозернистой структурой – прозрачно (рис. 3 б), пропускание его в видимой и ИК области спектра достигает 80 % (рис. 3 в), шероховатость поверхности достигает 12 нм. При возбуждении в области 250 нм пленки характеризуются люминесценцией в полосах 420 и 470 нм.

Заключение

Спекание порошка нитрида алюминия под высоким давлением позволило получить высокоплотный керамический материал без связующих добавок и использовать его в качестве мишени для напыления пленок методом лазерной абляции. Установлено влияние структурных особенностей спеченных мишеней на морфологию полученных пленок. Показано, что поверхность пленки, полученной из мишени с мелкозернистой структурой, отличается более однородной мелкодисперсной структурой с диаметром одноосных нанокристаллов около 200 нм и шероховатостью поверхности 12 нм. Получены прозрачные пленки из AlN на сапфировой подложке с пропусканием пленки в видимой и ИК области спектра до 80 %, в которых при возбуждении в области 250 нм наблюдается люминесценция в полосах 420 и 470 нм.

Благодарности

Авторы выражают благодарность В.С. Урбановичу (ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»); А.Н. Чумакову, П.П. Першукевичу (ИФ им. Б. И. Степанова НАН Беларуси); А.А. Шевченку (ИПМ НАН Беларуси); за помощь в изготовлении образцов и проведении измерений.

Литература

1. В.С. Урбанович, В.Б. Шипило, Р.Ј. Giellisse, А.В. Чуевский / Высокоплотная керамика для мишеней из нитридов бора, алюминия и кремния и аппаратура высокого давления для ее получения // Сверхтвердые инструментальные материалы на рубеже тысячелетий: получение, свойства, применение. Материалы международной научно-технической конференции СТИМ-2001 – Киев: ИСМ НАН Украины, 2001.- Р. 91 – 93.
2. А.М. Мазуренко, В.С.Урбанович, В.М. Кучинский // Весці АНБ, сер. фіз.-тэхн. навук, 1994, №1. - С. 42 – 45.
3. Шкатуло Г.Г. Автоматический регулятор мощности электронагрева. А.с.№752299 МКІ G05F. Бюлл. изобретений, №28, 1980.
4. Получение, свойства и применение порошков алмаза и кубического нитрида бора / В.Б. Шипило [и др.]; Под ред. П.А. Витязя. – Мн.: Бел. наука, 2003. -335 с.

Highly dense aluminum nitride ceramic target for obtaining film coatings by laser ablation

N. V. Shipilo^a, T. D. Solonenko^a, P. V. Chekan^b, S. N. Lugovsky

^aSSPA “Scientific and Practical Materials Research Centre NASB”, 220072 Minsk, Belarus

E-mail: shipilo@physics.by

^bInstitute of Physics NASB, 220072 Minsk, Belarus

^cPowder Metallurgy Institute NASB, 220005 Минск, Belarus

Highly dense ceramic target with a fine-grained structure obtained by high pressure sintering (4 GPa) of aluminum nitride without any additives is used for film deposition. Colorless nanocrystalline thin AlN films on leucosapphire with high transparency in the visible and infrared regions of the spectrum is obtained by laser ablation.

Keywords: aluminum nitride, high pressure sintering, target, laser, film.

**СЕКЦИЯ:
ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ**

Излучательная и безызлучательная константы скорости дезактивации синглетного кислорода в воде и органических растворителях

Е. С. Жарникова, А. С. Сташевский, М. В. Пархоц

Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

E-mail: e.jarnikova@ifanbel.bas-net.by

Исследовано влияние микроокружения и диэлектрических свойств среды на спонтанный излучательный переход $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ в молекуле кислорода. Измерены относительные излучательные константы скорости k_r дезактивации синглетного молекулярного кислорода (1O_2) в различных растворителях и бинарной смеси ацетон-толуол. Все полученные данные нормированы на значение $k_r^{rel}=1.0$ в толуоле. Показано, что изменения в константе скорости дезактивации связаны с оптическими свойствами среды такими как фактор локального поля и плотность фотонных состояний, а также с внутренними свойствами самой молекулы эмиттера 1O_2 . В свою очередь, значение момент перехода прямо пропорционально молекулярной поляризуемости молекул среды.

Ключевые слова: синглетный кислород, молекулярная поляризуемость, показатель преломления среды, излучательная константа скорости.

Введение

Активные химические формы молекулярного кислорода (O_2) играют существенную роль в природе. Особое место среди этих форм занимает синглетный молекулярный кислород $O_2(a^1\Delta_g)$ благодаря своим уникальным фотофизическим и фотохимическим свойствам. Впервые зарегистрированная в 1976 году люминесценция (фосфоресценция) синглетного кислорода в жидких растворах позволила приступить к прямым спектральным исследованиям механизма и динамики фотофизических и фотохимических процессов с его участием. Однако детектирование люминесценции синглетного кислорода ограничено низкими значениями квантовых выходов этого вида свечения в конденсированных средах. Качество сигнала напрямую связано с константой скорости спонтанного излучательного перехода $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ в молекуле кислорода. Причем величина этой константы скорости обнаруживает сильную зависимость от среды, и коррелирует со значением коэффициента преломления среды n и его функциями, такими например, как поляризуемость среды [1].

В общем случае, константа скорости спонтанного излучательного перехода зависит не только от собственных квантово-механических свойств молекулы, излучающей свет, но и от плотности электромагнитных мод в ближней области вокруг молекулы-излучателя. Картина существенно образом усложняется в неоднородных малоразмерных системах, например, внутри белковых и ДНК-матриц, а также вблизи поверхности и на границе сред. Хорошо известно, что константы скорости спонтанных излучательных переходов могут существенно меняться под действием диэлектрической проницаемости окружающей среды [2-5]. Теория этого явления привлекает большое внимание, т.к. затрагивает не только фундаментальные основы физики, но и является актуальной в связи с активным изучением и широким применением низкоразмерных оптических материалов и фотонных кристаллов. Были разработаны многочисленные микро- и макроскопические модели, с помощью которых делались попытки объяснить зависимость спонтанного излучательного перехода от оптических свойств среды. Однако различные теоретические модели неоднозначно предсказывают зависимость константы скорости спонтанного перехода от коэффициента преломления среды n и от его функций. При анализе люминесценции синглетного кислорода до сих пор не удавалось разделить влияние оптических и физико-химических свойств окружающей среды.

Таким образом, в работе была поставлена задача: установить взаимосвязь константы скорости перехода $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ в молекуле кислорода с диэлектрическими свойствами среды. С этой целью методами лазерной флуорометрии были измерены параметры фотосенсибилизированной люминесценции синглетного кислорода в наборе растворителей с закономерно меняющимися значениями коэффициента преломления.

1. Методика эксперимента

1.1 Материалы

В ходе исследований использовались фотосенсибилизаторы синглетного кислорода такие как, водорастворимый тетра(N-метилпиридил)порфирин (ТМРур⁴⁺) в виде тозилата, тетрафенилпорфирин (ТФП), а также мезопорфирин IX диметилловый эфир (МП) в качестве основного соединения-эталоны. Помимо этого, в качестве образца для контроля относительного квантового выхода фотосенсибилизированной генерации молекулярного синглетного кислорода, использовали комплекс мезопорфирина IX с палладием (Pd-МП) в толуоле ($\gamma_\Delta=1$) [6]. Палладиевый комплекс мезопорфирина был выбран благодаря своей высокой фотостабильности по отношению к окислению синглетным кислородом. В водных растворах, деэтерированной воде, метаноле, этаноле и ацетонитриле использовали ТМРур⁴⁺ ($\gamma_\Delta=0.77$) [7]. В ацетоне, ацетонитриле, хлороформе, толуоле использовали МП ($\gamma_\Delta=0.85$). Все растворители были предварительно высушены и перегнаны. Измерения проводили не менее трех раз для каждого образца при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

1.2 Методы

При проведении измерений использовалась методика аналогичная методике в работе [1]. Люминесценция синглетного кислорода в области 1270 нм регистрировалась на универсальном флуорометре для видимого и ближнего ИК диапазонов [8]. Возбуждение ФС осуществлялось на длине волны 532 нм (максимальная энергия импульса 1 мкДж, частота 2 кГц). Для корректного определения параметров люминесценции синглетного кислорода использовались условия возбуждения, при которых наблюдается линейная зависимость интенсивности сигнала люминесценции синглетного кислорода от энергии лазерного импульса [9].

Спектры поглощения регистрировались до и после кинетических измерений на спектрофотометре Cary-500 Scan (Varian) для контроля за разрушением образца. Регистрацию спектров флуоресценции проводили на лабораторном автоматизированном спектрофлуориметре [1].

Измерение показателей преломления n проводилось на рефрактометре Аббе ИРФ-22 при рабочей температуре 20°C на длине волны желтой линии натрия $\lambda_D=589.3$ нм [1]. Поскольку свечение O_2 ($a^1\Delta_g$) наблюдается в области 1270 нм, где величина n несколько меньше. Значение погрешности для n на длине волны 1270 нм [10], в сравнении с измерениями показателя преломления на длине волны 589.3 нм составляет величину $\leq 1\%$, таким образом, погрешностью измерений этой величины можно пренебречь.

2. Результаты и обсуждение

Излучательную константу скорости k_r перехода $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ можно экспериментально определить по наблюдению интенсивности люминесценции синглетного кислорода, последующей за импульсно-лазерным облучением фотосенсибилизатора:

$$k_r = \gamma_L / (\tau_\Delta \cdot \gamma_\Delta), \quad (1)$$

где τ_{Δ} - время жизни синглетного кислорода, γ_{Δ} - квантовый выход фотосенсибилизированного образования синглетного кислорода.

Время жизни синглетного кислорода $\tau_{\Delta}=1/k_2$ определяли из аппроксимации кинетической кривой выражением (2):

$$I(t) = y_0 + A \cdot [\exp(-k_2 \cdot t) - \exp(-k_1 \cdot t)] / (k_1 - k_2), \quad (2)$$

где y_0 - константа, включающая темновой шум детектора, A - коэффициент, зависящий от исходных концентраций взаимодействующих реагентов, k_1 и k_2 - соответственно константы скорости нарастания и затухания сигнала свечения синглетного кислорода.

Интегральная интенсивность люминесценции синглетного кислорода I_S рассчитывалась как:

$$I_S = A / k_1 \cdot k_2, \quad (3)$$

В тоже время интегральная интенсивность I_S определяется функцией вида:

$$I_S \sim \gamma_L \cdot b \cdot E \cdot (1 - 10^{-D}) / n^2, \quad (4)$$

где γ_L - квантовый выход люминесценции синглетного кислорода, E - энергия возбуждающих лазерных импульсов, D - оптическая плотность на длине волны возбуждения. Энергия, поглощенная фотосенсибилизатором выражается как $E \cdot (1 - 10^{-D})$, n - показатель преломления среды [1].

При условии, что γ_{Δ} не изменяется при переходе от одного растворителя к другому, из формулы (1) можно определить отношение констант k_r для разных растворителей, как:

$$k_r^{omn} = k_r / k_r^{cm} = a_1 / a_1^{cm}, \quad (5)$$

где a_1 и a_1^{cm} - линейные коэффициенты зависимости регистрируемого сигнала люминесценции от энергии возбуждения для растворителя и стандарта соответственно.

Таким образом, можно рассчитать относительную величину излучательной константы скорости k_r^{omn} , при условии, что за 1.0 взято значение в толуоле $k_r^{rel} = 1.0$.

Полученные экспериментальные значения τ_{Δ} и относительные величины констант скоростей люминесценции $a^1\Delta_g$ - кислорода представлены в табл. 1.

Таблица 1. Относительные (k_r^{omn}) значения излучательных констант скоростей люминесценции $O_2(a^1\Delta_g)$, время жизни синглетного состояния молекулярного кислорода (τ_{Δ}), молярная поляризуемость (α) и поляризуемость растворителя (P) в различных растворителях и смесях, измеренные значения показателей преломления (n).

Образец	n	τ_{Δ} , мкс	$k_r \cdot 10^3$, c^{-1}	k_r^{omn}	P	$\alpha \cdot 10^{-24}$, cm^3
D ₂ O	1.328	68	14.7	0.11	0.203	1.26
H ₂ O	1.333	3.8	263.16	0.11	0.206	1.45
Метанол	1.334	9.5	105.26	0.29	0.206	3.32
Ацетонитрил	1.345	68	14.7	0.34	0.212	4.48
Ацетон	1.359	53	18.9	0.39	0.220	6.39
Этанол	1.364	13	76.9	0.35	0.223	5.11
20:80 (т/а)	1.386	46	21.7	0.50	0.235	7.19
40:60 (т/а)	1.415	41	24.4	0.62	0.250	8.09
60:40 (т/а)	1.444	36	27.8	0.74	0.266	9.14
Хлороформ	1.448	180	5.6	0.64	0.268	8.23
80:20 (т/а)	1.473	32	31.25	0.88	0.281	10.36
Толуол	1.497	30	33.3	1.0	0.293	11.8

Анализ экспериментальных данных показал, что значения k_r^{omn} хорошо коррелируют как с линейной функцией от показателя преломления среды n , так и с зависимостью от поляризуемости растворителя $P = (n^2 - 1) / (n^2 + 2)$. Линейный характер

этой зависимости объясняется тем, что в диапазоне изменений показателя преломления $n = 1.344 \div 1.497$ изменение функции P близко к линейному. Величины $k_r^{\text{отн}}$ в обычной и тяжелой воде значительно меньше значений в метаноле, несмотря на близкие значения показателей преломления этих растворителей, но это хорошо известный экспериментальный факт [1].

Установлено, что излучающий атом или молекула находится в своеобразной «полости», размеры которой превышают размеры излучающего диполя, и существенно меньше длины волны излучения. Диэлектрические свойства полости отличаются от диэлектрических свойств сплошного диэлектрика вдали от излучателя.

Для учета эффекта локального поля предложен ряд теоретических моделей. Наиболее известные из них это модель виртуальной полости Лорентца и модель пустой сферической полости Глаубера-Левенштейна (модель реальной полости). В случае виртуальной модели полости фактор локального поля f задается уравнением $f(n) = (n^2 + 2)/3$, а для реальной модели полости - $f(n) = 3n^2/(2n^2 + 1)$. Фактор f является функцией от n и его величина зависит от окружающей среды. В общем случае константа скорости спонтанного электрического дипольного перехода излучателя (Γ) в сплошной однородной изотропной непоглощающей среде, с коэффициентом преломления n на частоте излучения ν выражается через константу скорости спонтанного излучения в вакууме (Γ_0) с помощью известного выражения [11]:

$$\Gamma \equiv k_r = n f^2(n) \Gamma_0, \quad (6)$$

Тем не менее, невозможно абсолютно точно определить, какая именно модель, виртуальная или реальная, более точно описывает влияние среды на излучательный переход $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$. Дипольный момент M данного перехода зависит от молекулярной поляризуемости α , и $M \sim \alpha$, следует ожидать, что $k_r^{\text{отн}} \sim \alpha^2$ [12].

Таким образом, корректировку излучательной константы скорости $k_r^{\text{отн}}$ на ту или иную модель необходимо проводить для учета влияния параметров среды непосредственно на спонтанное испускание света. Анализ данных направлен на выделение воздействия оптических свойств среды (плотности фотонных состояний и факторов локального поля) и внутренних свойств молекулы излучателя (момент перехода) на константу скорости спонтанной дезактивации.

Заключение

Методами лазерной кинетической флуорометрии определены излучательные константы скорости k_r люминесценции синглетного кислорода в растворах с изменяющимся коэффициентом преломления, а также времена жизни синглетного состояния молекулярного кислорода. На основании анализа экспериментальных значений относительных констант скоростей спонтанного излучения синглетного кислорода ($a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$) следует вывод, что наблюдаемые зависимости этой величины от диэлектрических свойств среды, обусловлены как собственными характеристиками излучающей молекулы, так и свойствами внешней среды, которые определяют фактор локального поля и плотность конечных состояний поля.

Благодарности

Авторы выражают глубокую благодарность профессору Б.М. Джагарову за конструктивные и полезные обсуждения работы.

Литература

1. Джагаров Б.М., Жарникова Е.С., Сташевский А.С., Галиевский В.А., Пархоц М.В. / Влияние диэлектрических свойств среды на спонтанное излучение молекулярного синглетного кислорода // ЖПС. – 2012. – Т. 79, № 6. – С.869-874.
2. Scurlock R.D., Nonell S., Braslavsky S.E., Ogilby P.R. / Effect of solvent on the radiative decay of singlet molecular oxygen ($a^1\Delta_g$) // J. Phys. Chem. – 1995. – Vol.99. – P.3521-3526.
3. Dam N., Keszthelyi T., Andersen L.K., Mikkelsen K.V., Ogilby P.P. / Effect of solvent on the $O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow O_2(b^1\Sigma_g^+)$ absorption spectrum: demonstrating the importance of equilibrium vs nonequilibrium solvation // J. Phys. Chem. A. – 2002. – Vol.106. – P.5263-5270.
4. Rikken G.L.J., Kessener J.A.R.R. / Local field effects and electric and magnetic dipole transitions in dielectrics // Physical review letters. – 1995. – Vol.74, №6. – P.880-883.
5. Lamouche G., Lavallard P., Gacoïn T. / Optical properties of dye molecules as a function of the surrounding dielectric medium // Physical review A. – 1999. – Vol.59, №6. – P.4668-4674.
6. Тушение молекулярным кислородом возбужденных электронных состояний хлорофилла и родственных соединений и фотосенсибилизированное образование синглетного $^1\Delta_g$ кислорода / Ганжа В.А. [и др.]; Под ред. И.Д.Волотовского. – Минск: Технопринт, 1999. – С.244-267.
7. Frederiksen P.K., McIlroy S.P., Nielsen Ch.B., Nikolajsen L., Skovsen E., Jorgensen M., Mikkelsen K.V., Ogilby P.R. / Two-photon photosensitized production of singlet oxygen in water // J. Am. Chem. SOC. – 2005. – V.127. – P. 255-269.
8. Галиевский В.А., Сташевский А.С., Киселев В.В., Шабусов А.И., Бельков М.В., Джагаров Б.М. / Лазерный флуорометр с наносекундным разрешением для ближнего И.К.-диапазона // ПТЭ. – 2010. – №4. – С.109-116.
9. Пархоц М.В., Галиевский В.А., Сташевский А.С., Трухачева Т.В., Джагаров Б.М. / Динамика и эффективность фотосенсибилизированного образования синглетного кислорода хлорином еб: влияние рН раствора и поливинилпирролидона // Опт. и спектр. – 2009. – №107, вып. 6. – С.1026–1032.
10. Shimizu O., Watanabe J., Imakubo K., Naito S. / Absolute quantum yields and lifetimes of photosensitized phosphorescence of singlet oxygen $O_2(^1\Delta_g)$ in air-saturated aqueous and organic solutions of phenalene // Chemistry letters. – 1999. – Vol. 28, №1. – P. 67-68.
11. Toptygin D. / Effects of the solvent refractive index and its dispersion on the radiative decay rate and extinction coefficient of a fluorescence solute // Journal of Fluorescence. – 2003. – Vol.13, №3. – P. 201-219.
12. Schweitzer C. and Schmidt R. / Physical mechanisms of generation and deactivation of singlet oxygen // Chem. Rev. – 2003. – Vol.103. – P. 1685-1757.

Radiative and nonradiative rate constants of deactivation of singlet oxygen in water and organic solvents

E.S.Jarnikova, A.S.Stasheuski, M.V. Parkhats

*B.I.Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus,
Nezavisimosti Avenue 68, 220072 Minsk, Belarus
E-mail: e.jarnikova@ifanbel.bas-net.by*

The influence of the microenvironment and the dielectric properties of the medium on the spontaneous radiative transition in the oxygen molecule were investigated. We have measured relative radiative rate constants for singlet O_2 ($a^1\Delta_g$) luminescence k_r in various solvents and binary mixture of acetone-toluene. All data - have been normalized such that $k_r^{rel}=1.0$ in toluene. It have been demonstrated that the change in these rate constants of deactivation were related by the optical properties of the medium such as the local field factor and the density of photon states, as well as the intrinsic properties of the molecule emitter 1O_2 . In its turn the value of the transition moment is directly proportional to the molecular polarizability of medium molecules.

Keywords: singlet oxygen, molecular polarizability, refractive index, radiative rate constant.

Проявление конформационных изменений и водородной связи в ИК спектрах салола

Л. М. Бабков^a, Н. А. Давыдова^b, И. В. Ивлиева^a

^a *Саратовский государственный университет, 410026, Саратов, Россия*

^b *Национальная Академия наук, Киев, Украина*

E-mail: Irine09@yandex.ru

В температурном интервале 11–298 К измерены ИК спектры салола в стабильной и метастабильной фазах. Обнаружены температурные изменения спектров и их различия в стабильной и метастабильной фазах. Методом теории функционала плотности DFT/B3LYP/6-31G(d), реализованном в программном комплексе GAUSSIAN 03, проведено моделирование структуры и спектров салола на основе предположения о конформационных изменениях и об образовании в исследуемом образце комплексов с водородной связью: минимизированы энергии, вычислены геометрические, механические и электрооптические параметры конформеров и комплексов с водородной связью, рассчитаны их ИК спектры. На основе результатов моделирования обоснована структура образца салола в стабильной и метастабильной фазах и дана интерпретация его измеренных спектров.

Ключевые слова: салол, полиморфизм, конформер, димер, частоты.

Введение

Сало́л оказался одним из объектов, удобных для изучения стеклофазы – одного из фундаментальных направлений в физике конденсированного состояния [1-3]. Для выяснения механизма стеклования необходимо знание структуры кристаллической фазы вещества и ее свойств. Кристаллической фазе салола свойственен полиморфизм. Для него экспериментально установлены кристаллическая структура двух полиморфных фаз, температуры плавления, стеклования [2] и начала нуклеации [3]. На основании комплексного исследования ИК спектров вещества (эксперимент, теория) можно получить информацию о структуре и динамике салола в различных фазовых состояниях.

Результаты комплексных исследований структуры и колебательных спектров кристаллического образца салола, измеренных при комнатной температуре, представлены в работе [4] (структура молекулы и кристалла салола, колебательные спектры, рассчитанные в гармоническом и ангармоническом приближениях, интерпретация измеренных колебательных спектров).

Исследования полиморфизма и стеклофазы салола могут дополнить результаты работы [4]. Анализ измеренных в широком диапазоне температур, в стабильной, метастабильной фазах и стеклофазе ИК спектров салола позволяют выдвинуть предположение, что различия в спектрах могут быть обусловлены изменениями в упаковке при фазовом переходе, на строение которой влияет водородная связь и, возможно, изменениями конформационного состава образца. Обоснование этого предположения явилось содержанием данной статьи.

1. Эксперимент и моделирование

ИК спектры салола были измерены на Фурье-спектрометре IFS-88 фирмы Bruker с разрешением 2 см^{-1} в спектральной области $300 - 4000 \text{ см}^{-1}$. Программное обеспечение эксперимента осуществлялось с помощью программ OPUS. Образец исследуемого вещества закреплялся в криостате типа OxfordND 1754, обеспечивающем изменение температуры от 12 до 350 К с точностью измерений 0,1 К. Образцы салола

располагались между пластинками *CsI*, прозрачными в ИК области. При нагревании образец салола переходит в стабильную фазу, при охлаждении – в метастабильную. В процессе охлаждения переохлажденной жидкости в ней появляются и исчезают флуктуирующие зародыши, которые с понижением температуры вмораживаются в структуру стекла. Моделирование структуры и ИК спектров конформеров и димеров салола проводилось с использованием стандартного программного пакета GAUSSIAN 03 [8] в базисе 6-31 G(d) [5,6]. В ходе моделирования рассчитаны значения минимальной энергии, геометрических параметров, механических (силовых постоянных) и электрооптических (дипольные моменты, поляризуемости) параметров конформеров и димеров салола.

Строение изолированной молекулы салола дано в работе [4]. В нашей работе для удобства анализа введены обозначения: R1 и R2 - бензольные кольца, R - карбонильная группа, R3 - гидроксильная группа (рис. 1). Между кислородом карбонильной группы и водородом гидроксильной группы образуется водородная связь средней силы.

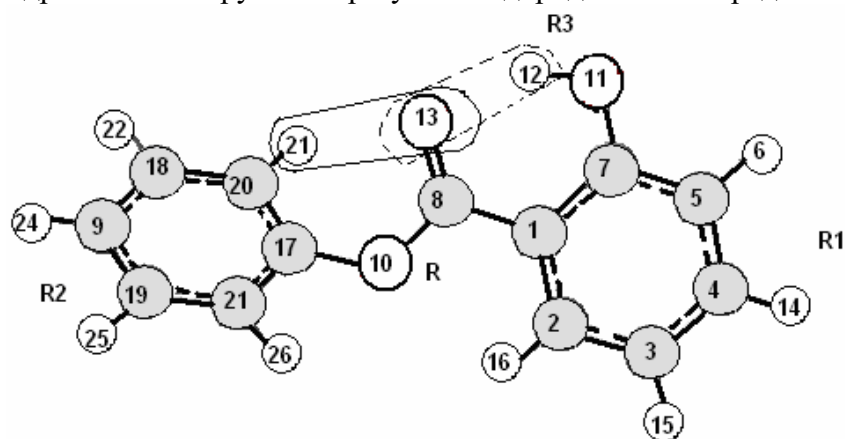


Рис.1. Строение конформера 1 изолированной молекулы

Конформеры салола различаются ориентацией фенильного кольца относительно остальной плоскости молекулы. Углы поворота фрагментов молекулы вокруг связи C₈-O₁₀ выбраны равными: 0° в конформере I, 30° в конформере II, 58° в конформере III и 90° в конформере IV. Конформер I в отличие от остальных содержит в себе еще одну внутреннюю водородную связь, образовавшуюся за счет обобществления протона между атомом углерода фенильного кольца и кислорода карбонильной группы.

Рассчитанные энергетические, геометрические, электростатические и спектроскопические параметры конформеров приведены в таблице 1, в которой в нижнем правом индексе X соответствует атомам O и C (во втором случае параметры помечены звездочкой).

Таблица 1. Рассчитанные параметры конформеров салола

Параметр Конформер	E, Хартри	R _{X-H} , Å	R _{O...H} , Å	μ, D	ν _{X-H} , см ⁻¹	I _{IR} , кМ/МОЛЬ
I	-727,064237	0,988 1,085*	1,744 1,957	2,03	3156 3042*	339,5 258,2*
II	-727,083272	0,988	1,744	2,11	3154 3040*	360,7 17,1*
III	-727,094399	0,998	1,743	2,35	3152 3040*	381,5 12,6*
IV	-727,093648	0,988	1,744	2,29	3152 3040*	346,1 11,8*

Оптимизирована структура двух вероятных димеров салола (рис.2). Комплекс I представляет собой димер, образованный за счет обобществления одного из протонов между кислородами гидроксильных групп, комплекс II – димер, образованный обобществлением протона между гидроксильной и карбонильной групп.

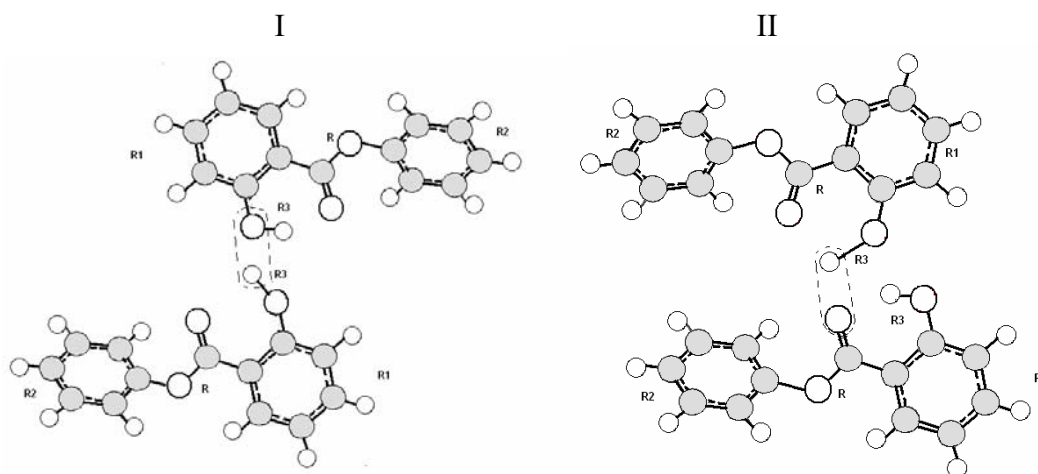


Рис.2. Структура димера I и димера II

Энергии водородных связей, геометрические параметры водородных мостиков, частоты и интенсивности водородных связей приведены в таблице 2.

Таблица 2. Рассчитанные параметры димеров салола

Объект \ Параметр	E, Хартри	R _{OH...O} , Å	ν_{OH} , см ⁻¹	$\Delta\nu$, см ⁻¹	I _{IR} , КМ/МОЛЬ	μ , D
Свободная молекула	- 727,094399	-	3152	--	339,5	2,03
Димер I	-1454,192694	3,26	3151 3226	1 74	377,0 418,7	1,80
Димер II	-1454,192215	3,18	3168 3206	16 52	378,1 333,2	1,41

2. Обсуждение результатов

Обсудим полученные результаты моделирования ИК спектров салола в сравнении их с результатами, полученными для конформера III, который, в соответствии с данными работы [4] реализуется в салоле при комнатной температуре.

2.1. Проявление конформационной подвижности в ИК спектрах салола

Как в стабильной, так и в метастабильной фазе в области 1170-1270 см⁻¹ проявляется широкая интенсивная полоса сложной структуры, обусловленная наличием конформеров в образце. В ходе моделирования установлено, что смещение частот и перераспределения интенсивностей в этой области наиболее значительно для валентных и деформационных колебаний бензольного кольца R2. При переходе от конформера III к конформерам I и II частота колебания 1192 см⁻¹ деформационного колебания бензольного кольца возрастает на 77, 42 см⁻¹, соответственно. При этом возрастает его интенсивность приблизительно в 8,3 раза для конформера I, в 32 раза для конформера II и в 4 раза для конформера IV. Частота интенсивного колебания 1237

см^{-1} , обусловленного деформационными и валентными колебаниями фенильного при переходе к конформерам I, II уменьшается на 27 и 17 см^{-1} соответственно, а его интенсивность снижается почти в два раза.

Конформационная подвижность проявляется в области 1660-1700 см^{-1} ИК спектров. При переходе от конформера III к конформерам I, II частота валентного колебания карбонильной группы $\nu_{\text{R}}(\text{O}=\text{C})$ увеличивается на 5 и 2 см^{-1} соответственно, а при образовании конформера II уменьшается на 2 см^{-1} . Интенсивность этого колебания в спектре конформера I уменьшается в 1,6 раза, в спектрах конформеров II и IV её изменения незначительны.

Интенсивный пик 3042 см^{-1} , являющийся спектрально-структурным признаком образования водородной связи С-Н...О, проявляется только в стабильной фазе. При образовании данного конформера интенсивность соответствующего валентного колебания С-Н возрастает приблизительно в 20 раз (см. табл. 1). Таким образом, конформер I с внутренней водородной связью С-Н...О, может существовать только в стабильной фазе.

С изменением конформации частоты валентных колебаний связей О-Н остаются практически без изменений, а снижение интенсивности не превышает 42 км/моль, что не превышает 11% (табл. 1). Аномально низкая частота валентного колебания связи О-Н обусловлена образованием внутренней водородной связи, длина которой составляет 1,76 Å.

2.2. Влияние комплексообразования на ИК спектры салола

Внутри широкой полосы в области 3125-3225 см^{-1} можно различить несколько пиков, интенсивности которых перераспределяются с изменением температуры. Аномальная ширина полосы указывает на образование в образце водородной связи. Её сложная форма может быть обусловлена наличием как внутримолекулярной, так и межмолекулярной водородной связи. Валентное колебание гидроксильной группы в конформере III $\nu_{\text{R3}}(\text{OH})$ имеет частоту 3152 см^{-1} . В димере I происходит расщепление этой частоты на две составляющие, одна из которых увеличивается на 74 см^{-1} , а другая уменьшается на 1 см^{-1} , а в димере II обе увеличиваются на 54 см^{-1} и 16 см^{-1} . Изменение интенсивности при образовании димеров незначительно.

Ширина полосы в области 1660-1700 см^{-1} также в значительной мере обусловлена образованием димеров. Валентное колебание $\nu_{\text{R}}(\text{O}=\text{C})$ имеет частоту 1680 см^{-1} . В димере I происходит расщепление частоты на две составляющих: одна увеличивается на 9 см^{-1} , другая - на 1 см^{-1} , а в димере II - на 2 см^{-1} и 14 см^{-1} . Интенсивность колебания 1689 см^{-1} в спектре димера I возрастает приблизительно на 130 км/моль по сравнению с её интенсивностью в конформере III (276,6 км/моль). Остальные интенсивности в соответствии с расчетом остаются без изменений.

Образование водородной связи оказывает заметное влияние и на интенсивный пик 1251 см^{-1} , соответствующий деформационными и валентными колебаниями карбонильной группы и фенильного кольца. В димере I эта частота расщепляется на две составляющие, одна из которых увеличивается на 6 см^{-1} , а другая уменьшается на 36 см^{-1} , в димере II обе составляющие уменьшаются на 2 и 34 см^{-1} . При этом интенсивности колебаний 1215 см^{-1} (димер I) и 1217 см^{-1} (димер II) возрастают в 2,4 и 2 раза соответственно. Этот результат качественно согласуется с экспериментальными данными.

Заключение

На основе результатов построения структурно–динамических моделей конформеров и димеров салола установлено, что в области деформационных колебаний фенильного кольца $1170\text{--}1270\text{ см}^{-1}$ измеренного ИК спектра имеются полосы, относящиеся к конформерам I, II, III, IV.

Широкая полоса ИК спектра в области $1660\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентному колебанию карбонильной группы, может служить спектрально-структурным признаком конформера I, где реализуется внутримолекулярная водородная связь за счет обобществления протона между атомом углерода фенильного кольца и кислорода карбонильной группы. Кроме того, ее трансформация при переходе от стабильной к метастабильной фазе и стеклофазе обусловлена образованием межмолекулярной водородной связи.

Интенсивный пик 3055 см^{-1} является спектрально-структурным признаком образования внутренней водородной связи C–H...O, реализующейся в конформере I.

Внешняя водородная связь O–H...O имеет меньшую энергию, чем внутренняя: в димерах частоты валентных колебаний связи O–H больше на 74 и 54 см^{-1} .

Литература

1. Baran J. , Davydova N.A. / Infrared spectroscopy study of structural changes in glass forming salol // Phys. Rev. E – 2010. -- V. 81, № 3. --P.031503 (1- 6).
2. Ramos J. M., Correia N.T., Dioglo H.P. / Vitrification, nucleation and crystallization in phenyl-2-hydroxybenzoate (salol) studied by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermally Stimulated Depolarisation Currents (TSDC)// Phys. Chem. Chem. Phys. – 2004. - V. 6, №4. -P. 793-798
3. Hinze G., Brace D.D., Gottke S.D., Fayer M.D./ Orientational Dynamics in supercooled Liquids near T_c and Comparison with ideal Mode-Coupling Theory// Phys. Rev. Lett. – 2000.- V. 84, № 11. - P. 2437–2440.
4. Hanuza J., Sasiadek W., Michalski J., Lorenc J., Marczka M., Kaminslii A.A., Butashin A.V., Klapper H., Hulliger J., Mohmed Abudelrhman F.A./ Polarized Raman and infrared spectra of the salol crystal-chemical quantum calculations of the vibrational normal modes // Vibrational Spectroscopy – 2004. , -V. 34. – P. 253–268.
5. Кон В./ Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // Успехи физ.наук. -2002.- Т.172, №3.- С. 336–348.
6. Попл Дж.А. / Квантово-химические модели // Успехи физ.наук. - 2002. - Т.172, №3.- С. 349–356.
7. Adamo C., Barone V./ Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPW1PW models.// J. Chem. Phys.-1998, V.108 - P 664-675.
8. Frisch J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian03, Revision B.03; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 2003. 302 p.

Ап-конверсионные свойства оксифторидных стекол системы $\text{PbF}_2\text{-PbO-SiO}_2\text{-CdF}_2$ с ионами Yb^{3+} и Eu^{3+}

Е. В. Вилейшикова^a, П. А. Лойко^b, Г. Е. Рачковская^c, С. Л. Радченко^c, К. В. Юмашев^b

^a *Белорусский государственный университет, кафедра лазерной физики и спектроскопии, 220030 Минск, Беларусь*

^b *Белорусский национальный технический университет, центр оптических материалов и технологий, 220013 Минск, Беларусь*

^c *Белорусский государственный технологический университет, кафедра технологии стекла и керамики, 220006 Минск, Беларусь*
E-mail: vilejshikova@gmail.com

Синтезированы новые оксифторидные стекла, активированные ионами $\text{Eu}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$. Стекло синтезировалось в системе $\text{SiO}_2\text{-PbO-PbF}_2\text{-CdF}_2$ и активировалось YbF_3 и Eu_2O_3 . Исследованы спектральные и физические свойства полученных образцов. Зарегистрированы спектры поглощения и люминесценции. Исследована люминесценция образца при возбуждении в УФ диапазоне. Наблюдаемые при этом линии со спектральным положением ~578, 591, 612, 652 и 700 нм соответствуют переходам ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$). Исследована красно-желтая ап-конверсионная люминесценция при возбуждении в области 960 нм. Полученная структура полос соответствует наблюдаемой картине при возбуждении в УФ диапазоне. Исследуемые стекла обладают потенциалом для использования в качестве основы для получения стеклокерамик с улучшенными люминесцентными свойствами.

Ключевые слова: оксифторидные стёкла, ионы европия, поглощение, люминесценция.

1. Введение

Оксифторидные стекла и нанокластерные стеклокерамики, активированные ионами редкоземельных элементов, привлекают к себе большое внимание и характеризуются высокой эффективностью ап-конверсии в системах $\text{Yb}^{3+}\text{-RE}^{3+}$ (RE^{3+} - редкоземельный ион). Оксифторидные материалы объединяют в себе лучшие качества низкофононных фторидных и химически устойчивых, прочных оксидных материалов [1-2]. В этих стёклах можно получить многоцветную ап-конверсионную люминесценцию видимого диапазона при возбуждении в ближней ИК-области излучением коммерческого InGaAs лазерного диода. Оксифторидные стёкла легко синтезируются (благодаря низкой температуре плавления) и могут быть использованы для производства стеклокерамик, содержащих наноразмерные кристаллы с редкоземельными ионами (например MF_2 , LnF_3 и др.) с улучшенными люминесцентными свойствами.

Трёхвалентные ионы европия Eu^{3+} как ионы-активаторы привлекают к себе внимание своей красной (612 нм) люминесценцией и позволяют получать интенсивное оранжево-красное ап-конверсионное свечение при возбуждении через кооперативный перенос энергии в системе $\text{Yb}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$.

В настоящей работе описан синтез, проведено исследование основных физико-химических, а также спектрально-люминесцентных свойств новых оксифторидных стекол $\text{SiO}_2\text{-PbO-PbF}_2\text{-CdF}_2$, активированных YbF_3 и Eu_2O_3 , обладающих хорошим потенциалом для создания прозрачных стеклокерамик, содержащих нанокристаллы Eu, Yb:PbF_2 .

2. Синтез

Исследуемое стекло приготовлено в системе $\text{SiO}_2\text{-PbO-PbF}_2\text{-CdF}_2$ и допировано фторидом иттербия YbF_3 и оксидом европия Eu_2O_3 . Синтез осуществлялся при температуре $\sim 900 \pm 50^\circ\text{C}$ в электрической печи на воздухе в течение 0.5 часов. Далее полученный расплав выливался на металлическую поверхность, полученная буля

отжигалась в электрической муфельной печи на воздухе в течение двух часов при температуре 300°C, после чего инерционно охлаждалась до комнатной температуры. Полученные образцы представляли собой прозрачные стекла хорошего оптического качества слегка желтоватого цвета и не содержали включений, трещин и признаков опалесценции. Рентгенограмма подтвердила аморфную структуру стеклянного образца.

Таблица 1. Основные физико-химические свойства оксифторидного стекла с ионами Eu, Yb

Свойство	Значение
Температура варки	900±50 °C
Плотность, ρ	5.26 г/см ³
Коэффициент теплового расширения, α	103×10 ⁻⁷ К ⁻¹
Показатель преломления, n	1.60 для 650 нм
Концентрация Eu ³⁺ , N_{Eu}	2.4×10 ²⁰ см ⁻³
Концентрация Yb ³⁺ , N_{Yb}	1.2×10 ²⁰ см ⁻³
Коэффициент поглощения, α_{abs}	0.8 см ⁻¹ (Yb ³⁺ , для 960 нм) 2.2 см ⁻¹ (Eu ³⁺ , для 400 нм)

В таблице 1 приведены основные физико-химические свойства стекла. Для измерения плотности стекла применен гидростатический метод, для показателя преломления – иммерсионный метод. Коэффициент теплового расширения определен при помощи метода горизонтальной дилатометрии.

3. Спектр поглощения

Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре Varian Cary-5000 в диапазоне 300-1100 нм. Толщина исследуемого образца составляла ~3 мм. На рис. 1 (слева) приведен спектр поглощения исследуемого образца. С целью интерпретации полос поглощения ионов европия и иттербия были вычтены потери на рассеяние в стекле. Полученная структура полос изображена на рис. 1 (слева). На нём видны полосы, соответствующие переходам с уровня ⁷F₀ на уровни ⁵D₁, а также интенсивная полоса поглощения в области 395 нм, соответствующая переходу ⁷F₀→⁵L₆.

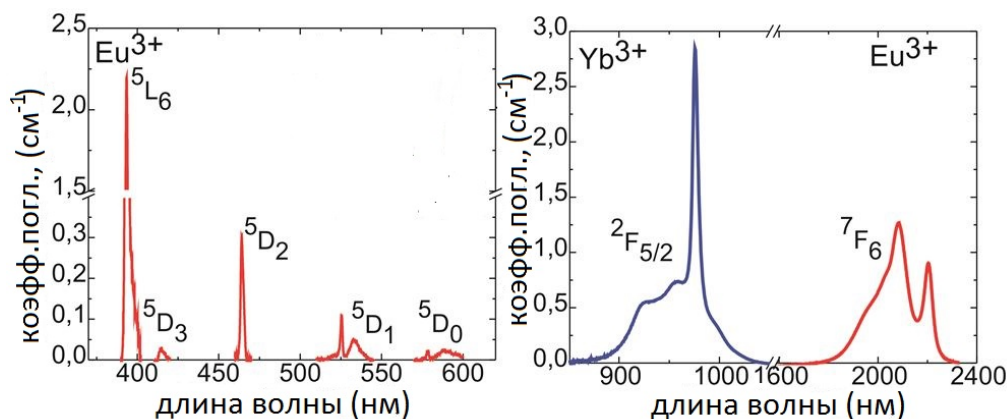


Рис. 1. Структура полос поглощения европия и иттербия в исследуемом образце.

Трехвалентный ион иттербия имеет более простую структуру уровней, чем ион европия и характеризуется интенсивной и широкой полосой поглощения в области 950-1000 нм, обусловленной переходом ²F_{7/2}→²F_{5/2}. Это объясняет высокую эффективность

возбуждения ионов Yb^{3+} излучением коммерческого лазерного диода на длине волны ~ 960 нм. На рис. 1 (справа) показан фрагмент спектра поглощения стекла в ближней ИК-области, соответствующего поглощению ионов иттербия, а также характерному для ионов европия переходу ${}^7\text{F}_{0,1} \rightarrow {}^7\text{F}_6$.

В табл. 2 приведена интерпретация и параметры наблюдаемых полос поглощения.

Таблица 2. Положение полос поглощения исследуемого образца.

Переход	ν , cm^{-1}	λ , нм	σ_{abs} , 10^{-20} cm^2
${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_6$	4537	2204	3.7
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$	4800	2083	5.2
${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$	17301	578	0.09
${}^5\text{D}_1$	18761	533	0.20
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$	19047	525	0.46
${}^5\text{D}_2$	21550	464	1.3
${}^5\text{D}_3$	24096	415	0.11
${}^5\text{L}_6$	25445	393	9.2

4. Люминесценция

С целью изучения люминесцентных свойств синтезированных стекол были зарегистрированы спектры испускания в области 500-1100 нм. Прямое возбуждение люминесценции производилось на длине волны, соответствующей переходу из основного состояния в состояние ${}^5\text{L}_6$ (~ 395 нм).

Таблица 3. Интерпретация полос люминесценции исследуемого образца.

Переход	${}^5\text{D}_1 \rightarrow$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow$				
	${}^7\text{F}_2$	${}^7\text{F}_0$	${}^7\text{F}_1$	${}^7\text{F}_2$	${}^7\text{F}_3$	${}^7\text{F}_4$
ν , cm^{-1}	18348	17301	16920	16340	15337	14285
λ , нм	545	578	591	612	652	700

Зарегистрированный спектр изображён на рис. 2. В спектре наблюдаются интенсивные полосы с максимумами 578, 591, 612, 652 и 700 нм. Они соответствуют переходам из метастабильного состояния иона европия ${}^5\text{D}_0$ в нижележащие состояния ${}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ и 4 соответственно). Среди них следует выделить интенсивный магнитный ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ и электрический ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ дипольный переход. Магнитный переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ чувствителен к симметрии окружения иона [3], поэтому по соотношению интенсивностей этих полос можно детектировать наличие центра инверсии окружения иона. В средах с центром симметрии магнитный переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ будет доминировать по интенсивности над электрическим ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. В настоящем случае наблюдается обратное. Это говорит о том, что окружение люминесцирующих ионов не имеет центра инверсии. Интерпретация наблюдаемых полос поглощения приведена в табл. 3.

Ап-конверсионная люминесценция возбуждалась на длине волны ~ 960 нм излучением лазерного диода. В этой области и располагаются полоса поглощения иона иттербия, соответствующие переходу ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$. Результатом такого возбуждения была интенсивная ап-конверсионная люминесценция оранжево-красного цвета, в спектре которой наблюдались полосы испускания ионов европия.

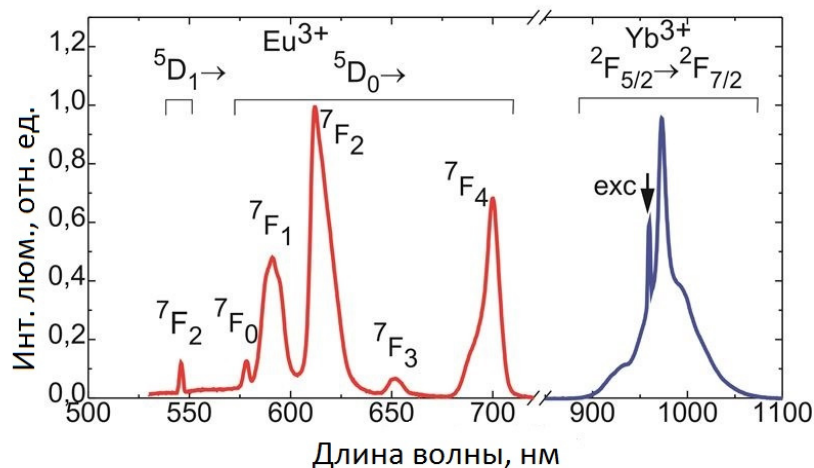


Рис. 2. Спектр люминесценции оксифторидного стекла, активированного ионами европия и иттербия.

Такое соответствие позволяет сделать вывод о механизме возбуждения ионов Eu^{3+} , а именно о кооперативном переносе энергии возбуждения. Поглощая на длине волны излучения 960 нм, ионы иттербия переходят в возбуждённое состояние ${}^2\text{F}_{5/2}$. Пара близкорасположенных возбуждённых ионов Yb^{3+} может образовать виртуальное состояние с энергией $2E({}^2\text{F}_{5/2})$. Далее, в результате безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от этой пары к иону Eu^{3+} , происходит излучательная релаксация из метастабильного состояния ${}^5\text{D}_0$ в более низколежащие ${}^7\text{F}_j$.

5. Заключение

Исследуемое оксифторидное стекло синтезировано в системе $\text{SiO}_2\text{-PbO-PbF}_2\text{-CdF}_2$ и активировано YbF_3 и Eu_2O_3 . Основным результатом спектроскопического исследования образцов стекла является наблюдаемая интенсивная ап-конверсионная люминесценция ионов европия Eu^{3+} , обусловленная кооперативным переносом энергии от пары ионов Yb^{3+} к иону Eu^{3+} . Хорошие физико-химические и оптические свойства полученных материалов делают их привлекательными для использования в качестве основы для изготовления стеклокерамик с нанокристаллами вида Eu, Yb:PbF_2 .

Литература

1. Shinn M. D., Sibley W. A., Drexhage M. G., Brown R. N. / Optical transitions of Er^{3+} ions in fluorozirconate glass // *Phys. Rev. B* - 1983. - Vol. 27. - P. 6635–6648.
2. Kishi Y., Tanabe S. / Infrared-to-visible upconversion of rare-earth doped glass ceramics containing CaF_2 crystals // *J. Alloys & Compounds* – 2006. – Vol. 408. – P. 842–844.
3. Xue N., Wang X. Z., Wang M. / Synthesis process and the luminescence properties of rare earth doped $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ nanoparticles / *J. Phys. Chem.* - 1983. - Vol. 87. - P. 2544-2556.

Up-conversion properties of $\text{SiO}_2\text{-PbO-PbF}_2\text{-CdF}_2$ oxyfluoride glass with $\text{Eu}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ ions

E. V. Vileishikova^a, P. A. Loiko^b, G. E. Rachkovskaya^c, S. L. Radchenko^c,
K. V. Yumashev^b

^a *Belarusian State University, Department of Laser Physics and Spectroscopy,
220030 Minsk, Belarus*

^b *Center for Optical Materials and Technologies, Belarusian National Technical University,
220013 Minsk, Belarus*

^c *Glass and Ceramics Technology Department, Belarusian State Technological University,
220006 Minsk, Belarus*

E-mail: vilejshikova@gmail.com

New oxyfluoride glass co-doped with $\text{Eu}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ ions is prepared. Glass doped with YbF_3 and Eu_2O_3 is synthesized in the $\text{SiO}_2\text{-PbO-PbF}_2\text{-CdF}_2$ system. Spectroscopic and physical properties of this material are studied. Optical absorption spectrum is measured. Under UV excitation of developed glass, visible emission was observed. Photoluminescence bands centered at 578, 591, 612, 652 and 700 nm are attributed to transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$. Visible yellow-red up-conversion emission is investigated under excitation at 960 nm. Spectral position and relative intensity of these bands correspond to intrinsic emissions of Eu^{3+} under UV excitation. Studied glasses have good potential for production of transparent glass-ceramics with enhanced luminescent properties.

Keywords: oxyfluoride glass, europium ions, absorption, luminescence.

Исследование молекулы 3-(Адамантан-1-ил)-4-фенил-1-[(4-фенилпиперазин-1-ил)метил]-1Н-1,2,4-триазол-5(4Н)-тион (C₂₉H₃₅N₅S) методом инфракрасной Фурье-спектроскопии

А. С. Мацукович, Е. В. Шабуня-Клячковская

Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

E-mail: Ahnju@tut.by

В данной работе представлены результаты исследований колебательных состояний кристаллов впервые синтезированной молекулы 3-(Адамантан-1-ил)-4-фенил-1-[(4-фенилпиперазин-1-ил)метил]-1Н-1,2,4-триазол-5(4Н)-тион (C₂₉H₃₅N₅S), потенциального антибактериального вещества. Полученные данные дали возможность идентифицировать колебания, соответствующие различным компонентам молекулы.

Ключевые слова: 3-(Адамантан-1-ил)-4-фенил-1-[(4-фенилпиперазин-1-ил)метил]-1Н-1,2,4-триазол-5(4Н)-тион, инфракрасная Фурье-спектроскопия.

Введение

Наличие составляющей адамантана в различных биоактивных молекулах положительно влияет на их терапевтические свойства [1, 2]. Давно известно, что производные адамантана используются, как средства лечения гриппа А [3-4] и ВИЧ-инфекций [5-7]. Также некоторые производные адамантана известны как антибактериальные [8-11] и противовоспалительные [12] средства. Синтезированная молекула 3-(Адамантан-1-ил)-4-фенил-1-[(4-фенилпиперазин-1-ил)метил]-1Н-1,2,4-триазол-5(4Н)-тион (C₂₉H₃₅N₅S) [13] может стать широко применимой в качестве составляющей новых противовирусных лекарств.

Механизм противовирусного действия класса адамантановых соединений пока неизвестен. Результаты исследований колебательных свойств молекулы дадут возможность лучше понять и предсказать механизм их биологической активности.

В данной работе проводились экспериментальные исследования колебательных свойств кристаллов молекулы 3-(Адамантан-1-ил)-4-фенил-1-[(4-фенилпиперазин-1-ил)метил]-1Н-1,2,4-триазол-5(4Н)-тион (C₂₉H₃₅N₅S).

1. Экспериментальная часть

Образцы для исследований представляют собой синтезированные молекулы (соединение адамантана, бензил-триазола с атомом серы и бензил-пиперазина.) в виде микрокристаллического порошка (рис.1) [13].

Спектры ИК были получены на ИК-Фурье спектрометре Nexus (Thermo Nicolet, USA), присоединенного к ИК-микроскопу Continuum (Thermo Fisher Scientific, USA) с 15-кратным объективом. Измерения проводились в отражающем режиме, при котором излучение образца собиралось с небольшого участка пленки, полученной раскатыванием кристаллического порошка исследуемой молекулы на отражающей поверхности подложки. В данном режиме полученный сигнал представляет собой рассеянное излучение от образца и излучение, прошедшее сквозь образец и отразившееся от поверхности подложки. Таким образом, интенсивность собранного излучения пропорциональна суммарному отражению, где минимум соответствует максимуму поглощения.

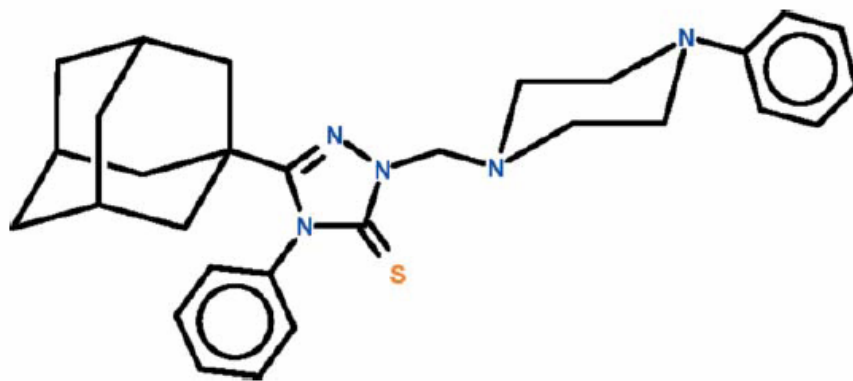


Рис. 1. Структурная формула молекулы $C_{29}H_{35}N_5S$

2. Результаты и обсуждение

Каждая компонента молекулы 3-(Адамантан-1-ил)-4-фенил-1-[(4-фенилпиперазин-1-ил)метил]-1Н-1,2,4-триазол-5(4Н)-тион может характеризоваться набором полос ИК-спектра, представленного на рисунке 2.

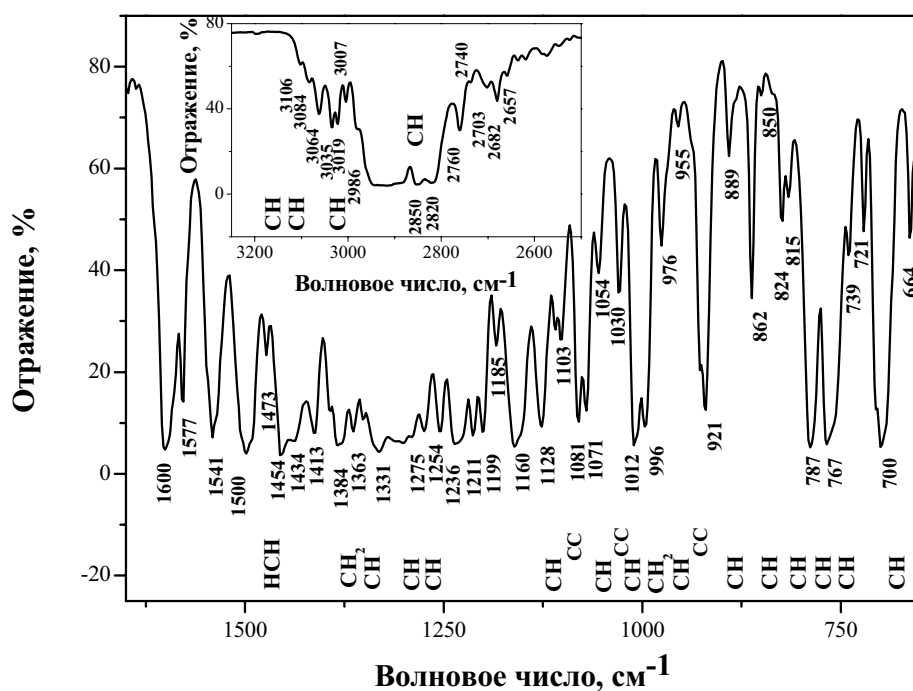


Рис.2. ИК-спектр молекулы $C_{29}H_{35}N_5S$

Если сопоставить спектры исследуемой молекулы $C_{29}H_{35}N_5S$ и молекулы $C_{15}H_{18}N_2OS$ (N'-(Адамантан – 2 - илден)тиофен – 2 – карбогидрозин) [14], можно отметить, что в них присутствуют одинаковые полосы, которые характеризуют колебания CH и CH₂ групп адамантана (рис.2): 739, 767, 787, 889, 953, 996, 1103, 1254, 1275, 1331, 1454, 2850, 3022 cm^{-1} [14, 15].

Полосы ИК-спектра 664, 850, 1030, 1160, 1473, 2981, 3085 и 3103 cm^{-1} можно идентифицировать как колебания СН связей бензола [16].

Линии 767, 1211, 3040 и 3074 cm^{-1} ИК-спектра исследуемой молекулы характеризуют колебания бензил-триазола ($\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3$) с атомом серы [14, 17].

Также можно идентифицировать такую составляющую молекулы $\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{S}$, как бензил-пиперазин. Его характеризуют колебания на частотах 1128, 1186, 1363, 1384, 1500, 1600 и 1818 cm^{-1} [18].

Заключение

На основе результатов измерений ИК-спектра молекулы 3-(Адамантан-1-ил)-4-фенил-1-[(4-фенилпиперазин-1-ил)метил]-1Н-1,2,4-триазол-5(4Н)-тион, потенциального антибактериального вещества, была проведена идентификация составляющих исследуемой молекулы. Полученные данные позволили соотнести частоты колебаний для следующих компонент: адамантана, бензола, бензил-триазола и бензил-пиперазина.

Благодарности

Авторы выражают глубокую благодарность С.В. Гапоненко за творческие дискуссии, Ebtehal S. Al-Abdullah и Ali A. El-Emam за помощь в приготовлении образцов.

Литература

1. G. Lamoureux, G. Artavia / Use of the Adamantane Structure in Medicinal Chemistry // *Curr. Med. Chem.* – 2010. - №17 – P. 2967.
2. J. Liu et al. / The many faces of the adamantyl group in drug design // *Eur. J. Med. Chem.* – 2011. - №46 – P. 1949-1963.
3. W.L. Davies et al. / Antiviral activity of 1-Adamantanamine (Amantadine). // *Science.* – 1964. - №144. – P.862.
4. Y. Togo et al. / Double-blind studies designed to assess prophylactic efficacy of Amantadine hydrochloride against A2/Rockville/1/65 Strain. // *J. Am. Med. Assoc.* – 1968. – №203. – P. 1089.
5. N.A. Ilyushina et al. / Combination chemotherapy, a potential strategy for reducing the emergence of drug-resistant influenza A variants. // *Ant. Res.* - 2006. - №70 – P. 121-131.
6. G. Zoidis et al. / Heterocyclic rimantadine analogues with antiviral activity. // *Bioorg. Med. Chem.* – 2006. - №14 – P.3341-3348.
7. A.A. El-Emam et al. / Synthesis, antimicrobial, and anti-HIV-1 activity of certain 5-(1-adamantyl)-2-substituted thio-1,3,4-oxadiazoles and 5-(1-adamantyl)-3-substituted aminomethyl-1,3,4-oxadiazoline-2-thiones). // *Bioorg. Med. Chem.* – 2004. - №12 – P.5107-5113.
8. M. Protopopova et al. / Identification of a new antitubercular drug candidate, SQ109, from a combinatorial library of 1,2-ethylenediamines. // *J. Antimicrob. Chemother.* – 2005. - №56 - P.968 – 974.
9. A.A. El-Emam et al. / Synthesis and antimicrobial activity of novel 5-(1-adamantyl)-2-aminomethyl-4-substituted-1,2,4-triazoline-3-thiones. // *Eur. J. Med. Chem.* – 2013. - №68 - P. 96 – 102.
10. A.A. Kadi et al. / Synthesis, antimicrobial and anti-inflammatory activities of novel 5-(1-adamantyl)-1,3,4-thiadiazole derivatives. // *Eur. J. Med. Chem.* – 2010. - №45. – P. 5006 – 5011.

11. A.A. Kadi et al. / Synthesis, antimicrobial, and anti-inflammatory activities of novel 2-(1-adamantyl)-5-substituted-1,3,4-oxadiazoles and 2-(1-adamantylamino)-5-substituted-1,3,4-thiadiazoles. // Eur. J. Med. Chem. – 2007. - №42. – P.235 – 242.
12. O. Kouatly et al. / Adamantane derivatives of thiazolyl-N-substituted amide, as possible non-steroidal anti-inflammatory agents. // Eur. J. Med. Chem. – 2009. - № 44. – P. 1198-1204.
13. Ebtahal S. Al-Abdullah et al. / 3-(Adamantan-1-yl)-[(4-phenylpiperazin-1-yl)methyl]-1H-1,2,4-triazole-5(4H)-thione. // Acta Cryst. – 2012. – E68. - o345.
14. L.L. Gladkov et al. / Raman and infrared spectroscopy of N'-(Adamantan-2ylidene)thiophene-2-carbohydrazide, a potential antibacterial agent. // -Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2014. - 128.- P. 874-879.
15. Адамантаны: получение, свойства, применение. / Багрий Е. И.; под редакцией Е.Н. Караулова. - М.: Наука, 1989. – С. 5-57.
16. Benzyl alcohol // National Institute of Standards and Technology [Электронный ресурс]. – 2011. – Режим доступа: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C100516&Type=IR-SPEC&Index=1> - Дата доступа: 10.04.2014.
17. 1-Benzyl-1,2,3-triazole // National Institute of Standards and Technology [Электронный ресурс]. – 2011. – Режим доступа: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C4368687&Mask=80> - Дата доступа: 10.04.2014.
18. 1-Benzylpiperazine // National Institute of Standards and Technology [Электронный ресурс]. – 2011. – Режим доступа: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C2759286&Mask=80> - Дата доступа: 10.04.2014.

Fourier transform infrared spectroscopy of 3-(Adamantan-1-yl)-4-phenyl-1-[(4-phenylpiperazin-1-yl)methyl]-1H-1,2,4-triazole-5(4H)-thione

A. S. Matsukovich, E. V. Shabunya-Klyachkovskaya

B.I. Stepanov Institute of Physics, NASB, 220072 Minsk, Belarus.

E-mail: Ahnju@tut.by

This work shows investigation of vibration states of the newly synthesized molecule 3-(Adamantan-1-yl)-4-phenyl-1-[(4-phenylpiperazin-1-yl)methyl]-1H-1,2,4-triazole-5(4H)-thione, a potential antibacterial agent. We can identify the vibrations of different components of the title molecule.

Keywords: 3-(Adamantan-1-yl)-4-phenyl-1-[(4-phenylpiperazin-1-yl)methyl]-1H-1,2,4-triazole-5(4H)-thione, Fourier transform infrared spectroscopy.

Ситаллы с нанокристаллами $\text{Er}^{3+}:\text{PbF}_2$: оптическое поглощение и ап-конверсионная люминесценция

О. П. Дернович^a, П. А. Лойко^a, Н. А. Скопцов^a, Г. Е. Рачковская^b, Г. Б. Захаревич^b,
К. В. Юмашев^a

^a Белорусский национальный технический университет,
НИЦ оптических материалов и технологий, 220013 Минск, Беларусь
^b Белорусский государственный технологический университет,
кафедра стекла и керамики, 220006 Минск, Беларусь
E-mail: pochta.dop@gmail.com

Исследованы спектроскопические свойства оксифторидной стеклокерамики, содержащей нанокристаллы дифторида свинца с ионами эрбия $\text{Er}^{3+}:\text{PbF}_2$: оптическое поглощение, инфракрасная и ап-конверсионная люминесценция. При возбуждении ионов эрбия излучением лазерного диода (960 нм) наблюдается интенсивное желто-зеленое свечение. Исследована зависимость интенсивности ап-конверсионной люминесценции от мощности возбуждения и установлен двухфотонный механизм этого процесса. Исследуемые материалы перспективны для применения в качестве люминофоров.

Ключевые слова: ситаллы, нанокристаллы, дифторид свинца, ионы эрбия, ап-конверсия.

Введение

В настоящее время уделяется большое внимание разработке люминофоров для получения источников света в видимой области спектра. Получить свечение видимого диапазона при возбуждении ИК-излучением позволяют ап-конверсионные материалы, которые после поглощения нескольких фотонов возбуждающего излучения с низкой энергией излучают фотоны с более высокой энергией.

В качестве оптически инертной матрицы перспективно, благодаря сочетанию свойств обоих составляющих, использовать оксифторидные материалы [1,2]. Они обладают характерными для оксидов хорошими механическими свойствами, и, в то же время, спектроскопическими свойствами фторидов, которые характеризуются низкой энергией фононов, что наиболее привлекательно в случае использования материала как ап-конверсионного [3].

В данной работе исследуются спектроскопические свойства нанофазной стеклокерамики с ионами эрбия. Показано, что данный материал перспективен для создания люминофоров в зеленой области спектра.

1. Оптическое поглощение

Исследуемые образцы представляют собой прозрачные плоские полированные пластинки толщиной 2 мм. Спектры поглощения материала регистрировались с помощью спектрофотометра Varian Cary 5000 в диапазоне длин волн 300–1800 нм. В спектре поглощения наблюдается ряд полос, связанных с переходами из основного состояния $^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+} (Рис. 1).

После вторичной термообработки полосы поглощения структурируются, что связано с формированием кристаллической фазы, в которую входят ионы эрбия. Данные о переходах, соответствующих им длинам волн и коэффициенте поглощения приведены в таблице. Переход $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ с максимальным коэффициентом поглощения $1,7 \text{ см}^{-1}$ на длине волны 973 нм (в стекле коэффициент поглощения, соответствующий данному переходу, составляет $1,3 \text{ см}^{-1}$) позволяет использовать для возбуждения ионов эрбия InGaAs лазерные диоды (960 нм).

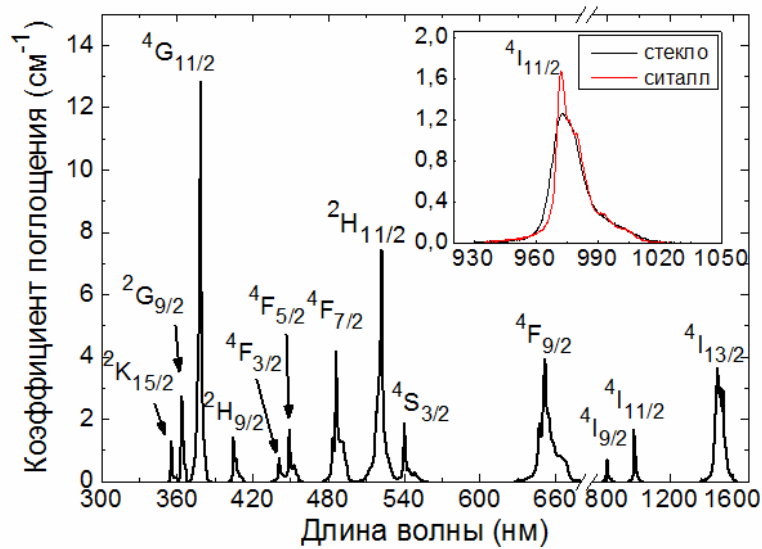


Рис. 1. Спектр поглощения стеклокерамики, содержащей нанокристаллы $\text{Er}^{3+}:\text{PbF}_2$, на вставке - полоса поглощения, связанная с переходом ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, для стекла и стеклокерамики.

Таблица. Анализ полос поглощения оксифторидной стеклокерамики с ионами Er^{3+} : λ – длина волны, $\tilde{\nu}$ – волновое число, α – пиковый коэффициент поглощения, σ_{abs} – соответствующее поперечное сечение поглощения.

Переход	λ , нм	$\tilde{\nu}$, см^{-1}	α , см^{-1}	σ_{abs} , 10^{-20}см^2
${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	1506	6640	3,6	0,8
${}^4\text{I}_{11/2}$	972	10288	1,7	0,4
${}^4\text{I}_{9/2}$	802	12473	0,7	0,2
${}^4\text{F}_{9/2}$	652	15337	3,9	0,9
${}^4\text{S}_{3/2}$	541	18501	1,9	0,4
${}^2\text{H}_{11/2}$	523	19139	7,5	1,7
${}^4\text{F}_{7/2}$	486	20559	4,2	1,0
${}^4\text{F}_{5/2}$	449	22262	1,7	0,4
${}^4\text{F}_{3/2}$	441	22665	0,8	0,2
${}^2\text{H}_{9/2}$	405	24697	1,4	0,3
${}^4\text{G}_{11/2}$	379	26385	12,8	2,9
${}^2\text{G}_{9/2}$	364	27442	2,6	0,6
${}^2\text{K}_{15/2}$	356	28114	1,3	0,3

2. Люминесценция

Возбуждение люминесценции в образцах осуществлялось лазерным диодом, излучающим на длине волны 960 нм. Зарегистрирована стоксова люминесценция в инфракрасной области, соответствующая переходу ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (Рис. 2), пик полосы люминесценции наблюдается на длине волны 1532 нм. Все спектры люминесценции, приведенные в работе, нормированы. Ап-конверсионная люминесценция, при которой длина волны испускаемого света меньше длины волны поглощенного излучения, наблюдалась в спектральной области 500 – 900 нм (Рис. 3). Можно выделить полосы,

соответствующие следующим переходам для ионов эрбия: ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (522 нм), ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (540 нм), ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (670 нм), ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (800 нм), ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (844 нм). Спектры ап-конверсионной люминесценции образцов до вторичной термической обработки и после нее имеют существенные различия. Для стеклокерамики снижается интенсивность люминесценции на переходах ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (в стекле полоса, связанная с переходом с уровня ${}^4S_{3/2}$ является наиболее интенсивной), а интенсивность люминесценции на переходе ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ возрастает примерно в 7 раз. Спектральный диапазон наиболее интенсивного свечения смещается из красной области в зеленую. Цвет свечения стеклокерамики – желто-зеленый.

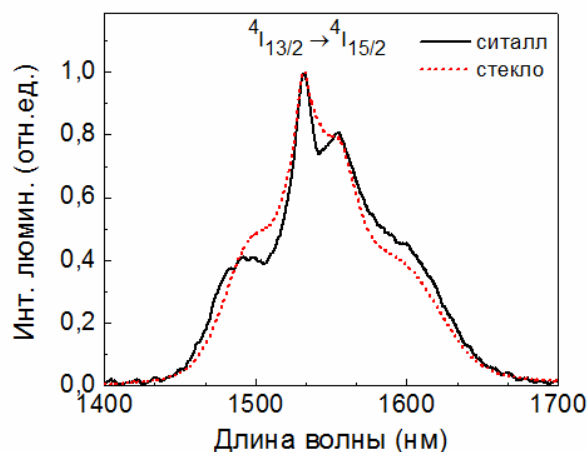


Рис. 2. Спектр люминесценции стекла и ситалла с ионами Er^{3+} в области 1,5 мкм.

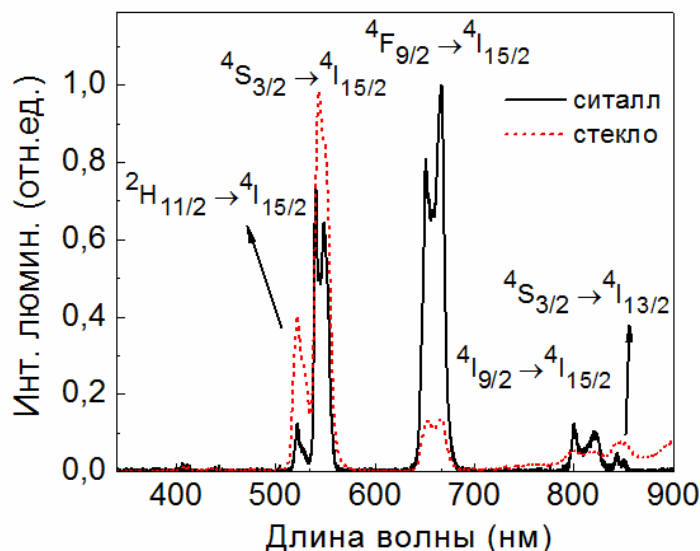


Рис. 3. Спектр ап-конверсионной люминесценции стекла и ситалла с ионами Er^{3+} .

3. Зависимость интенсивности ап-конверсионной люминесценции от мощности возбуждения

Для определения количества фотонов, участвующих в ап-конверсионном процессе, получена зависимость интенсивности ап-конверсионной люминесценции от мощности возбуждающего излучения (Рис. 4). Из приведенных графиков видно, что коэффициенты наклона зависимостей для стекла и стеклокерамики практически не отличаются и близки к 2.

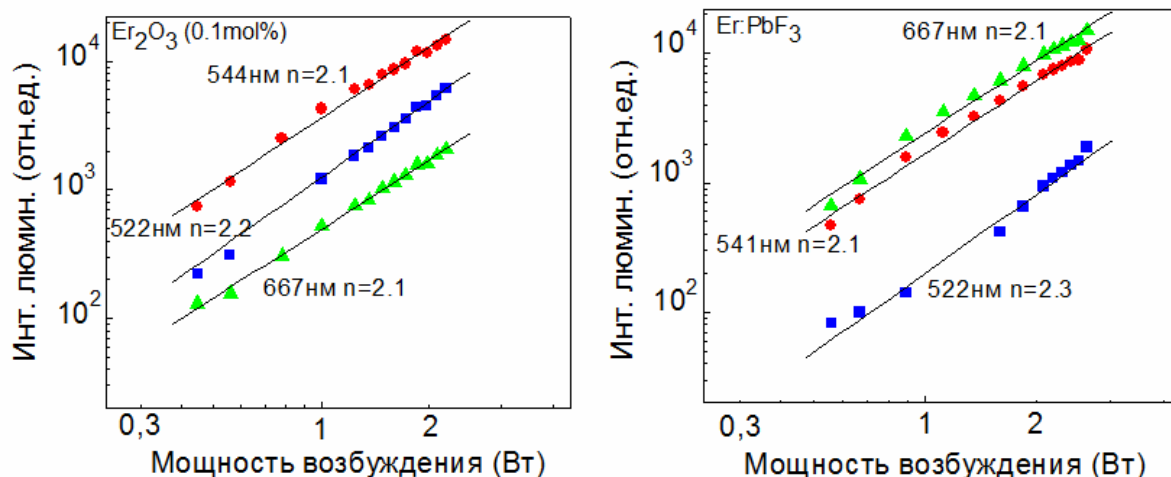


Рис. 4. Зависимость интенсивности ап-конверсионной люминесценции от мощности возбуждения для стекла (слева) и ситалла (справа) с ионами Er^{3+} .

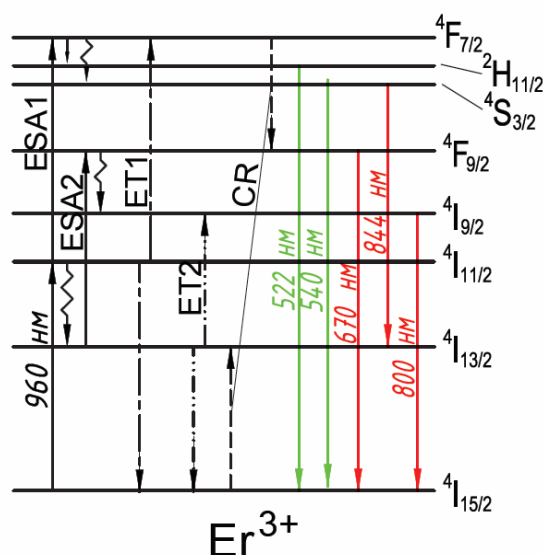


Рис. 5. Схема энергетических уровней иона Er^{3+} с возможными механизмами ап-конверсии (ESA – поглощение из возбужденного состояния, ET – перенос энергии, CR – кросс-релаксация).

На схеме энергетических уровней (Рис. 5), участвующих в ап-конверсионном процессе, показаны возможные механизмы возбуждения ионов эрбия. При возбуждении образцов ИК излучением ион эрбия может непосредственно поглотить фотон, в результате чего переходит в возбужденное состояние $^4\text{I}_{11/2}$. Часть ионов, заселивших данный уровень, может через механизм поглощения из возбужденного состояния (ESA1) или переноса энергии (ET1) перейти на уровень $^4\text{F}_{7/2}$, откуда релаксировать на нижележащие уровни $^2\text{H}_{11/2}$ и $^4\text{S}_{3/2}$. Кроме того, часть ионов может с уровня $^4\text{I}_{11/2}$ безызлучательно релаксировать на уровень $^4\text{I}_{13/2}$, и с него, поглощая возбуждающий фотон (процесс ESA2), перейти на уровень $^4\text{F}_{9/2}$. Заселение уровня $^4\text{I}_{9/2}$ может осуществляться через механизм переноса энергии для ионов, находящихся в состоянии $^4\text{I}_{13/2}$ (ET2). Увеличение интенсивности люминесценции, наблюдающейся при переходе с уровня $^4\text{F}_{9/2}$, в стеклокерамике можно объяснить тем, что при формировании нанокристаллической фазы фторида свинца, в которую включены ионы

эрбия, расстояние между активными ионами сокращается и возрастает вероятность заселения данного уровня через механизм кросс-релаксации (CR).

Заключение

Исследовано легкоплавкое оксифторидное стекло, активированное ионами Er^{3+} . В процессе термической обработки стекла получена оксифторидная люминесцирующая стеклокерамика. Зарегистрированы спектры поглощения, спектры люминесценции, в том числе ап-конверсионной, для данных материалов. Проведена интерпретация полос в спектре поглощения, построена схема энергетических уровней ионов эрбия, получены зависимости интенсивности ап-конверсионной люминесценции от мощности возбуждения, которые показывают, что в ап-конверсионных процессах принимают участие два фотона. Определены возможные механизмы протекания ап-конверсионных процессов. Исследуемая стеклокерамика является перспективным люминесцирующим материалом, может использоваться в качестве люминофора в зеленой области спектра.

Литература

1. Qiao X., Fan X., Wang M., Zhang X. / Up-conversion luminescence and near infrared luminescence of Er^{3+} in transparent oxyfluoride glass-ceramics // *Opt. Mater.* – 2004. – Vol. 27. – P. 597–603.
2. Wang Y., Ohwaki J. / New transparent vitroceramics codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} for efficient frequency up-conversion // *Appl.Phys.Lett.* – 1993. – Vol. 63. – P. 3268–3270.
3. Aseev V.A., Kolobkova E.V., Moskaleva K.S., Nekrasova Ya.A., Nikonorov N.V., Nuryev R.K. / Luminescent Properties of Ytterbium – Erbium Nanostructured Lead Fluoride Silicate Glass-Ceramics at Low Temperatures // *Opt. & Spectrosc.* – 2013. – Vol. 114. – P. 751–755.

Glass-ceramics containing $\text{Er}^{3+}:\text{PbF}_2$ nanocrystals: optical absorption and up-conversion luminescence

O. P. Dernovich^a, P. A. Loiko^a, N. A. Skoptsov^a, G. E. Rachkovskaya^b, G. B. Zakharevich^b,
K. V. Yumashev^a

^a *Belarusian National Technical University, Center for Optical Materials and Technologies,
220013 Minsk, Belarus*

^b *Belarusian State Technological University, Department of Glass and Ceramics, 220006
Minsk, Belarus*

E-mail: pochta.dop@gmail.com

Spectroscopic properties of oxyfluoride glass-ceramic containing lead sulfide nanocrystals with erbium ions, $\text{Er}^{3+}:\text{PbF}_2$, are investigated, namely its optical absorption, near-infrared and up-conversion luminescence. Under excitation of erbium ions by means of laser diode emission (960 nm), intense green-yellow luminescence is observed. The dependence of intensity of up-conversion luminescence on the excitation power is studied; and two-photon mechanism of this process is established. Studied materials are promising as glass phosphors.

Keywords: glass-ceramics, nanocrystals, lead sulfide, erbium ions, up-conversion.

**СЕКЦИЯ:
ФИЗИКА ПЛАЗМЫ**

Исследование треугольной двухмерной электромагнитной полосовой структуры с управляющими плазменными элементами

Л. В. Симончик, М. С. Усачёнок

Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

E-mail: m.usachonak@dragon.bas-net.by

Треугольная двухмерная электромагнитная полосовая структура с управляющими плазменными элементами протестирована при мощностях излучения СВЧ 5 мВт и 50 кВт. Рассмотрены два случая: плазма как компенсатор дефектов в полосовой структуре и плазма как дополнительный дефект в структуре. В первом случае увеличение концентрации электронов в плазменных столбах до $3,5 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ приводит к уменьшению проходящего сигнала более чем в 4 раза. Во втором случае наличие плазменного дефекта приводит к возникновению распространения СВЧ-излучения через треугольную структуру в направлении 45° со стороны дефекта. Задержка в формировании пропускания связана с нарастанием концентрации электронов в плазме.

Ключевые слова: излучение СВЧ, электромагнитная полосовая структура, диаграмма направленности, плазменное управление, концентрация электронов.

Введение

За последнее десятилетие значительно возрос интерес к исследованию и созданию электромагнитных полосовых (EBG – electromagnetic band gap) структур, позволяющих управлять распространением СВЧ излучения [1]. Такие структуры являются аналогами фотонных кристаллов [2]. На основе EBG структур возможно создание волноводных и антенных элементов техники СВЧ [3, 4]. Применение EBG структур для управления распространением электромагнитного излучения основано на наличии у них полосового спектра пропускания, то есть они обладают частотной избирательностью. В своем большинстве такого рода структуры являются неперестраиваемыми. Управляемые структуры должны быть сформированы хотя бы частично из материалов, электрические (магнитные) свойства которых могут изменяться в результате внешнего воздействия. Таким материалом может выступить газоразрядная плазма. Исследование одномерной EBG структуры, сформированной из плазменных столбов в волноводной секции, было представлено нами в работе [5]. Плазма тлеющего разряда имеет большой потенциал для применения в качестве управляющего элемента в устройствах СВЧ. Возможность управления распространением электромагнитного излучения СВЧ диапазона через треугольную 2D EBG структуру экспериментально продемонстрировано в [6]. Данная работа посвящена исследованию треугольной двухмерной электромагнитной полосовой структуры с управляющими плазменными элементами при мощностях излучения СВЧ 5 мВт и 50 кВт.

2. Экспериментальная установка

Двухмерная электромагнитная (2D EBG) структура была сформирована из медных стежней длиной 140 мм и диаметром 3 мм, расположенными параллельно друг другу в узлах квадратных ячеек с постоянной решетки $a=24$ мм (Рис. 1, а). Облучалась структура СВЧ волнами диапазона частот 8,0 ГГц – 9,1 ГГц с помощью рупорной антенны с апертурой 110×50 мм (КНД 55 дБ). Источником непрерывного излучения СВЧ (~5 мВт) служил генератор ГЗ-14А. Прием и регистрация излучения СВЧ, прошедшего через 2D EBG структура, осуществлялось с помощью анализатора спектра С4-27 через рупорную антенну с апертурой 23×24 мм (КНД 5,5 дБ). Приемная антенна с коаксиально-волноводным переходом перемещалась по дуге окружности радиусом

0,5 м, центр которой находился в середине основания треугольной периодической структуры. Перемещение осуществлялось в пределах $\pm 60^\circ$ от оси облучающей рупорной антенны (Рис. 2, б).

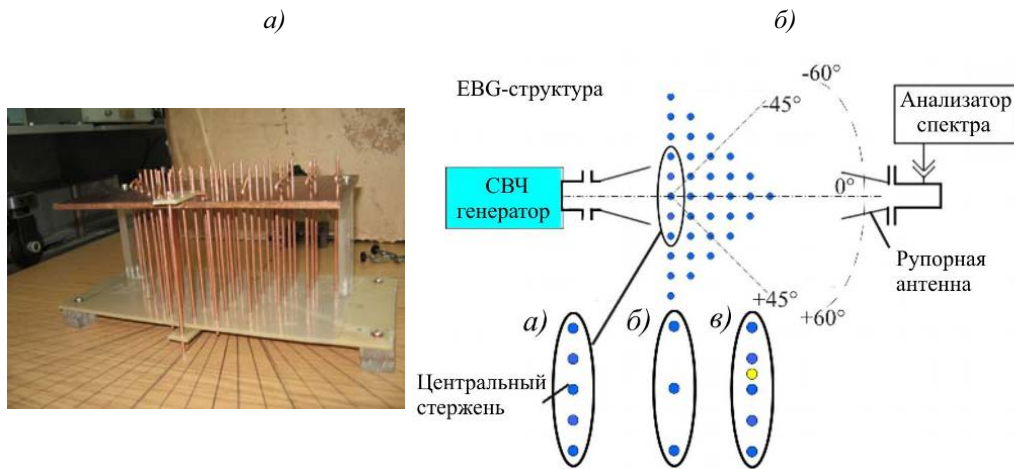


Рис. 1. Фотография 2D EBG структуры (а) и схема регистрации прошедшего через нее излучения СВЧ (б).

Дефекты в треугольной EBG структуре, т.е. нарушения в ее регулярной структуре, создавались двояким образом (выноски *а-в* на Рис. 1, б). Первый способ – удаление одного или двух стержней, соседних с центральным стержнем в первом ряду. И второй – вставка рядом с центральным стержнем дополнительного стержня (или другой неоднородности). При отсутствии в периодической структуре дефектов на оси передающей антенны до приемной антенны доходило лишь слабое излучение, уровень которого отличался от уровня СВЧ сигнала излучающей рупорной антенны при отсутствии периодической структуры (отсчет угла по дуге - 0°) на величину около -30 дБ (в 1000 раз слабее).

3. Управление СВЧ излучением

3.1 Плазма – компенсатор дефектов

Рассмотрим влияния дефектов первого типа на диаграмму направленности проходящего через 2D EBG структуру излучения СВЧ (Рис. 2). Диаграммы направленности

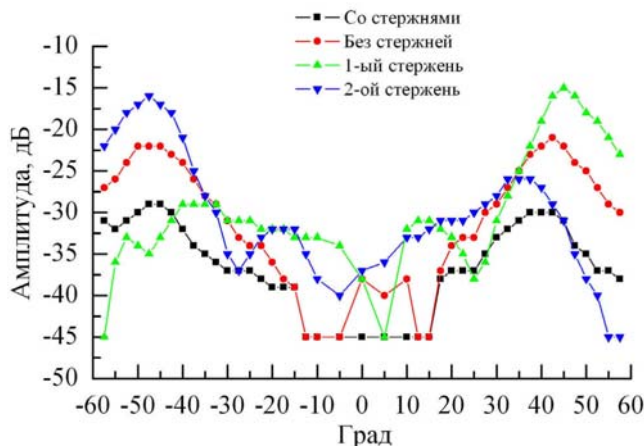


Рис. 2. Диаграммы направленности прошедшего через 2D EBG структуру СВЧ излучения.

регистрались при частоте излучения СВЧ 8,8 ГГц ($\lambda = 3,4$ см), что соответствует диагонали ячеек, образующих структуру.

Видно, что в направлении около $\pm 45^\circ$ при наличии и отсутствии дефектов уровень проходящего сигнала меняется значительно. Так в случае отсутствия двух стержней и наличия всех разница между уровнями сигналов в направлениях

$\pm 45^\circ$ составляет порядка 10 дБ. Если удален только один стержень, то со стороны удаленного стержня под 45° относительно основного направления - сигнал увеличивается на 15 дБ.

Заменяем дефекты первого типа на плазменные столбы, радиус которых равен радиусу стержней структуры. В этом случае плазменные столбы выступают в качестве компенсаторов дефектов. Для этого мы использовали газоразрядные лампы ГШ-5. Лампа ГШ-5 – газоразрядная лампа, наполненная неонам при давлении 70 Торр. Ее внутренний диаметр составляет 3 мм, внешний – 4 мм, длина - 20 см. Постоянное напряжение на электродах лампы при рабочем токе 70 мА составляет 200 В. В соответствии с оценками, выполненными по приведенной напряженности поля в лампах, концентрация электронов в плазме ламп ГШ-5 составляет $0,7 \times 10^{13} - 3,5 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ при разрядном токе в диапазоне 30 мА – 120 мА, что превышает критическую концентрацию для падающего излучения с частотой 8,8 ГГц более чем на порядок величины. Зависимость уровня СВЧ сигнала, проходящего в направлении $\pm 45^\circ$, от концентрации электронов в газоразрядной плазме лампы ГШ-5 представлена на Рис. 3.

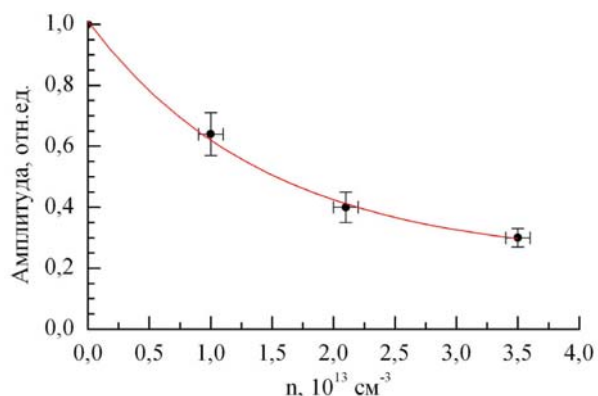


Рис. 3. Зависимость уровня сигнала в направлении $\pm 45^\circ$ от концентрации электронов в газоразрядной плазме ГШ-5.

При увеличении тока в каждой из ламп до 120 мА и, соответственно, при изменении концентрации электронов в плазме ламп до $3,5 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ уровень прошедшего сигнала в направлении $\pm 45^\circ$ уменьшается в четыре раза, то есть происходит восстановление 2D EBG структуры (Рис. 3). Направления максимумов излучения при этом не меняются.

3.2 Плазма – дефект

Рассмотрим второй вариант формирования дефектов в структуре. Структура ($a=22$ мм) с таким типом дефекта исследовалась при большой мощности СВЧ излучения (~ 50 кВт). Она облучалась импульсами СВЧ длительностью 200 нс с частотой 2 кГц, на частоте 9,15 ГГц. В качестве индикаторов проходящего излучения СВЧ были использованы лампы МТХ-90, расположенные по периметру структуры. Схематическое изображение структуры с дефектом и лампами МТХ-90 представлено на Рис. 4, а.

При отсутствии дефекта падающее излучение через структуру не проходит, а при наличии (присутствует дополнительный стержень в первом ряду) - наблюдается прохождение СВЧ излучения через структуру преимущественно в направлении $(40 \div 45)^\circ$ со стороны дефекта (Рис. 4, б) и соответствующие МТХ-90 лампочки загораются. Наибольшее влияние стержень-дефект оказывает в том случае, если его диаметр равен либо близок диаметру образующих структуру стержней.

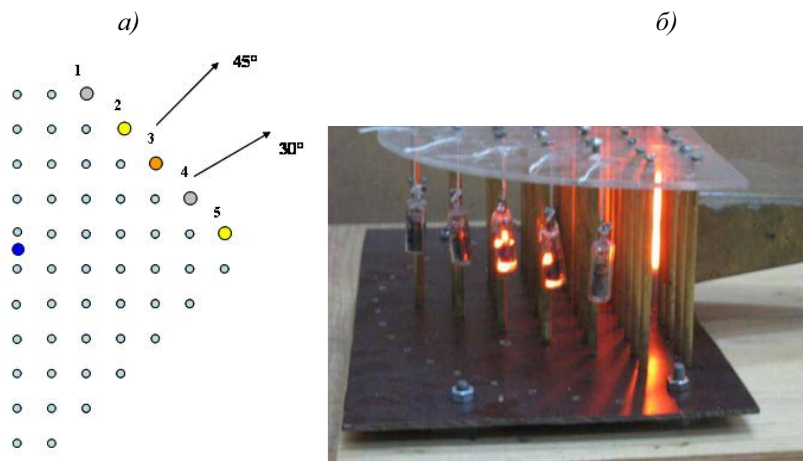


Рис. 4. Схемы треугольной периодической структуры с лампами МТХ-90 (1-5), расположенными по периметру, при наличии дефекта (а) и (б) ее фотография треугольной 2D EBG структуры с лампами МТХ-90 с дефектом (лампа ГШ-5).

Рассмотрим возможность получения такого же эффекта с помощью плазменного столба, помещенного на место стержня-дефекта. Для этого мы использовали лампы ГШ-5 и ГШ-2 (Рис. 4, б). При включении генератора выключенная лампа ГШ-5 начинает светиться в районе раструба рупорной антенны. Это происходит в результате поглощения проходящего мощного СВЧ излучения. СВЧ разряд в этой лампе не оказывает существенного влияния на прохождение излучения (МТХ-90 не загораются). Однако, если лампу ГШ-5 зажечь от источника постоянного тока, то при разрядном токе более 60 мА она влияет на распространение излучения в направлении 45° – МТХ-90 лампа загорается (Рис. 5, а).

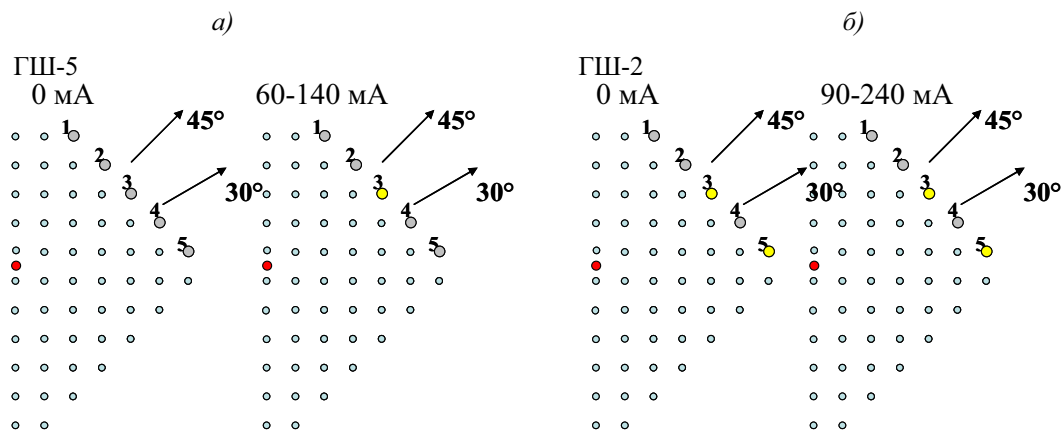


Рис. 5. Схемы треугольной периодической структуры с лампами МТХ-90, расположенными по периметру, при наличии дефекта в виде газоразрядных ламп ГШ-5 (а) и ГШ-2 (б).

Если установить газоразрядную лампу ГШ-2, внутренний диаметр которой 6 мм, что в два раза больше, чем у ГШ-5, то в ней также возникает СВЧ разряд, но его оказывается уже достаточно для изменения прохождения излучения в направлении $(40 \div 45)^\circ$ (Рис. 5, б). Это связано с увеличением диаметра плазменного столба. При этом разряд в лампе от источника постоянного тока практически не оказывает влияния на свечение ламп МТХ-90, расположенных в направлении 45° .

Следующим важным параметром для систем передачи информации, кроме уровня сигнала, является его форма. Осциллограммы проходящих в направлении 45° импульсов СВЧ при различных типах дополнительного дефекта (Рис. 6)

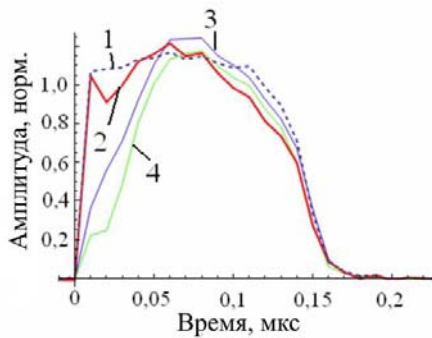


Рис. 6. Падающий СВЧ импульс (1) и прошедший импульс при дефекте в виде металлического стержня (2) и включенной (3) и выключенной (4) лампы ГШ-2.

регистрировались с помощью СВЧ-диода и осциллографа С8-40. Видно, что, когда используется металлический стержень, падающий (кривая 1) и прошедший (кривая 2) импульсы очень близки по форме.

Затем в качестве дефекта была установлена газоразрядная лампа ГШ-2. Под действием импульсной СВЧ мощности в лампе возникал разряд, и пропускание появлялось с задержкой около 30-40 нс (кривая 4). Задержка связана с нарастанием концентрации электронов в плазме. Далее лампа зажигалась от источника постоянного тока при силе тока 1 А, и видно, что в этом случае структура начинает пропускать излучение СВЧ на 10 нс быстрее (Кривая 3), чем в случае с выключенной лампой. Что касается спадающих фронтов всех импульсов, то они практически одинаковы.

Заключение

Треугольная 2D EBG структура с управляющими плазменными элементами протестирована при малой (5 мВт) и большой (~50 кВт) мощностях излучения СВЧ. Рассмотрено два случая: плазма – компенсатор дефектов и плазма – дополнительный дефект в структуре. В первом случае показано, что при концентрации электронов в плазменных столбах более $3,5 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ уровень проходящего излучения в направлении $\pm 45^\circ$ уменьшается более чем в 4 раза и происходит восстановление регулярности внешнего слоя 2D EBG структуры. Во втором случае показано, что плазменный столб может выступать в роле дополнительного дефекта структуры, размещение которого в структуре приводит к возникновению распространения излучения СВЧ через структуру в направлении 45° со стороны дефекта. Задержка в формировании пропускания связана с нарастанием концентрации электронов в плазме.

Литература

1. Банков, С.Е. / Электромагнитные кристаллы // М. : ФИЗМАТЛИТ. – 2010. – 352 с.
2. Гапоненко С.В., Жуковский С.В., Хильманович В.Н. / Оптические аналоги квантовых явлений // Минск : РИВШ. - 2009. – 88 с.
3. de Maagt P., Gonzalo R., Vardaxoglou Y.C., Baracco J.-M. / Electromagnetic bandgap antennas and components for microwave and (Sub)millimeter wave applications // IEEE Trans. Antennas and Propagation. – 2003. – Vol. 51, № 10. – P. 2667 – 2677.
4. Sakai O. and Tachibana K. / Plasmas as metamaterials: a review // Plasma Sources Sci. Techn. – 2012. – Vol. 21, № 1. – 013001 (18 pp.).
5. L.V. Simonchik, M.S. Usachonak / 1D electromagnetic band gap structure formed by plasma // 40th EPS Conference on Plasma Physics, Espoo, Finland, July 1 – 5, 2013 / Aalto Univ. – O2.304 (4 pp.).
6. Lo J., Sokoloff J., Callegari T., Boeuf J. P. / Reconfigurable electromagnetic band gap device using plasma as a localized tunable defect // Appl. Phys. Lett. - 2010. - Vol. 96, № 25. - P. 251501-1-251501-3.

Investigation of the triangular two-dimensional electromagnetic band gap structure with plasma control elements at high microwave power

L. V. Simonchik, M. S. Usachonak

Institute of Physics NASB, 220072 Minsk, Belarus

E-mail: m.usachonak@dragon.bas-net.by

Triangular two-dimensional electromagnetic band gap structure with plasma control elements was tested at microwave radiation power of 5 mW and 50 kW. Two cases were considered: plasma as defects compensator in the band structure and plasma as an additional defect in the structure. In the first case electron density increase in the plasma columns up to $3.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ leads to decrease of transmitted signal level by more than four times. In the second case the plasma defect initiation leads to the excitation of the microwave radiation propagation through the triangular structure in the direction of 45° at the defect side. The delay in the transmission formation is associated with the electron density growth in the plasma.

Keywords: microwave radiation, electromagnetic band gap structure, directivity pattern, plasma control, electron density.

Спектральные характеристики и бактерицидные компоненты плазменных струй тлеющего разряда атмосферного давления

А. А. Кириллов, А. В. Павлова, Е. А. Сафронов

Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь

E-mail: a.pavlova@ifanbel.bas-net.by

Представлено исследование химического состава плазменных струй тлеющего разряда атмосферного давления на постоянном токе методами эмиссионной и абсорбционной спектроскопии в различных газовых смесях (Ar/O₂, He/O₂, N₂ и воздух).

Ключевые слова: неравновесная плазма, тлеющий разряд, плазменная струя, эмиссионная спектроскопия, ИК абсорбционная спектроскопия, температурные профили.

Введение

В последнее время разработано множество источников неравновесной плазмы атмосферного давления для использования в плазменной медицине [1-3]. Особое внимание сосредоточено на разработке и применении плазменных струй, с помощью которых можно проводить обработку объектов различных форм и размеров вне замкнутого разрядного объема. Несмотря на обширные исследования и обилие работ, механизмы воздействия плазменных струй на микроорганизмы остаются недостаточно изученными. В статье [4] рассматривалось инактивационное воздействие He/O₂, Ar/O₂, воздушной и азотной холодных плазменных струй тлеющего разряда атмосферного давления (ТРАД) на микроорганизмы *Staphylococcus aureus*. Было установлено, что наименьший инактивационный эффект наблюдался при использовании азотной струи, наибольший – при использовании воздушной струи. Так при обработке воздушной струей поверхности питательной среды площадью 15 см², засеянной свежей культурой золотистого стафилококка с поверхностной плотностью 10⁵–10⁶ КОЕ/см², ее биодеконтаминация происходит за время 10 мин.

Цель данной работы – исследование зависимости профилей температуры холодных плазменных струй от расхода плазмообразующего газа и определение концентраций бактерицидных компонент с помощью эмиссионной и абсорбционной спектроскопии.

1. Описание установки

Разрядное устройство представляет собой (Рис. 1) цилиндрическую кварцевую камеру с внутренним диаметром 8 мм, внутри которой соосно расположены закругленный катод диаметром 6 мм и плоский анод толщиной 4 мм из нержавеющей стали с центральным отверстием 1,5 мм, между которыми зажигался нормальный ТРАД на постоянном токе [5]. Межэлектродный промежуток равнялся 1 мм, рабочее значение тока разряда составляло 30 мА. Расход рабочего газа устанавливался равным 3–10 л/мин. Генерируемая в ТРАД плазма выносится вместе с потоком газа через отверстие в аноде в окружающий

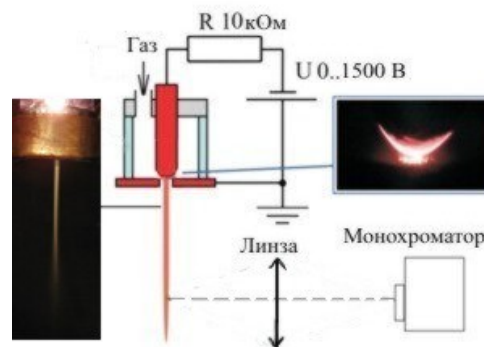


Рис.1. Схема устройства генерации и наблюдения плазменных струй.

воздух на расстояние до нескольких сантиметров (видимое свечение плазмы), при этом диаметр струй составляет 2–3 мм. Разряд поддерживался нестабилизированным источником питания постоянного тока с выходным напряжением до 1,5 кВ с балластным резистором около 10 кОм. Плазменные струи ТРАД, истекающие в воздух, были получены для различных плазмообразующих газов и смесей, таких как 95%He – 5%O₂, 95%Ar – 5%O₂, N₂ и воздух.

2. Экспериментальные результаты

Для исключения повреждения термическим воздействием обрабатываемых биологических объектов температура используемых в медицине холодных плазменных струй не должна превышать 45 °С. На Рис. 2 представлены пространственные профили температуры воздушной плазменной струи при токе разряда 30 мА и двух значениях потока газа. Температура в плазменной струе измерялась с помощью изолированной хромель-алюмелевой термопары К-типа с диаметром проволоки 0,3 мм. В разряде газовая температура достигает значений порядка 2000 °С, однако на выходе из отверстия в аноде происходит интенсивное перемешивание плазмы струи с окружающим воздухом, что приводит к быстрому ее охлаждению. Чем выше расход

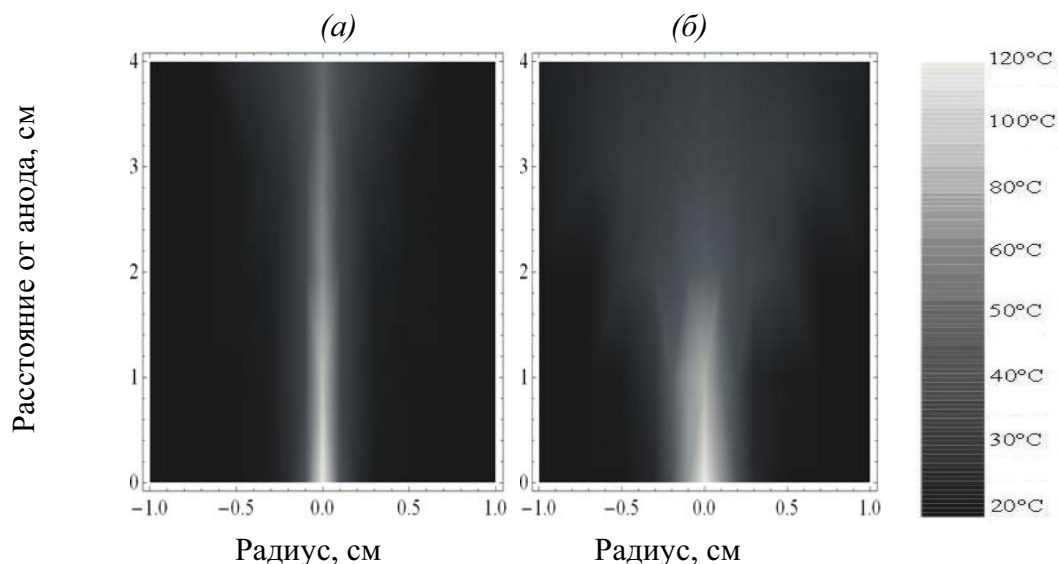


Рис. 2. Пространственные профили температуры плазменной струи при токе 30 мА и расходах газа 3 л/мин (а) и 10 л/мин (б).

газа, тем меньше время его пребывания в зоне разряда и интенсивнее смешение с окружающим воздухом на выходе из отверстия в электроде и, следовательно, ниже температура газа. Так значения температур на границе свечения струи на расстоянии 1,5 см от анода составляют 81 °С, 63 °С, 56 °С, 52 °С и 35 °С при потоках газа 3 л/мин, 6,5 л/мин, 7,5 л/мин, 8,5 л/мин и 10 л/мин, соответственно. При увеличении расхода плазмообразующего газа от 3 л/мин до 5 л/мин наблюдается удлинение струи при незначительном изменении диаметра (Рис. 2, а), при расходе газа 5 л/мин, происходит резкое увеличение диаметра струи и убывание ее температуры, что обусловлено переходом от ламинарного потока газа к турбулентному (Рис. 2, б). При межэлектродном расстоянии 1 мм, токе 30 мА и расходе рабочего газа ~5 л/мин температура в плазменной струе не превышает 45 °С на расстоянии 4 см от анода. Аналогичный характер изменения формы активной зоны наблюдается при

использовании азота и смесей аргон-кислорода, гелий-кислорода в качестве плазмообразующих газов.

Эмиссионные спектры излучения струй регистрировались с использованием дифракционного монохроматора МДД 500×2. Изображение части струи, расположенной на 1 см ниже края анода, фокусировалось в плоскости входной щели монохроматора, которая располагалась параллельно струе и имела высоту 1 см. В спектрах излучения всех струй, за исключением азотной, присутствует интенсивная полоса OH(A–X) (Рис. 3). В бактерицидном диапазоне 200–300 нм в спектрах излучения азотной и воздушной струй наблюдаются полосы NO. В спектре азотной струи (Рис. 3, в) преобладают интенсивные полосы NO, CN, NH в ультрафиолетовой части спектра. Спектр воздушной струи (Рис. 3, г), в основном, сосредоточен в диапазоне свыше 400 нм, где наблюдается интенсивное свечение NO₂, обусловленное трехчастичной хемиллюминесцентной реакцией $\text{NO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{M} + h\nu$ [6].

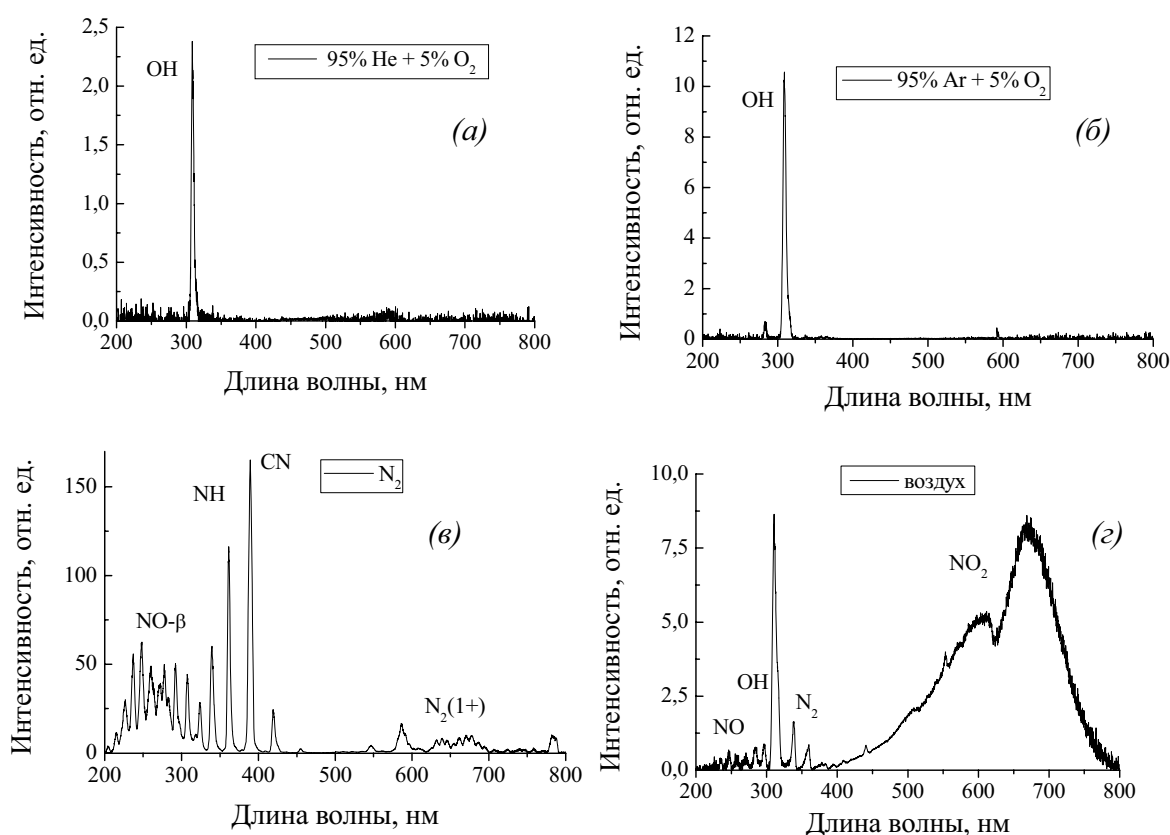


Рис. 3. Спектры излучения плазменных струй ТРАД в He/O₂ (а), Ar/O₂ (б), N₂ (в) и воздухе (г) на постоянном токе при наблюдении поперек оси разряда.

Концентрация бактерицидных компонент плазменных струй определялась методом абсорбционной ИК спектроскопии. Спектры поглощения регистрировались с помощью ИК Фурье-спектрометра Nexus (Thermo-Nicolet) с газовой кюветой 186-0305 (Perkin-Elmer) с контролем оптического пути от 11 см до 10 м и окнами из германия. Регистрация спектров производилась с использованием DTGS-детектора в спектральном диапазоне 600-4000 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹ после 128 сканов. Оптический путь газовой кюветы составлял 135 см. Забор газа в кювету проводился с помощью трубки диаметром 3,5 мм, которая помещалась на ось струи параллельно газовому потоку. Спектры поглощения, представленные на Рис.3, снимались на расстоянии 4 см от края анода.

В спектрах поглощения всех струй наблюдаются колебательно-вращательные полосы H_2O и CO_2 . Эти газовые компоненты либо присутствуют в плазмообразующем газе (воздух), либо подмешиваются в струю (He/O_2 , Ar/O_2 и N_2) из окружающего воздуха. Поскольку интерес представляют бактерицидные компоненты струй, то из спектров поглощения полосы H_2O и CO_2 удалялись путем вычитания. В спектрах поглощения струй He/O_2 (Рис. 4, а) и Ar/O_2 (Рис. 4, б) имеется колебательно-вращательная полоса озона ($1000\text{--}1080\text{ см}^{-1}$). В струе He/O_2 мольная доля O_3 вблизи отверстия в аноде составляет 150 ppm и, немного увеличившись при удалении от анода, затем спадает на расстоянии 4 см к величине 80 ppm. Содержание озона в струе Ar/O_2 в 1,3 раза ниже. В спектре воздушной (Рис. 4, г) струи присутствуют полосы оксида азота, диоксида азота, оксида диазота и азотистой кислоты. Мольные доли NO , NO_2 , N_2O и HNO_2 монотонно убывают от 400 ppm, 350 ppm, 6 ppm и 100 ppm вблизи анода до 40 ppm, 20 ppm, 1 ppm и 10 ppm на расстоянии 4 см.

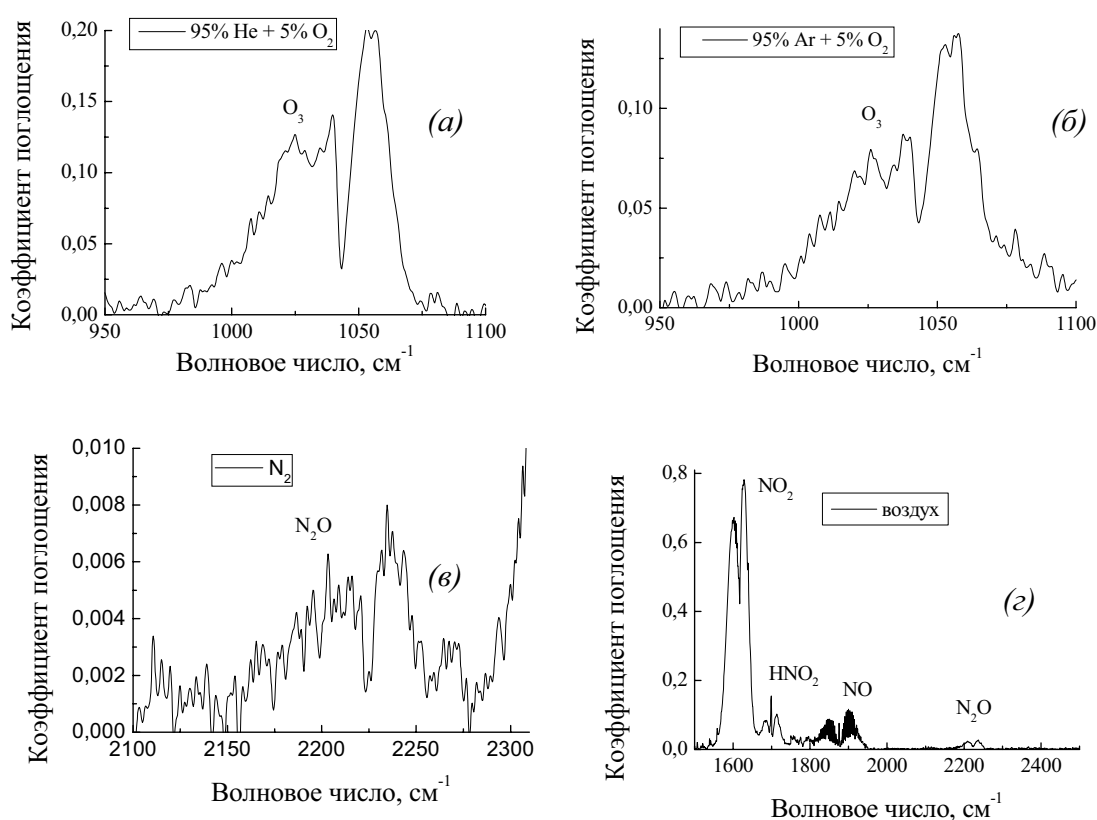


Рис. 4. Спектры поглощения газовых компонент струй ТРАД в He/O_2 (а), Ar/O_2 (б), N_2 (в) и воздухе (г) на постоянном токе за вычетом H_2O и CO_2 .

В азотной струе (Рис. 4, в) вблизи отверстия диоксид азота практически отсутствует. При удалении от анода его мольная доля вначале увеличивается до 10 ppm и затем на расстоянии большем, чем 1 см, спадает до 2 ppm. Концентрация NO_2 в азотной струе ниже, чем в воздушной более чем на порядок величины. Концентрация N_2O в азотной струе монотонно убывает и ниже, чем в воздушной в несколько раз.

Вследствие высоких констант скоростей реакций гидроксила OH с присутствующими в струях продуктами плазмохимических реакций [8], в том числе и указанными выше бактерицидными компонентами, концентрация OH резко убывает, как только прекращается его образование, и на расстоянии 4 см от отверстия OH практически отсутствует.

Заклучение

Первоначально с ростом расхода плазмообразующего газа наблюдается удлинение струи при незначительном изменении диаметра, при расходе газа 5 л/мин происходит резкое увеличение диаметра струи и убывание ее температуры, что обусловлено переходом от ламинарного потока газа к турбулентному.

При токе 30 мА, межэлектродном промежутке 1 мм и расходе газа 5 л/мин на расстоянии 4 см от анода в гелий-кислородной и аргон-кислородной плазменных струях основными активными частицами являются молекулы O_3 , концентрация которого составляет 80 ppm для смеси 95% He – 5% O_2 и 60 ppm для 95% Ar – 5% O_2 , в азотной плазменной струе – N_2O (2 ppm), а в воздушной плазменной струе – молекулы NO и NO_2 (40 ppm и 10 ppm, соответственно).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Ф13М-063).

Литература

1. Fridman, A. Plasma medicine / A. Fridman, G. Friedman. – New Delhi: Wiley, 2013. – 526 p.
2. Weltmann K. D. et al. / Atmospheric-pressure plasma sources: Prospective tools for plasma medicine // Pure & Applied Chemistry. – 2010. – Vol. 82, N. 6. – P. 1223–1237.
3. Lu X., Laroussi M., Puech V. On atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets and plasma bullets // Plasma Sources Science and Technology. – 2012. – Vol. 21, N. 3. – 034005 (17pp).
4. Кириллов А. А. и др. / Применение плазменной струи тлеющего разряда атмосферного давления на постоянном токе для инактивации *Staphylococcus aureus* // Прикладная физика. – 2013. – №. 5. – С. 52–55.
5. Arkhipenko V. I. et al. / DC atmospheric pressure glow microdischarges in the current range from microamps up to amperes // The European Physical Journal D. – 2010. – Vol. 60, N. 3. – P. 455–463.
6. Becker K. H., Groth W., Thran D. / The mechanism of the air-afterglow $NO^+ + O \rightarrow NO_2 + hv$ // Chemical Physics Letters. – 1972. – Vol. 15, N. 2. – P. 215–220.
7. HITRAN Database [Electronic resource] – Mode of access: <http://www.cfa.harvard.edu/HITRAN/> – Date of access: 05.07.2013.
8. Atkinson R. et al. / Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I-gas phase reactions of O_x , HO_x , NO_x and SO_x species // Atmospheric chemistry and physics. – 2004. – Vol. 4, N. 6. – P. 1461–1738.

Spectral characteristics and bactericidal components of atmospheric pressure glow discharge plasma jets

A. A. Kirillov, A. V. Paulava, Y. A. Safronau
Institute of Physics NAS of Belarus, Minsk, Belarus
E-mail: pavlovaav91@gmail.com

Chemical composition analysis of dc atmospheric pressure glow discharge plasma jets in various gas mixtures (Ar/ O_2 , He/ O_2 , N_2 and air) using emission and absorption spectroscopy methods is presented.

Keywords: nonequilibrium plasma, glow discharge, plasma jet, emission spectroscopy, infrared absorption spectroscopy, temperature profile.

Теоретические и экспериментальные исследования лампы обратной волны

В. Г. Барышевский, П. В. Молчанов

Научно-исследовательское учреждение Институт ядерных проблем БГУ, г. Минск.

E-mail: molchanov@inp.bsu.by

Проведены экспериментальные и численные исследования релятивистской лампы обратной волны (ЛОВ). Результаты численного моделирования подтверждают данные эксперимента по первому наблюдению генерации мощных импульсов СВЧ излучения в релятивистской ЛОВ с выходной мощностью ~ 500 МВт. Разработана методика экспериментального определения дисперсионной зависимости волны E_{01} для периодической замедляющей структуры. Проведена оптимизация параметров электродинамической структуры ЛОВ для электронного пучка с эффективной энергией 150 кэВ и током до 2 кА. В результате численного эксперимента достигнут уровень КПД генерации 17 % при выходной мощности излучения 50 МВт.

Ключевые слова: Лампа обратной волны, релятивистские электронные пучки, дисперсионная зависимость, метод крупных частиц.

Введение

В последние десятилетие все более усиливается интерес в создании сверхмощных мультигигаватных источников импульсного СВЧ излучения. Яркими примерами таких устройств являются релятивистская лампа обратной волны (РЛОВ) с максимальной пиковой мощностью 3 ГВт в 3-см диапазоне длин волн [1] и более 5 ГВт в 8-см диапазоне [2], релятивистская ЛОВ клистронного типа с выходной мощностью излучения 6,5 ГВт [3].

Первые значительные и основополагающие результаты в области создания мощных импульсов когерентного электромагнитного излучения на основе процессов вынужденного излучения пучка электронов в периодической структуре релятивистской ЛОВ были получены в 1973 году. В совместном эксперименте, проведенном ИПФ РАН и ФИАН, в 3-ех см диапазоне длин волн получены импульсы излучения с мощностью 300 МВт [4], а годом позднее аналогичные результаты с мощностью излучения 500 МВт были получены в США, в Корнельском университете.

В последние годы проводятся интенсивные исследования по изучению оптимальных условий генерации излучения в РЛОВ, в области так называемой “л точки”- верхней границы полосы пропускания волны E_{01} [2,3,6]. Эффект значительного увеличения мощности излучения в Комптоновском режиме при выборе рабочей точки генерации в области вырождения корней дисперсионного уравнения был теоретически предсказан в работах [7,8]. Открытая новая физическая закономерность возрастания инкремента излучательной неустойчивости пучка частиц в условиях дифракции от числа волн, возбуждаемых в системе, явилась теоретической основой принципиально нового типа генераторов электромагнитного излучения - объемных лазеров на свободных электронах (ОЛСЭ), создаваемых в Институте Ядерных Проблем БГУ [9,10].

В данной работе исследуются процессы генерации излучения в релятивистской ЛОВ, реализованной в работе Корнельского университета США в 1974 г [5].

1. Принцип работы ЛОВ.

Конфигурация исследуемой ЛОВ представлена на Рис.1, а ее периодическая структура представляет собой цилиндрический диафрагмированный волновод с прямоугольным профилем гофра с параметрами: $a=25$ мм, $b=20$ мм, $D=16$ мм, $d=D/2$.

Где b - внутренний радиус диафрагмы, a - внутренний радиус волновода, D - период структуры, d - толщина диафрагмы.

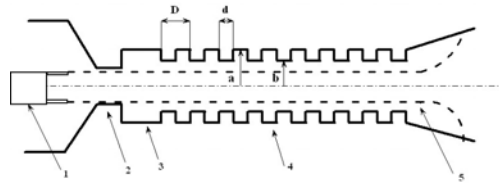


Рис. 1. Конфигурация релятивистской ЛОВ: 1- катод, 2- запердельное сужение, 3- фазирующая проставка, 4- периодическая замедляющая структура.

Одной из важнейших характеристик ЛОВ является дисперсионная характеристика (ДХ) рабочей волны генератора. Дисперсионная кривая представляет собой зависимость частоты излучения с его продольным волновым числом в периодической замедляющей структуре (ЗС). Выбор рабочей точки генератора определяется пересечением дисперсионной кривой с линией $\omega = k_z v_e$, характеризующей энергию пучка (см. Рис. 2.). Эта точка и определяет условие Черенковского синхронизма: фазовая скорость замедленной электромагнитной волны совпадает со скоростью электронного пучка, а групповая скорость волны направлена навстречу пучку.

В данной работе расчет ДХ для рабочей волны генератора E_{01} выполнен с использованием метода сшивки частичных областей [11] и одного из вариантов вариационного метода, разработанного в работе [12]. Результат расчета ДХ выбранной периодической ЗС представлен на Рис.2. Экспериментально измеренные значения частот генерации в релятивистской ЛОВ с энергией электронного пучка 750 кэВ [5], обозначенные на графике точками, соответствуют так называемой области π - точки ДХ: $k_z D \sim \pi$.

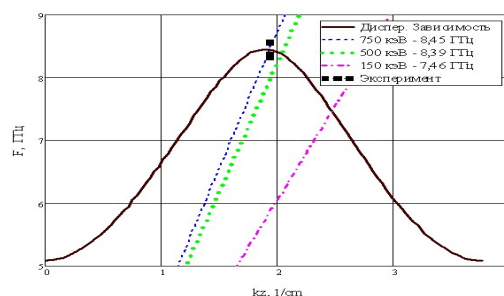


Рис. 2. Дисперсионная кривая волны E_{01} и прямые, характеризующие пучок электронов с энергиями 750, 500 и 150 кэВ.

2. Методика экспериментального определения дисперсионной зависимости ЗС.

В работе предложена новая реализация метода экспериментального определения дисперсионных характеристик замедляющих систем. Метод измерений основан на возбуждении резонатора сверхширокополосным радиоимпульсом и в дальнейшем исследовании отклика резонатора в частотной области. Характерным отличием данного метода является возбуждение резонатора одновременно в широкой полосе частот $0 \div 26$ ГГц. Реализованные ранее методики измерений [13] выполнены при

помощи генераторов качающей частоты, так что выполняется цикл последовательных измерений на каждой установившейся частоте колебания.

Для проведения измерений собирается резонансный макет, представляющий собой отрезок исследуемой ЗС, закороченной торцевыми проводящими пластинами. Если макет составлен из целого числа ячеек (периодов) N , то условие резонанса в такой системе записывается в виде (1):

$$\theta = \frac{\pi m}{N}, \quad m = 0, 1, 2, \dots, N \quad (1)$$

Например, в случае резонатора, состоящего из двух ячеек ($N = 2$), возможны три резонанса, соответствующие видам колебаний 0 , $\pi/2$ и π .

Даная работа реализована при помощи автоматизированного комплекса антенных измерений фирмы Геозондас в диапазоне частот $0 \div 26$ ГГц. Реализованный программно аппаратный комплекс позволяет проводить регистрацию сигналов исходного импульса генератора и отклика, разделенные во временном окне, с последующей обработкой спектров сигналов. Таким образом, за одно измерение можно получить значения сразу всех $(N + 1)$ резонансных частот и построить дисперсионную характеристику ЗС.

Результаты измерений дисперсионной кривой волны для резонатора, состоящего из 14 периодов структуры с параметрами, определенными в Разделе 1, представлены на Рис. 3.

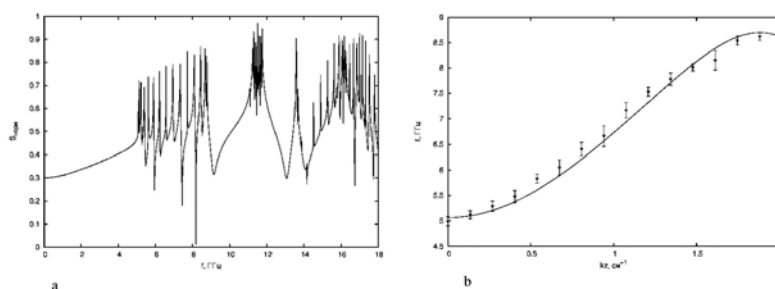


Рис.3. Результаты измерений: 3а) Результат измерения резонансных частот волны E01 в собранном резонаторе, 3б) Сравнение экспериментальной методики с расчетной дисперсией.

Различия измеренной и расчетной дисперсионных кривых определяются точностью изготовления деталей резонатора и наличием скруглений прямоугольного профиля гофра, необходимых для проведения экспериментальных работ с электронным пучком.

3. Численное моделирование

Численное моделирование работы релятивистской ЛОВ выполнено при помощи 2.5D-мерного (3-мерный по скорости и 2-мерный по координатам) электромагнитного кода ХООРПС, реализующего метод крупных частиц (PIC code) [14]. Самосогласованная система уравнений, описывающая взаимодействие электронов с электромагнитным полем, состоит из уравнений Максвелла и уравнений движения пучка электронов. Поскольку исследуемая электродинамическая структура ЛОВ является осесимметричной при численном моделировании динамики электромагнитных полей можно решать систему уравнений Максвелла в цилиндрических координатах для E- и H- волн. Положение и скорость каждой

макрочастицы, необходимые для вычисления компонент плотности тока макрочастиц, находятся путем решения системы уравнений (2):

$$\begin{aligned} \ddot{r} &= \beta \left[E_r - r\delta + (r\dot{\phi}B_z - \dot{z}B_\phi) / c \right] + r\dot{\phi}^2 \\ \ddot{\phi} &= \left\{ \beta \left[E_\phi - r\dot{\phi}\delta + (\dot{z}B_r - \dot{r}B_z) / c \right] - 2\dot{r}\dot{\phi} \right\} / r \\ \ddot{z} &= \beta \left[E_z - z\delta + (\dot{r}B_\phi - r\dot{\phi}B_r) / c \right] \end{aligned} \quad (2)$$

где

$$\begin{aligned} v^2 &= (\dot{r})^2 + (r\dot{\phi})^2 + (\dot{z})^2 \\ \delta &= (\dot{r}E_r + r\dot{\phi}E_\phi + \dot{z}E_z) / c^2 \\ \beta &= e\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} / m \end{aligned} \quad (3)$$

Граничные условия для полей состоят в обращении в ноль тангенциальных компонент электромагнитного поля на поверхности периодической ЗС. Граничное условие, используемое для полей на правом конце волновода, состоит в условии излучения в свободное пространство.

Параметры моделирования: моноэнергетический электронный пучок с энергией 750 кэВ и полным током 3.75 кА транспортируется вдоль периодической структуры (с параметрами представленными в Разделе 1) по силовым линиям магнитного поля, величина которого составляет 0.75 Тл, на расстоянии порядка 2 мм от границы структуры. Одним из важнейших параметров численного моделирования является значение длины проставки (см. рис. 1) от начала ЗС автогенератора до отражающего рефлектора, которым является запредельное сужение волновода для волны E_{01} . Для проведения исследовательских расчетов выбиралось оптимальное значение длины проставки $\sim \lambda$ [1-2,6]. Результаты моделирования выходной мощности излучения представлены на Рис. 4 и соответствуют опубликованным результатам эксперимента [5].

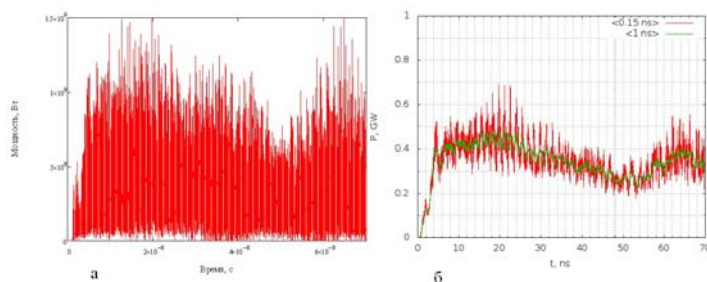


Рис. 4. Результаты моделирования: 4а) Значение мгновенной мощности излучения на выходе генератора, 4б) Средняя мощность излучения, измеряемая в эксперименте.

Проведена оптимизация периодической структуры генератора ЛОВ для параметров электронного ускорителя, созданного в Институте Ядерных проблем БГУ. Установлено, что для электронного пучка с эффективной энергией 150 кэВ и током пучка до 2 кА выбор рабочей точки генерации оптимален вблизи области частот определяемых условием $k_z D \sim 2\pi$, что соответствует нижней границе полосы пропускания волны E_{01} . В ходе численного эксперимента достигнута генерация в исходной полосе частот с КПД генерации 17 % (см. Рис.5).

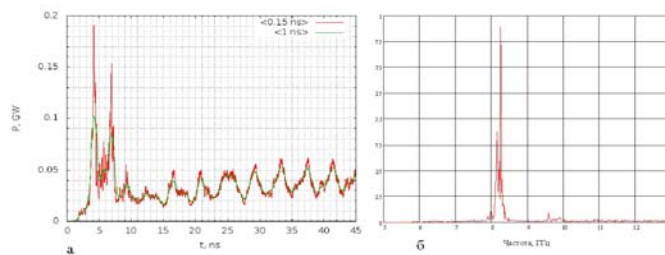


Рис. 5. Результаты моделирования ЛОВ с энергией электронного пучка 150 кэВ: 5а) Средняя мощность излучения, ГВт, 5б) Спектр импульса излучения, ГГц.

Заключение

Проведены теоретические и экспериментальные исследования релятивистской ЛОВ. Показано, что значительная выходная мощность излучения в исследуемой ЛОВ обусловлена фактом взаимодействия электронного пучка с (-1)-ой замедленной гармоникой волны E_{01} в окрестности так называемой π -точки. Области, где достигаются оптимальные условия взаимодействия электронного пучка с (-1-ой) гармоникой встречной, так и основной гармоникой попутной волн.

Литература

1. Коровин С.Д., Полевин С.Д., Ростов В.В. Релятивистская 3-сантиметровая ЛОВ с импульсной мощностью 3 ГВт // Известия ВУЗов. Физика. 1996. Т. 39, Вып. 12. С. 84–88.
2. Кицанов С.А., Климов А.И., Коровин С.Д., Куркан И.К., Пегель И.В., Полевин С.Д. Резонансная релятивистская ЛОВ дециметрового диапазона с импульсной мощностью 5 GW // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29, №6. С. 8794.
3. R.Z. Xiao and etc. Efficient generation of multi-gigawatt power by a klystron-like relativistic backward wave oscillator//Laser and Particle Beams (2010), 28, 505–511.
4. Ковалев Н. Ф., Петелин М. И., Райзер М. Д. и др. Генерация мощных импульсов электромагнитного излучения потоком релятивистских электронов. // Письма в ЖЭТФ. 1973. Т. 18, №4. С. 232-235.
5. Carmel Y., Ivers J., Kribel R. E., Nation J. Intense coherent Cerenkov radiation due to the interaction of a relativistic electron beam with a slow-wave structure. // Phys. Rev. Lett., 1974. V.33, No.21. P. 1278-1282.
6. V. G. Baryshevsky and P. V. Molchanov, Nonlinear Effects in Generation of Radiation by Relativistic Electron Beams in One-Dimensional Periodic Structures //Nonlinear phenomena in complex systems 2013, VOL.16, NO.3, pp.209-216.
7. Baryshevsky V. G., Feranchuk I. D.// Phys. Lett. A. 1984. Vol. 102. P. 141.
8. Барышевский В. Г. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299, № 6. С. 1363.
9. Experimental observation of radiation frequency tuning in “OLSE-10” prototype of volume free electron laser / V.G. Baryshevsky, K.G. Batrakov, V.A. Evdokimov, A.A. Gurinovich, A.S. Lobko, P.V. Molchanov, P.F. Sofronov, V.I. Stolyarsky // Nucl. Instr. Meth. B. – 2006. – Vol. 252, No 1. – P. 86–91.
10. P.V. Molchanov, V.G. Baryshevsky et al. Experimental Study of Volume Free Electron Laser Using a “Grid” Photonic Crystal with Variable Period. // Proc. 29th Intern. Free Electron Laser Conference FEL2007. Aug.26-31, Novosibirsk, Russia. 2008. P.496-498
11. Вальднер О. А. Электромагнитные поля в диафрагмированных волноводах линейных электронных ускорителей / О. А. Вальднер, А. В. Шальнов. Госатомиздат, 1963.

12. Короза В. И. Метод численного расчёта периодических замедляющих систем / В. И. Короза, А. Г. Трагов, Ю. П. Шанкин // Радиотехника и электроника. 1970.Т. 15, № 10. С. 2185.
13. W. Main and etc., Cold test measurements of a BWO slow wave structure// Particle Accelerator Conference, pp. 2714 - 2716 vol.4. 1993.
14. J.P. Verboncoeur, A.B. Langdon and N.T. Gladd, “An object-oriented electromagnetic PIC code”, Computer Physics Communications, vol. 87, no. 1-2, pp. 199–211, 1995.

Numerical and experimental study backward wave oscillator

V. G. Baryshevsky, P. V. Molchanov

Research Institute of Nuclear Problems, Minsk, Belarus

E-mail: molchanov@inp.bsu.by

We report a numerical and experimental study of a relativistic HPM backward wave oscillator (BWO). The results of performed simulations are in good agreement with the experimental data of the first successful BWO's generation with output radiation power of 500 MW. The experimental method for determination of the dispersion curve for TM_{01} wave was developed and applied. We refined the parameters of the considered slow-wave structure to generate HMP pulses with electron beam energy and current of 150 keV and 2 kA, respectively. The predicted efficiency and power of microwave generation is 17 % and 50 MW.

Keywords: Backward Wave Oscillator, relativistic electron beam, dispersive equation, particle in cell method.

Диагностика плазмы высокочастотного емкостного разряда при воздействии на семена сельскохозяйственных культур

В. А. Люшкевич^а, Г. Паужайте^б

^а *Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь*

^б *Каунасский ботанический сад Университета Витавтаса Великого, 44248 Каунас, Литва
E-mail: verolyu@tut.by*

The spectral composition and thermodynamic parameters of high-frequency air discharge plasma, which is used for pre-sowing seed treatment, have been studied by optical-spectroscopic methods. The gas-kinetic temperature of plasma was measured during the process of seeds treatment and an optimal mode of plasma irradiation of seeds was determined. This mode is realized at a specific power input value of 0.34 W/m³ and low gas temperature that not exceed 310 K.

Ключевые слова: низкотемпературная плазма, оптическая эмиссионная спектроскопия, газокинетическая температура, плазменная обработка, диагностика плазмы.

Введение

Для повышения урожайности и снижения антропогенной нагрузки на посевы сельскохозяйственных культур перспективным направлением является их предпосевная обработка с помощью физико-химических воздействий [1-3].

В последние годы современные достижения в области плазменных технологий для разработки биофизически обоснованных высокоэффективных эколого-адаптивных методов предпосевной обработки семенного и посадочного материала сельскохозяйственных культур активно используются [1-2]. В частности, показана возможность повышения с применением данных методов энергии прорастания, лабораторной и полевой всхожести семян, подавления развития агрессивных фитопатогенов [4]. При этом отмечается необходимость выявления оптимальных режимов воздействия плазмы для каждой культуры, в частности, минимизации термического нагрева семян.

Для выбора оптимальных режимов обработки биологических материалов, при которых нагрев их поверхности был бы незначительным (не превышал порог термолабильности), необходимы данные о газокинетической температуре воздействующей плазмы (T_g).

Для исследований термодинамических параметров газоразрядной плазмы наиболее широко применяются методы эмиссионной спектроскопии [5-6].

Целью данной работы являлась диагностика плазмы высокочастотного емкостного разряда при ее воздействии на семена широко культивируемых в Беларуси сельскохозяйственных культур – люпина *Lupinus angustifolius* и пшеницы *Triticum aestivum* L.

1. Методика эксперимента

Обработку семян проводили на экспериментальной установке, созданной на основе промышленного генератора высокочастотного тока «ВЧИ-62-5-ИГ-101». Высокочастотный емкостной разряд α -типа возбуждался на частоте $f=5,28$ МГц в разрядной камере, образованной двумя водохлаждаемыми дисковыми медными электродами диаметром 120 мм и толщиной 15 мм, располагавшимися на расстоянии друг от друга 20 мм в вакуумной камере объемом 0,053 м³. Семена помещали в

установленную на заземленном электроде чашку Петри. В качестве плазмообразующего газа использовали воздух при давлении $P = 0,3 - 0,6$ Торр. Удельную мощность, вкладываемую в разряд, варьировали в диапазоне $W \approx 0,3 - 0,65$ Вт/см³.

Исследования spectroэнергетических характеристик и определение термодинамических параметров возбуждаемой плазмы были выполнены методами эмиссионной спектроскопии с использованием спектрографа S100. Приемником излучения служила CCD-линейка Toshiba TCD1304AP.

Газокинетическую T_g температуру плазмы определяли по распределению интенсивности в неразрешенных по вращательной структуре электронно-колебательно-вращательных полосах второй положительной (2+) системы азота [7].

2. Результаты и обсуждения

Анализ спектров излучения возбуждаемой воздушной высокочастотной плазмы в диапазоне длин волн 250-1100 нм показал, что в отсутствие семян они представлены, в основном, молекулярными полосами первой (1+) и второй положительной (2+) систем N_2 (Рис. 1). Наблюдаются также спектральные полосы гидроксила OH. При повышении мощности, вкладываемой в разряд, в спектрах появляются полосы молекулярного иона O_2^+ , а также молекулярные полосы NO (Рис. 2).

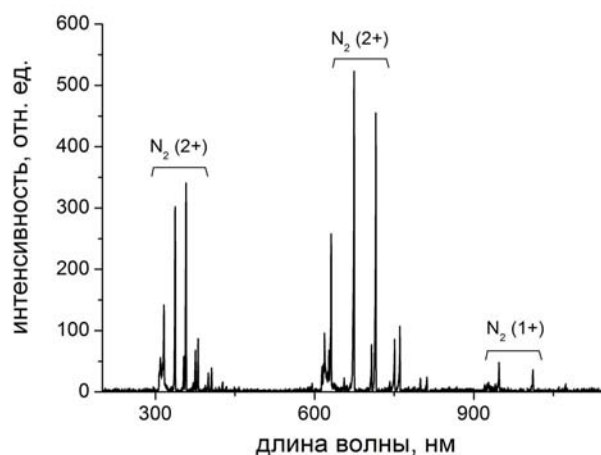


Рис. 1. Спектр излучения плазмы ВЧЕ разряда в воздухе

При внесении семян в разрядную камеру компонентный состав спектров излучения плазмы оставался тем же, а изменялась лишь интенсивность излучения в присутствующих в спектрах молекулярных полосах (Рис. 2).

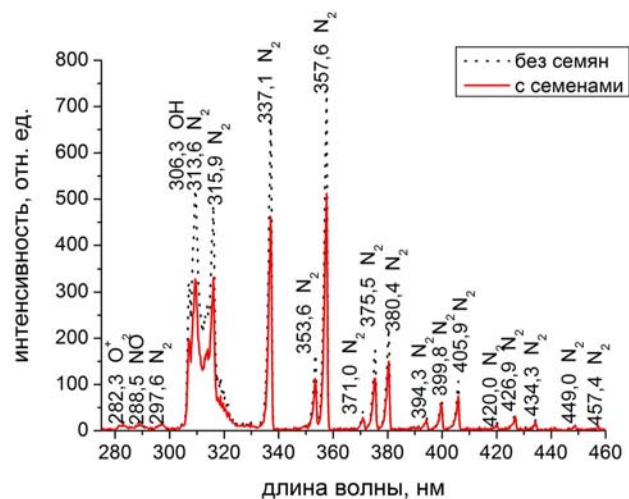


Рис. 2. Спектр излучения воздушной плазмы в отсутствие и при наличии семян в РК

Значения газокинетической температуры определяли путем сопоставления экспериментальных и модельных спектров плазмы [7], рассчитанных с использованием программы SPECAIR [8], предназначенной для моделирования распределений спектральных интенсивностей излучения нагретых газов и плазмы различных химических составов при произвольных газокинетических, вращательных, колебательных и электронных температурах и давлениях от долей Торр до нескольких атмосфер. При проведении расчетов был использован реальный для применяемого спектрометра вид аппаратной функции. В качестве пирометрической выбрана полоса (2+) системы молекулы N_2 : $\Delta\nu = \nu' - \nu'' = 0-1$. Типичное распределение интенсивности излучения плазмы ВЧ разряда в воздухе в полосе $N_2(2+)$, $\Delta\nu = \nu' - \nu'' = 0-1$ приведено на Рис. 3.

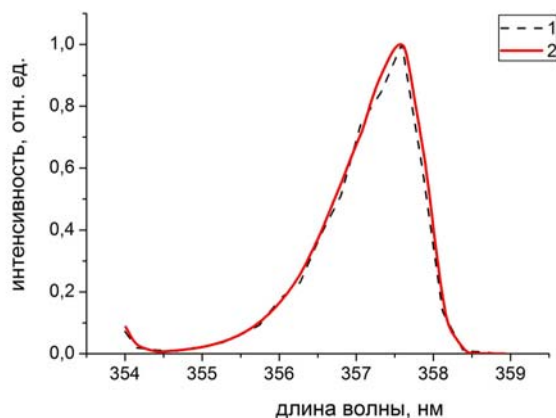


Рис. 3. Распределение интенсивности излучения плазмы ВЧ разряда в воздухе в полосе $N_2(2+)$, $\Delta\nu = \nu' - \nu'' = 0-1$ для $T_g = 350 K$: 1 – экспериментальный, 2 – расчетный

С целью повышения точности определения температуры, а также уменьшения затрат времени на обработку данных был разработан файл-функция в системе компьютерной математики MATLAB.

На Рис. 4 приведен пример сопоставления распределения интенсивности $I(\lambda)$ в зарегистрированном спектре полосы $N_2(2+)$ с расчетными $I(\lambda)$ для различных значений газокинетической температуры T_g .

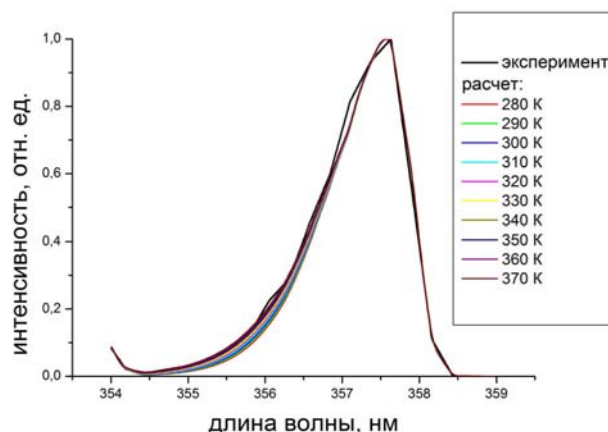


Рис. 4. Сопоставление экспериментального и модельных спектров, полоса $\Delta\nu = \nu' - \nu'' = 0-1$

Зависимость температуры плазмы от удельной мощности в разряд при отсутствии семян в разрядной камере и в процессе их обработки приведена на Рис. 5. Из рисунка видно, что с увеличением удельной мощности температура T_g линейно возрастает. При малой удельной мощности (до $0,5 \text{ Вт/см}^3$) значения T_g в процессе обработки семян практически не отличаются от значений T_g , измеренных при их отсутствии в разрядной камере.

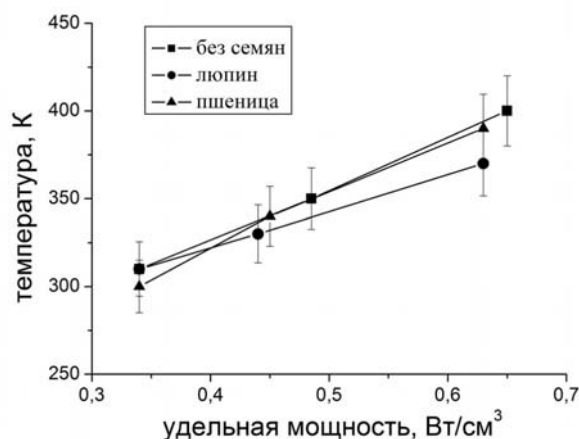


Рис. 5. Зависимость температуры плазмы от удельной мощности в отсутствие семян в разрядной камере и в процессе обработки пшеницы (*Triticum aestivum L.*) и люпина (*Lupinus angustifolius*)

При увеличении удельной мощности до $0,65 \text{ Вт/см}^3$ температура T_g в отсутствие семян в камере выше, чем при обработке семян. Это связано, по-видимому, с отводом теплового потока из плазмы на семена, занимающие значительный объем разрядной камеры

При удельной мощности $W = 0,34 \text{ Вт/см}^3$ реализуется режим, при котором газокинетическая температура плазмы не превышает 310 K и отсутствует нагрев образцов в плазме, что соответствует оптимальным условиям обработки семян.

Заклучение

С использованием методов эмиссионной спектроскопии исследован спектральный состав излучения плазмы ВЧ разряда в воздухе в процессе обработки семян.

Измерена газокинетическая температура плазмы по распределению интенсивности в неразрешенной по вращательной структуре полосе электронно-колебательно-вращательного перехода (2+) системы молекулы азота в процессе обработки семян и в их отсутствие.

Выявлен оптимальный режим обработки семян, реализующийся при удельной мощности $0,34 \text{ Вт/см}^3$, при которой нагрев исследуемых образцов семян незначителен. Установлено, что температура плазмы в этом режиме не превышает 310 К .

Литература

1. Sera B., Spatenka P., Sery M. Influence of plasma treatment on wheat and oat germination and early growth // IEEE Transactions on plasma science. – 2010. – Vol. 38. – № 10. – P. 2963 – 2968.
2. Dhayal M., Lee S.Y., Park S.U. Using low-pressure plasma for Carthamus tinctorium L. seed surface modification // Vacuum. – 2006. – Vol. 80. - №5. – P. 499-506.
3. Podlesny J., Misiak L.E., Podleona A., Pietruszewski S. Concentration of free radicals in pea seeds after pre-sowing treatment with magnetic field // Int. Agrophysics. – 2005. – Vol. 19. – P. 243-249.
4. Городецкая Е.А., Спиридович Е.В., Горбачевич В.И., Коревко И.А., Ажаронок В.В., Филатова И.И., Некрашевич Я.И. Влияние плазменно-радиоволновой обработки на посевные качества семян // Доклады НАН Беларуси. – 2007. – Т. 51. – № 6. – С. 28-32.
5. Khan F.U., Rehman N. U., Naseer S., Naveed M. A., Qayyum A., Khattak N. A. D., Zakaullah M. Diagnostic of 13.56 MHz RF sustained Ar–N₂ plasma by optical emission spectroscopy // Applied Physics. – 2009. – Vol. 45. – P. 1-8.
6. Колесников В.Н. Спектроскопическая диагностика плазмы : учеб. пособие / В.Н. Колесников. – Москва: МИФИ, 2007. – 220 с.
7. Оптико-спектроскопические исследования тлеющего разряда в поперечном потоке азота и его смесях с углекислым газом и гелием / В.В.Ажаронок [и др.]. – Минск, 1989. – 45 с. – (Препринт / Академия наук Беларуси, Институт физики им. Б.И. Степанова; № 3.
8. SPEC AIR. – Режим доступа: <http://www.specair-radiation.net>. – Дата доступа: 05.11.2013.

Спектроскопическая диагностика плазмы электрического разряда с жидкофазным электродом

А. В. Буцень, В. В. Кирис

Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

E-mail: a.butsen@ifanbel.bas-net.by

Изучены спектральные особенности излучения плазмы, формируемой между металлическим и жидким электродом в потоке аргона. Установлено, что в эмиссионном спектре присутствуют линии молекул азота и атомарные линии серебра, являющегося катодом. Показано, что в спектре исследуемой плазмы с увеличением скорости прокачки аргона молекулярные полосы азота исчезают, причем линии аргона не проявляются скорее всего из-за высокого потенциала возбуждения

Ключевые слова: плазма, электрический разряд, эмиссионная диагностика.

Введение

Электрический разряд атмосферного давления между металлическим анодом и жидкостным катодом отличается простотой реализации, возможностью управления параметрами плазмы, значительным количеством практических применений: в плазмохимии для синтеза и конверсии химических соединений в объеме разряда и на поверхности жидкости, в экологии для очистки воды и воздуха, в медицине и пищевой промышленности для обеззараживания и стерилизации вследствие проявления бактерицидных и фунгицидных свойств при обработке поверхностей различных материалов, а также для синтеза наночастиц [1-3]. Проведенные экспериментальные и теоретические исследования тлеющего разряда с жидким катодом недостаточны, чтобы объяснить всю совокупность явлений, происходящих в его положительном столбе, а также в приэлектродных областях. Свойства таких разрядов зависят не только от свойств жидкого электрода, но и от состава и параметров газовой фазы. Информация о свойствах газоразрядной плазмы и процессах переноса может быть получена на основе спектроскопических исследований разряда, чему и посвящена настоящая работа. Данные спектроскопической диагностики позволят прогнозировать течение окислительно-восстановительных реакций и их влияние на характеристики синтезируемых наночастиц.

1. Условия эксперимента и оборудование

Эксперименты были сосредоточены на анодном растворении металлических (Ag или Zn) электродов с последующим восстановлением водных катионов металлов заряженными частицами из микроплазмы. Схема экспериментальной установки приведена на рис.1. Металлические электроды помещались внутри электролита, состоящего из растворенных в деионизированной воде 1 мМ HNO_3 и 10 мМ фруктозы (глюкозы). Капиллярная трубка из нержавеющей стали с внутренним диаметром 500 мкм и внешним 800 мкм, служившая катодом, располагалась в 3 см от металлического электрода на расстоянии 3 мм от поверхности жидкости.

При подаче аргона и включении источника питания пробой газовой среды происходил при напряжении около 2300 В, появлялась плазма (рис. 1). Сила тока составляла 4 мА и ограничивалась при помощи резисторов общим сопротивлением 500 кОм. По истечении 3-4 мин горения разряда появлялось окрашивание раствора в желтый цвет, причем насыщенность возрастала с увеличением экспозиции. Появление наночастиц серебра происходило вследствие растворения серебряного электрода, в электролите и восстановления ионов серебра электронами тлеющего разряда.

Излучение плазменного образования с помощью кварцевой линзы с $f=8$ см и $D=6$ см проецировалось на щель спектрографа с фокусным расстоянием $F=20$ см, и дифракционной решеткой 1200 штрихов/мм. Ширина щели выбиралась равной 30 мкм. Детектором излучения служила ПЗС-линейка UC-16H10420-1106. Накопление, хранение и обработка спектров излучения плазмы осуществлялись с помощью компьютера.

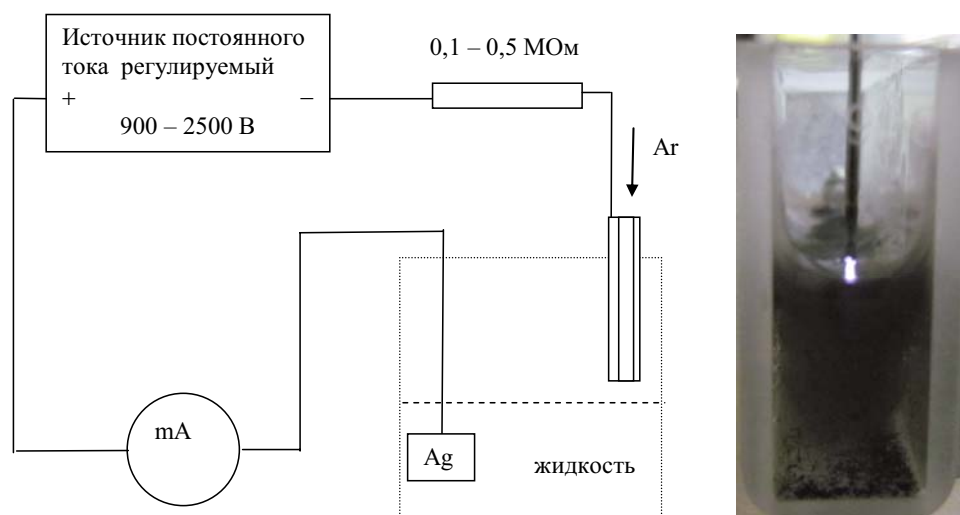


Рис. 1. Схема установки для получения наноразмерных частиц в условиях тлеющего разряда с жидким электродом (слева) и фотография разряда (справа).

2. Результаты спектроскопических измерений и обсуждение

Представляло интерес определить вначале наличие чувствительных линий элементов, входящих в состав металлического электрода (сплав марки 12Х18Н10Т, применяемый для изготовления медицинских игл), в плазме разряда. Как оказалось, линий этих элементов (табл. 1) не было обнаружено в плазме разряда, а также в осадке образуемом в результате осаждения коллоидного раствора. Состав осадка анализировался методом лазерного эмиссионного спектрального анализа, было установлено, что, по крайней мере, на уровне стандартной чувствительности эмиссионного спектрального анализа ($10^{-2} - 10^{-3} \%$) можно говорить об отсутствии примесей в электролите. Проведение качественного спектрального анализа состава плазмы на содержание металлов, равно как и молекул в разряде, существенно для выяснения условий создания среды для получения наночастиц, свободной от примесей. Это отличительный фактор разряда между жидким и металлическим электродами по сравнению с погружением электродов в жидкость.

Таблица 1 – чувствительные линии элементов, входящих в состав катода

Fe I (Å)	Cr I (Å)	Ni I (Å)	Ti I (Å)
3719,9	3254,3	3414,8	3653,5
3737,1	3271,8	3492,9	

Предполагалось, что выполнение спектроскопических измерений встретит определенные затруднения вследствие слабой интенсивности плазмы при осуществляемом разряде у электролита с силой тока в единицы миллиампер. Более

того, спектр такой плазмы будет обладать своеобразными чертами, в нем в первую очередь следует ожидать преобладания молекулярных компонент N_2 , OH , NO , H_2O и образуемых при разряде радикалов NO_3 , O_3 , H_2O_2 , O_2 , H_2 .

На рисунке 2 представлены фрагменты спектра излучения плазмы с центрами в области 370 и 460 нм. Идентификация спектральных линий и полос проводилась на основании таблиц отождествления молекулярных спектров [4], или путем вычисления расстояния от установленных реперных линий.

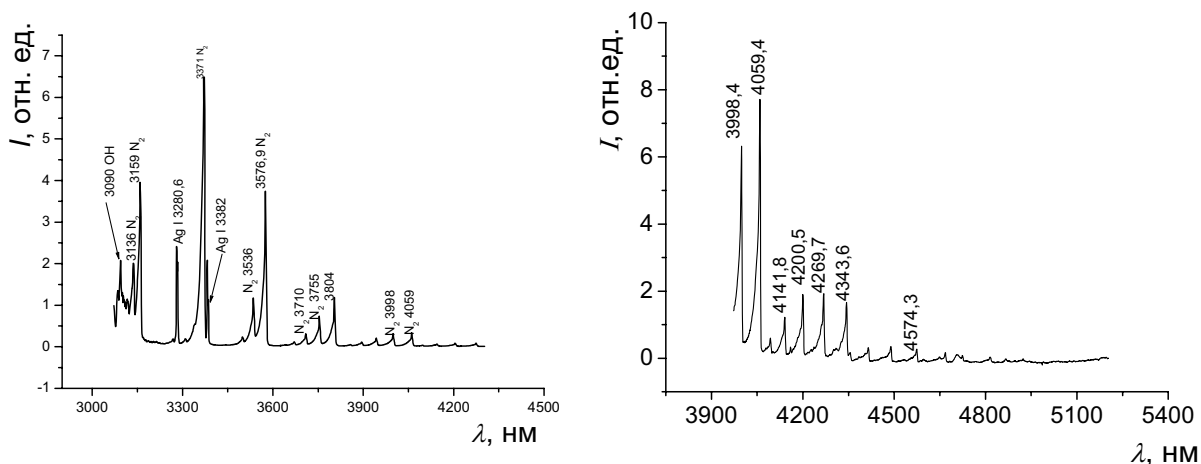


Рис. 2. фрагменты спектра излучения разряда.

Из сопоставлений результатов вычислений и данных [4] следует, что при дисперсии используемого спектрального аппарата погрешность вычислений находится в среднем в пределах одного ангстрема; такая точность вполне удовлетворительна при идентификации системы полос.

Как оказалось, в спектрах проявляются наиболее чувствительные линии серебра ($Ag I$ 3380,7, $Ag I$ 3382,9, 5509,0, $Ag I$ 5665.5), молекул азота N_2 и гидроксильной группы OH (рис. 2). При увеличении скорости прокачки аргона интенсивность линий серебра увеличивается, при этом молекулярные полосы азота практически полностью исчезают (рис. 3).

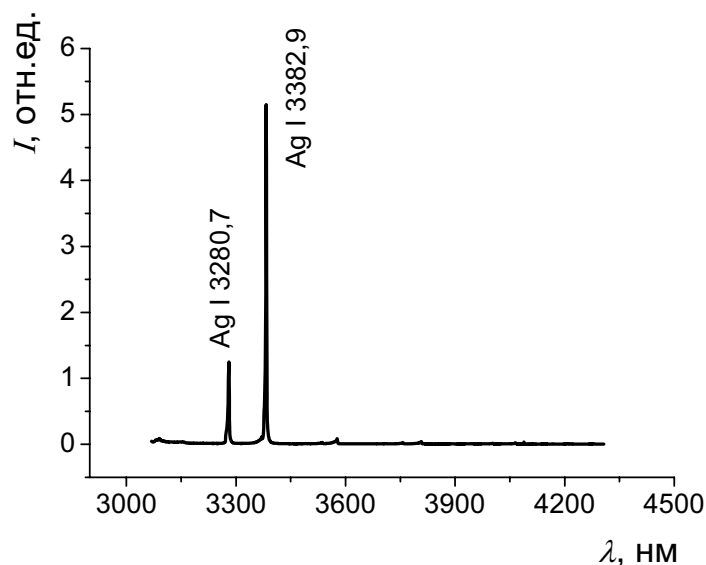


Рис. 3. спектр излучения разряда при увеличенной скорости прокачки аргона.

Вероятно, данный факт связан с разбрызгиванием жидкости с поверхности одновременно с повышением жесткости разряда. Анализ полученных растворов при помощи спектроскопии с индуктивно связанной плазмой продемонстрировал, что скорость наработки наночастиц серебра в таком режиме составляет ~ 0,3 мг/мин.

Заключение

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования плазмы электрического разряда с жидким электродом показали, что спектр испускания плазмы содержит атомные линии материала электродов (серебра) гидроксильной группы и молекул азота при малых скоростях прокачки аргона. При увеличенной скорости потока аргона линии азота практически исчезают. Интересно отметить, что линий аргона в исследуемых спектральных диапазонах не было обнаружено. По видимому, этот факт связан с высоким потенциалом возбуждения атомов аргона.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф13К-086)

Литература

1. Chen T., Kaneko T, Hatakeyama R / Reductants in Gold Nanoparticle Synthesis Using Gas-Liquid Interfacial Discharge Plasmas // Appl. Phys. Express. – 2012. - № 5, Vol. 8/ - P.086201-1-086201-3].
2. M. Klas, Š. Matejčik, M. Radmilović-Radjenović and B. Radjenović / Electrical breakdown and volt-ampere characteristics in water vapor in microgaps // EPL. – V. 99, № 5. – P. 57001.
3. Parvulescu, V. I. Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids / V. I. Parvulescu, M. Magureanu, P. Lukeš. - Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2012. - 422 p.
4. Р. Пирс, А. Гейдон. Отождествление молекулярных спектров [пер. с англ] М.,1949.

Spectroscopic diagnostics of electrical discharge plasma over with liquid electrode

A. V. Butsen , V. V. Kiris

B.I. Stepanov Institute of Physics of NASB, 22007, Minsk, Belarus

E-mail: a.butsen@ifanbel.bas-net.by

The spectral features of the emission of plasma formed in the argon flow between the metal electrode and the liquid has been investigated. It has been established that the emission spectrum contains lines of nitrogen molecules, hydroxyl and atomic silver, which is the cathode material.

Nitrogen molecules band was shown to be diapered in the plasma emission spectrum, with increasing the argon flow rate. But argon spectral lines were not detected, most probably due to their high excitation potentials.

Keywords: plasma, electrical discharge , emission diagnostics.

Морфология поверхности никеля, полученного из электролита никелирования с сульфаминовой кислотой

И. М. Андрухович

Институт физики НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

E-mail: irini.andrukhovich@gmail.com

В статье рассматриваются результаты исследований морфологии поверхности никеля с помощью электронной микроскопии. Никель был получен электрохимическим осаждением на алюминий из электролита никелирования с сульфатом никеля и сульфаминовой кислотой. Показана зависимость морфологии поверхности никеля от плотности тока и температуры электролита. При увеличении плотности тока от 10 до 90 мА/см² наблюдается рост зерен от 5 мкм до 18 мкм, в то же время в пленках присутствуют зерна размером 1÷2 мкм. Было установлено, что повышение температуры электролита от 20 °С до 40 °С увеличивает выход по току в два раза.

Ключевые слова: электрохимическое никелирование, алюминий, электролит с сульфаминовой кислотой, размер зерна.

Введение

Металлические изделия различных форм из никеля, полученные методом гальванопластики [1], используются в различных отраслях приборостроения, радиотехнической и электронной промышленности. Перспективно использование матриц из анодного оксида алюминия для осаждения металла методом гальванопластики. Это позволяет получать металлические структуры различных форм, с размерами от нескольких микрон. Применение оксидных матриц предопределяет осаждение металла на алюминий.

При осаждении никеля на алюминий серьезные затруднения возникают в связи с большим сродством алюминия к кислороду и различными значениями стандартного потенциала для алюминия – -1,663 В, для никеля – -0,23 В. Это приводит к контактному осаждению никеля и растворению алюминия, что ухудшает структуру и свойства получаемых слоев.

В настоящее время никель осаждается на алюминий по контактному слою меди, цинка, по пленке анодного оксида алюминия. Известны электролиты для непосредственного никелирования алюминия [2 - 4]. В состав электролита входят сульфаминовокислый никель с добавкой алкилсульфатов [2], сернокислый никель с персульфатом калия и сульфатом лития [3], сернокислый никель с хлористым аммонием и блескообразователями [4]. Общим недостатком электрохимического осаждения никеля на алюминий без использования контактного слоя является необходимость обработки поверхности в щелочном растворе, что при использовании матрицы из анодного оксида алюминия, приведет к растравливанию оксида. Добавление алкилсульфатов и блескообразователей ухудшает физико-механические свойства металла.

В данной работе исследовано влияние плотности тока, температуры электролита на морфологию поверхности никеля, полученного электрохимическим осаждением на алюминий из электролита никелирования, содержащего сульфаминовую кислоту.

1. Методика эксперимента

Для получения слоев никеля использовались два электролита никелирования. Первый электролит состоит из сернокислого никеля (250 г/л), борной кислоты (30 г/л), хлористого натрия (10 г/л) и фтористого натрия (1 г/л). Для достаточной адгезии никеля к алюминию на обезжиренный алюминий наносили два буферных слоя металлов. Цинк

– методом химического осаждения из раствора для цинкования, содержащего гидроксид натрия и оксид цинка. Медь – из пиррофосфатного электролита меднения. Второй электролит содержит серноокислый никель (300 г/л), сульфаминовую кислоту (55 г/л), натрий хлористый (10 г/л), борную кислоту (25 г/л) [5]. Для обеспечения достаточной адгезии на образец наносили слой цинка.

Исследовали морфологию осадков в зависимости от режимов осаждения: плотность тока от 10 до 100 mA/cm^2 с интервалом 10 mA/cm^2 при температуре электролита 50 °С, и температуры 20, 30, 40, 50 °С, при плотности тока 10 mA/cm^2 . Исследования проведены для образцов полученных в электролите, содержащем сульфаминовую кислоту, методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборах JSM-5610 LV и CAMSCAN с анализатором EDX.

2. Результаты и их обсуждение

Морфология поверхности зависит от состава электролита и параметров осаждения (плотности тока, температуры электролита, pH электролита).

Как следует из РЭМ изображений (Рис. 1) морфология пленок никеля, полученных в серноокислом электролите и электролите с сульфаминовой кислотой, отличается от морфологии никелевых пленок, приведенных в [6] и осажденных в хлоридном и ацетатном электролитах. Пленки никеля, полученные в серноокислом и содержащем сульфаминовую кислоту электролитах при одинаковых условиях имеют практически одинаковую поверхность, хорошо выраженные границы зерен, различаясь их размером. Размер зерен осажденного никеля, полученного при плотности тока 10 mA/cm^2 и температуре электролита 20 °С, варьируется от 1 до 3 μm в серноокислом электролите никелирования и от 1 до 1,5 μm в электролите с сульфаминовой кислотой. Таким образом, пленки никеля, осажденные в электролите с сульфаминовой кислотой, характеризуются большей однородностью по размерам.

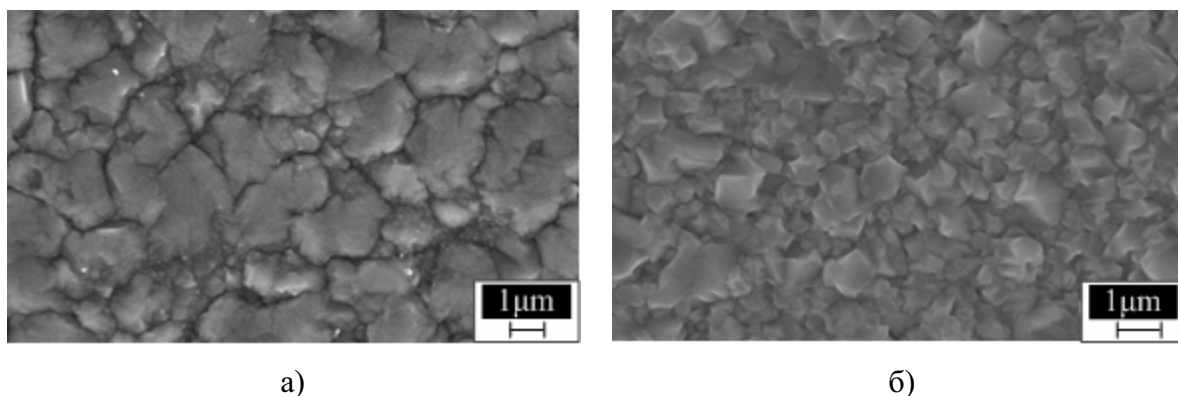


Рис. 1. РЭМ изображения поверхности никеля, полученного в серноокислом электролите (а); в сульфаминовокислом электролите (б).

На рисунке 2 представлена зависимость морфологии поверхности от температуры электролита с сульфаминовой кислотой при плотности тока 10 mA/cm^2 . Видно, что повышение температуры электролита в интервале от 20 до 50 °С приводит к увеличению размера зерен в осажденных пленках никеля от 1,5 μm до 5 μm . При одинаковом количестве затраченного электричества толщина пленок, полученных при температуре электролита 20 °С составляет 8 μm и 17 μm при температуре 40 °С. В соответствии с законом Фарадея можно сделать вывод, что выход по току металла увеличивается в 2 раза при температуре электролита равной 40 °С по сравнению с 20 °С.

На рисунке 3 приведена морфология поверхности пленок никеля, полученных при различных значениях плотности тока. При значении плотности тока 10 мА/см^2 формируется пленка с характерными размерами зерен $1 \div 5 \text{ мкм}$, при 20 мА/см^2 – $1 \div 8 \text{ мкм}$, при 30 мА/см^2 – $2 \div 9 \text{ мкм}$, при 40 мА/см^2 – $2 \div 10 \text{ мкм}$, при 50 мА/см^2 – $3 \div 12 \text{ мкм}$, при 60 мА/см^2 – $3 \div 13 \text{ мкм}$, при 70 мА/см^2 – $3 \div 17 \text{ мкм}$, при 80 мА/см^2 – $3 \div 18 \text{ мкм}$, при 90 мА/см^2 – $3 \div 19 \text{ мкм}$, при 100 мА/см^2 – $3,5 \div 18 \text{ мкм}$. Увеличение плотности тока до 90 мА/см^2 в электролите с сульфаминовой кислотой приводит к укрупнению зерен. Толщина пленок и величины выхода по току никеля относительно значения при 10 мА/см^2 приведены в таблице 1. Исходя из полученных данных, выход по току снижается при увеличении плотности тока выше 50 мА/см^2 .

Таблица 1. Относительные величины выхода по току никеля.

Плотность тока, мА/см^2	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Толщина, мкм	11,0	19,7	31,0	37,7	52,7	59,3	65,7	71,7	82,3	84,7
Относ. выход по току	-	0,895	0,939	0,857	0,958	0,898	0,853	0,815	0,831	0,770

При плотности тока меньшей 10 мА/см^2 морфология поверхности существенно отличается от поверхности осажденного никеля, при более высоких плотностях тока. Морфология характеризуется сильно развитым рельефом поверхности с наличием сферических образований, не наблюдаемых в других условиях получения никеля.

Выводы

Показана возможность и определены режимы осаждения пленок никеля с высокой адгезией из сернокислого электролита и электролита с сульфаминовой кислотой с применением буферных слоев металлов. Для получения пленок никеля толщиной до 50 мкм и размером зерен до 10 мкм , методом электрохимического осаждения предпочтительно использовать электролит никелирования с сульфаминовой кислотой. Процесс необходимо проводить при температуре электролита $30 \text{ }^\circ\text{C}$, плотности тока $40 \div 50 \text{ мА/см}^2$. При получении пленок большей толщины целесообразно повысить плотность тока до 100 мА/см^2 . Проведение осаждения металла при температуре $30 \text{ }^\circ\text{C}$ позволяет уменьшить расход электролита.

Литература

1. Гальванопластика / Г.А. Садаков. - М.: Машиностроение, 1987. - 288 с.
2. Электролит и способ никелирования изделий из алюминия и его сплавов / С.С. Симунова, Т.В. Ершова: пат. RU 2259429, МПК7 С 25 D 3/12.
3. Электролит для никелирования алюминия и его сплавов / Ю.Я. Лукомский, В.В. Васильев: а. с. 541900 СССР, МКЛ2 С25 D 3/12.
4. Электролит для непосредственного никелирования алюминия и его сплавов / В.В. Николаев, И.А. Пелле: пат. RU 2061104, МПК6 С 25 D 3/12 .
5. Электролит никелирования / И.М. Шатохин: пат. RU 2172797, МПК7 С 25 D 3/12.
6. Ву Тху Зуен, Долгих О. В, Соцкая Н. В, Котлярова Е. А. / Кинетика электроосаждения никеля из растворов различного анионного состава // Конденсированные среды и межфазные границы. -2009. - Том 11, № 1. - С. 37–46.

The morphology of the nickel surface obtained of the nickel electrolyte with a sulfamic acid

I. Andrukhovich

Institute of Physics NASB, 220072 Minsk, Belarus

E-mail: irini.andrukhovich@gmail.com

The results of studies of the surface morphology of nickel by electron microscopy are considered in this paper. Nickel was prepared by electrochemical deposition on aluminum of nickel electrolyte with nickel sulfate and sulfamic acid. The dependence of the surface morphology of nickel on the current density and temperature of the electrolyte is shown. By increasing the current density of 10 to 90 mA/cm² observed grain growth from 5 μm to 18 μm, while in the presence of films with grain sizes of 1÷2 μm. It was established that the increase in temperature of electrolyte from 20 °C to 40 °C enhances the current efficiency in twice.

Keywords: electrochemical nickel plating, aluminum, electrolyte with sulfamic acid, grain size.

Измерение тяговых характеристик импульсных плазменных двигателей малой тяги

П. В. Чекан

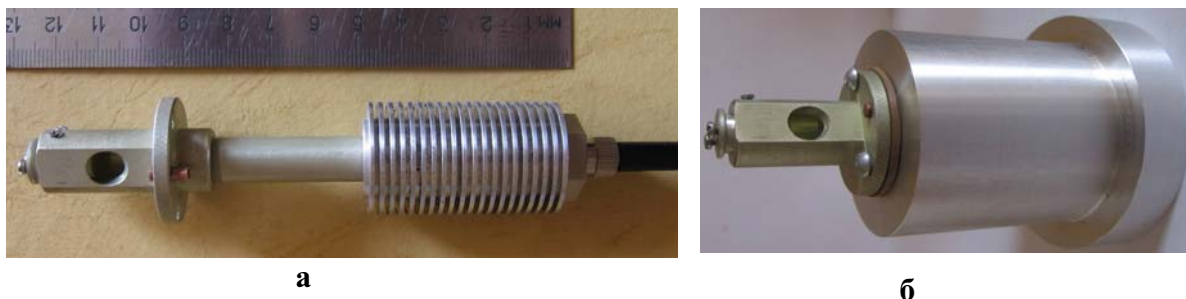
*Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси,
проспект Независимости, 68, 220072 Минск, Беларусь
E-mail: chekan@imaph.bas-net.by*

Развиты методы измерения тяги лазерно-плазменного микродвигателя в единичном импульсе и удельного импульса, основанные на использовании пьезоэлектрического датчика импульсного давления, а также оптических и электрических зондов. С использованием развитых методов выполнены измерения тяги в единичном импульсе и удельного импульса экспериментальных образцов лазерно-плазменного микродвигателя, разработанных в Институте физики НАН Беларуси совместно с ФГУП ЦНИИМАШ. Результаты измерений свидетельствуют о перспективности использования лазерно-плазменных микродвигателей для коррекции орбиты и пространственной ориентации микроспутников.

Ключевые слова: лазерно-плазменный микродвигатель, тяга в единичном импульсе, удельный импульс тяги, пьезоэлектрический датчик давления, оптический зонд.

Введение

Лазерно-плазменный двигатель (ЛПД) малой тяги рассматривается в настоящее время в качестве перспективного средства для коррекции орбит микро- и наноспутников и их ориентации в пространстве [1–4]. Управлять такими космическими аппаратами можно лишь малыми единичными импульсами тяги на уровне $I_{ед} = (0,005 - 5,0) \cdot 10^{-3}$ Н·с, которые практически недоступны для стационарных электрореактивных двигателей. Одним из основных критериев сравнения реактивных двигателей является удельный импульс тяги I_{sp} , характеризующий эффективность использования рабочего тела. Химические ракетные двигатели имеют $I_{sp} \sim 500$ с, что обусловлено ограничением температуры сгорания топлива. Температура плазмы в ионных и лазерно-плазменных двигателях может достигать значений 10^5 К, которые соответствуют удельным импульсам I_{sp} до тысяч секунд. Эффективность преобразования энергии лазерного излучения (ЛИ) в тягу ЛПД зависит от режима лазерного воздействия и достигает особенно высоких значений при субнаносекундных длительностях лазерного импульса в условиях превышения порога абляции материала, что может обеспечить высокий удельный импульс до 8000-10000 секунд [4-7]. На основании результатов предварительных экспериментальных исследований [4] совместно с ФГУП ЦНИИМАШ был разработан и изготовлен экспериментальный образец лазерно-плазменного двигателя с Nd:YAG лазером RL1.0Q (рис.1), а также образец ЛПД с эрбиевым лазером Института физики НАН Беларуси.



а – общий вид, б – на платформе для установки в вакуумную камеру

Рис. 1. Экспериментальный образец лазерно-плазменного двигателя на основе импульсного мини лазера RL1.0Q

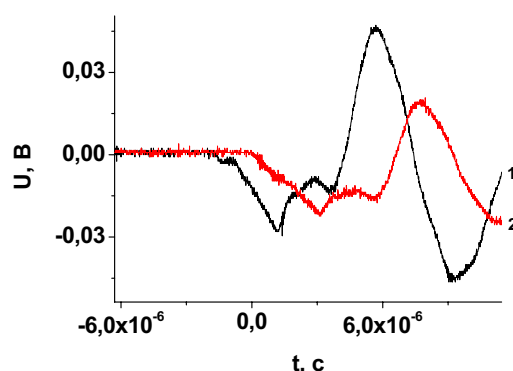
1. Экспериментальная установка

В основу экспериментальной установки, предназначенной для исследования характеристик ЛПД в вакууме, положена вакуумная система, обеспечивающая проведение экспериментов при давлении воздуха в вакуумной камере $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ Торр. Лазерно-оптический и мишенный блок ЛПД монтировались в вакуумной камере на специальной платформе, излучение лазера заводилось в камеру снаружи. Два экспериментальных образца ЛПД (на основе Nd:YAG-лазера $\lambda = 1,064$ мкм и на основе эрбиевого лазера $\lambda = 1,5$ мкм) испытывались с двумя жидкими рабочими телами: жидким сплавом металлов Ga+In и высокомолекулярной жидкостью на основе вакуумного масла с наполнителем из ультрадисперсной углеродной сажи.

Для измерения импульса отдачи использовался специально разработанный и прокалиброванный по оригинальной методике [8] пьезоэлектрический датчик импульсного давления. Скорость движения плазменного фронта измерялась комбинированным времяпролетным методом с использованием оптического зонда на основе высокоскоростного фотодетектора HSP-IR6 и электрического зонда. Сигналы датчиков регистрировались с помощью цифрового осциллографа Tektronix DPO-3034.

2. Измерение тяги в единичном импульсе

Определение тяги в единичном импульсе ЛПД осуществлялась по измеренному импульсу отдачи при воздействии лазерного излучения на мишень, закрепленную на поверхности датчика давления в вакуумной камере и регистрации импульса отдачи. Общий вид импульса отдачи при воздействии на мишень с высокомолекулярной жидкостью излучения эрбиевого лазера приведен на рисунке 2.



1 – в атмосфере, 2 – в вакууме

Рис. 2. Общий вид импульса отдачи при воздействии излучения эрбиевого лазера на мишень из сплава индия с галлием.

Электрический сигнал, регистрируемый датчиком с пьезоэлементом большой толщины, пропорционален импульсу отдачи и описывается формулой:

$$U_n = A \int p(t) dt,$$

где U_n – напряжение на датчике давления, регистрируемое осциллографом;

A – константа, определяемая при калибровке,

$p(t)$ – давление на поверхность датчика; t – текущее время.

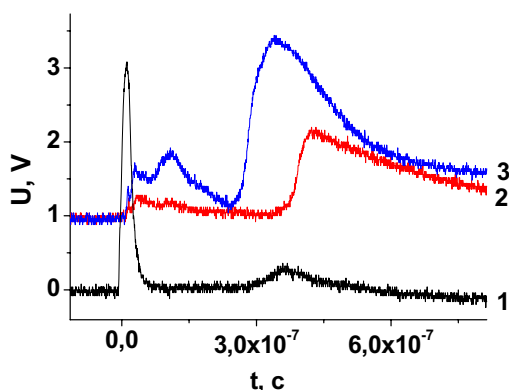
Результаты измерений тяги в единичном импульсе приведены в таблице 1.

Таблица 1 Результаты измерений тяги в единичном импульсе экспериментальных образцов ЛПД.

	Рабочее тело на основе сплава (Ga+In)	Рабочее тело на основе высокомолекулярной жидкости
ЛПД на основе Nd:YAG-лазера	$3 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \pm 5\%$	$4,8 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \pm 5\%$
ЛПД на основе эрбиевого лазера	$2,4 \cdot 10^{-2} \text{ Н} \pm 5\%$	$4,7 \cdot 10^{-2} \text{ Н} \pm 5\%$

3. Измерение удельного импульса тяги

Удельный импульс тяги ЛПД определялся по скорости плазменного сгустка, измеренной комбинированным времяпролетным методом. Высокоскоростным фотодетектором HSP-IR6 регистрировалось свечение приповерхностной области факела для определения момента образования плазмы, а электрическим зондом, установленным на расстоянии $L = 20$ мм от поверхности мишени, – потенциал, передаваемый лазерной плазмой при контакте с ним. Общий вид осциллограмм электрического зонда и фотодетектора приведен на рисунке 3.



1 – сигнал фотодетектора (с использованием экрана шириной 3 мм на входе детектора), 2-3 – сигналы электрического зонда при разных плотностях мощности лазерного излучения ($q_2 = 2,5 \cdot 10^9$ Вт/см², $q_3 = 2,63 \cdot 10^9$ Вт/см²)

Рис. 3. Общий вид осциллограмм сигналов

Скорость плазменного сгустка определялась из соотношения

$$V = L/\Delta t,$$

где $L = 2$ см - расстояние от поверхности мишени до электрического зонда, Δt - интервал между сигналами фотодетектора и электрического зонда. Удельный импульс тяги рассчитывался по формуле:

$$I_{sp} = V/g,$$

где $g = 9,81 \text{ м/с}^2$ – ускорение свободного падения.

Следует принять во внимание, что при расчетах скорости плазменного сгустка не учитывалось влияние электрического поля, которое возникает вследствие разделения зарядов при образовании эрозионной плазмы и оказывает влияние на движение плазмы [9]. Поэтому для более точной оценки удельного импульса тяги необходимо

определить уровень электризации мишени, что является целью дальнейших исследований.

Результаты измерений удельного импульса тяги приведены в таблице 2.

Таблица 2 Удельный импульс тяги двух экспериментальных образцов ЛПД.

	Рабочее тело на основе сплава (Ga+In)	Рабочее тело на основе высокомолекулярной жидкости
ЛПД на основе Nd:YAG-лазера	3160 с ±5%	4580 с ±5%
ЛПД на основе эрбиевого лазера	3200 с ±5%	4000 с ±5%

Заключение

В работе развит метод определения тяги микродвигателей космического назначения в единичном импульсе с использованием датчика импульсного давления, а также комбинированный времяпролетный метод определения удельного импульса с использованием оптических и электрических зондов.

Экспериментально определены значения тяги в единичном импульсе и удельного импульса экспериментальных образцов лазерно-плазменных двигателей, разработанных в Институте физики совместно с ФГУП ЦНИИМАШ, и показана перспективность использования ЛПД для коррекции орбит и пространственной ориентации микроспутников. Экспериментально продемонстрированы преимущества рабочего тела ЛПД на основе высокомолекулярной жидкости с наполнителем из ультрадисперсной углеродной сажи относительно жидкого индий-галлиевого сплава в достижении высоких значений тяги в единичном импульсе и удельного импульса тяги.

Литература

1. Antropov N.N. et al. Pulsed plasma thrusters for spacecraft attitude and orbit control system // Applied Physics Journal, 2002, № 1, P. 37.
2. Phipps, C. R. Diode Laser-driven Microthrusters: A new departure for micro-propulsion / C. R. Phipps, J. R. Luke // AIAA Journal. – 2002. – Vol.40, No. 2. – P. 310.
3. Phipps C.R., Luke J.R. Laser plasma thruster. Patent 6530212 USA / 2003.
4. Любченко Ф.Н., Феденев А.В., Чумаков А.Н. и др. / Лазерно-плазменные микродвигатели: проблемы и перспективы // VII Межд. симпозиум по радиационной плазмодинамике: Сб. тр.- М.: НИЦ "Инженер", 2006, С. 26.
5. А.Н. Чумаков и др. / Лазерно-плазменный двигатель. Патент на изобретение 2338918 C1RU / 20.11.2008.
6. Ф.Н. Любченко и др. / Новая концепция лазерно-плазменного двигателя // Космонавтика и ракетостроение. – 2009, №3 (56), С. 62.
7. Phipps, C. [et al.] / Laser – Ablation Propulsion // J. of Propulsion and Power. 2010, Vol. 26 (4), P. 609.
8. A.M. Petrenko, P.V. Chekan, A.N. Chumakov / The use of surface laser breakdown to calibrate the pulse pressure sensors// Plasma Physics and Plasma Technology VII International Conference, contributed papers, September 17 – 21, 2012, P. 712

9. Н. Ильичев и др. / Пространственное разделение и движение электрических зарядов, возникающих при воздействии на воду мощного лазерного ИК излучения // Квантовая электроника. – 43, №1 (2013), С 47-54.

Measuring of thrust characteristics of pulsed plasma microthrusters

P. V. Chekan

Institute of Physics NASB, 220072 Minsk, Belarus

E-mail: chekan@imaph.bas-net.by

New methods of measuring of thrust and specific impulse of laser plasma microthruster based on using of piezoelectric pulse pressure sensor, optic and electric probes were developed. This methods were used to carry out measurements of thrust and specific impulse on new laser plasma microthruster prototypes developed in Institute of physics in cooperation with TsNIIMash. Results of measurements show the perspective of application of this microthrusters for orbit correction and dimensional orientation on new microsatelites.

Keywords: measuring of thrust, measuring of specific impulse, laser plasma microthruster, piezoelectric pressure sensor, electric probe.

Особенности абляции материалов при воздействии инфракрасного и ультрафиолетового лазерного излучения наносекундной длительности

П. И. Веренич, Д. С. Филимоненко

Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

E-mail: verenich_pavel@mail.ru

Исследована абляция стали 45 при воздействии одиночных импульсов излучения Nd:YAG лазера с длинами волн 1064 и 355 нм и плотностью мощности от 10^8 до 10^{11} Вт/см². Эрозионные лунки на поверхности облученных мишеней исследованы методами оптической микроскопии с помощью сканирующего ближнеполевого оптического микроскопа и микроскопа комплекса Nanoflex. Установлены зависимости выноса массы и удельного выноса от плотности мощности и длины волны воздействующего лазерного излучения. Выявленные особенности выноса материала мишени на длинах волн 1064 и 355 нм связываются с различием поглощательной способности воздействующего лазерного излучения в мишени и формирующемся вблизи мишени плазменном образовании.

Ключевые слова: лазерная абляция, импульсное лазерное излучение, удельный вынос материала, расплав, форма лазерной лунки.

Введение

Прецизионная обработка металлов с высокой эффективностью обеспечивается при лазерном воздействии в режиме высокочастотной серии импульсов инфракрасного лазерного излучения наносекундной длительности [1-5]. Такой режим весьма эффективен для получения отверстий в стали [2]. Исследования образования и выброса расплава при поверхностной обработке металлов сериями лазерных импульсов наносекундной длительности выявили необходимость ограничения серии небольшим числом импульсов (до 20-50) для обеспечения минимального количества расплава и удаления материала преимущественно в парообразном состоянии [3]. Показано, что при использовании цуга лазерных импульсов ($\lambda = 1064$ нм), разделенных интервалом 15–20 мкс, эффективность прошивки отверстий в алюминиевой пластине при атмосферном давлении воздуха существенно возрастает, причем вклад второго и последующих импульсов более чем в шесть раз превышает вклад первого импульса серии [4] благодаря предотвращению экранировки мишени воздушной плазмой [1, 5].

Ослабления экранировки мишени плазмой можно, вероятно, добиться и при использовании лазерного излучения в синей или УФ области спектра вследствие выраженной зависимости коэффициента поглощения от длины волны излучения. Такой подход может быть более эффективен при обработке не только металлов, но и ряда полупроводниковых материалов, керамик и стекол, поглощение излучения которыми в синей и УФ области спектра на порядки больше, чем в инфракрасной области. Для установления эффективного режима обработки широкого круга материалов в настоящей работе ставилась задача выявить особенности лазерной абляции материалов при воздействии наносекундного лазерного излучения в ИК и УФ областях спектра.

Экспериментальная установка и методы исследований

Эксперименты выполнялись с использованием Nd:YAG лазеров типа Lotis 2732, работающих в режиме модулированной добротности. В качестве мишеней использовалась сталь 45. Лазерное излучение фокусировалось линзой с фокусным расстоянием $f = 62$ мм на поверхность облучаемых материалов в относительно однородное пятно диаметром 0,1 мм. Измерение энергии и регистрация формы импульсов воздействующего ЛИ осуществлялись с помощью измерителя энергии Ophir PE25BF-DIF и фотоприемников на основе фотодиодов ФД–21КП, сигналы с которых

подавались на запоминающие осциллографы С8–40. Плотность мощности ЛИ на поверхности мишени изменялась с помощью нейтральных светофильтров в диапазоне $10^{10} - 10^{11}$ Вт/см².

Топографию эрозионной лунки иногда визуализируют с использованием серии интерференционных полос [6]. В настоящей работе использовали сканирующий ближнеполевой зондовый микроскоп [7], с помощью которого получали топографию поверхности отдельных эрозионных лунок металлических мишеней, образовавшихся в результате воздействия лазерного излучения на длинах волн 1064 и 355нм. Типичная топография поверхности лазерно-облученной мишени представлена на рис. 1. С использованием программных кодов полученная топограмма позволяет построить профиль эрозионной лунки (рис. 2). Реальный профиль лунки можно аппроксимировать набором усеченных конусов. Поэтому в ряде случаев объем вынесенного материала мишени определялся с использованием такой аппроксимации по измеренным диаметрам эрозионных лунок на поверхности мишени, на полувысоте лунки и на ее дне исходя из фотографий, полученных оптическим микроскопом многофункционального комплекса Nanoflex (рис. 3).

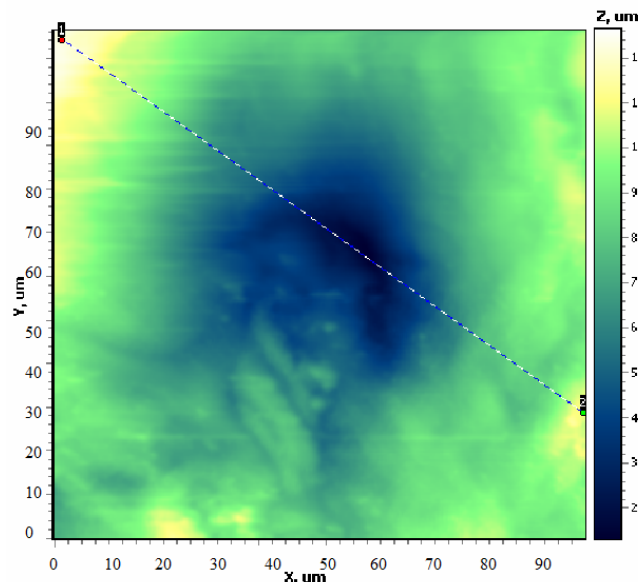


Рис. 1. Топография поверхности металлической лунки.

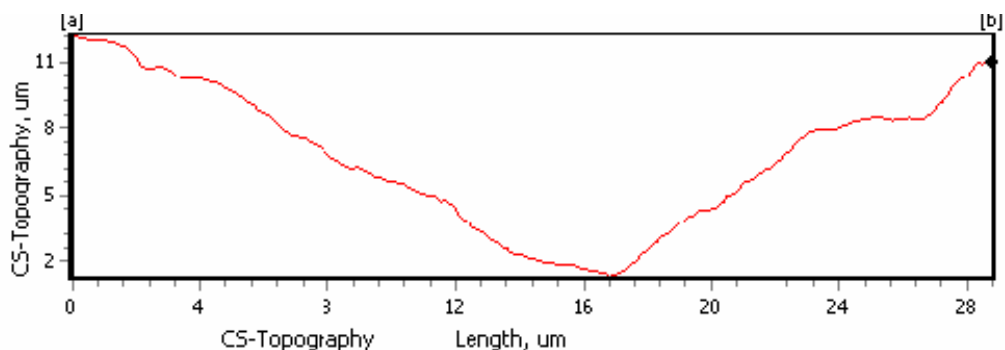


Рис. 2. Поперечное сечение лунки металлической мишени.

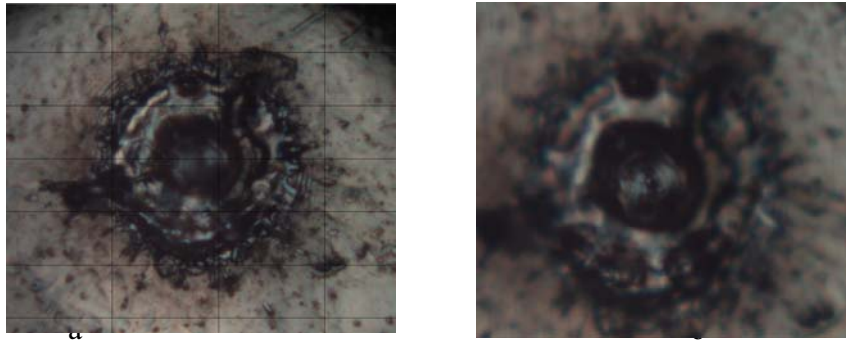


Рис. 3. Микрофотографии поверхности мишени (а) и дна мишени (б) после воздействия одиночного лазерного импульса Nd:YAG лазера на сталь 45.

Результаты и их обсуждение

В итоге выполненных экспериментов были определены объемы эрозионных лунок в образцах стали 45 в широком диапазоне условий лазерного облучения на длинах волн 1064 и 355 нм и установлены зависимости выноса материала от плотности мощности воздействующего лазерного излучения (рис. 4). Вынесенная масса материала мишени квазилинейно растет с увеличением плотности мощности лазерного излучения в диапазоне $10^{10} - 10^{11}$ Вт/см² (рис. 4а). Однако удельный вынос материала мишени (рис. 4б) характеризуются насыщением с ростом плотности мощности лазерного излучения на длине волны 1064 нм свыше 2×10^{10} Вт/см², что может быть следствием экранировки мишени плазмой. С переходом к лазерному воздействию излучения с длиной волны 355 нм удельный вынос материала существенно возрастает, а его насыщение выражено гораздо слабее и наблюдается лишь при плотности мощности лазерного излучения на порядок большей, чем на длине волны 1064 нм.

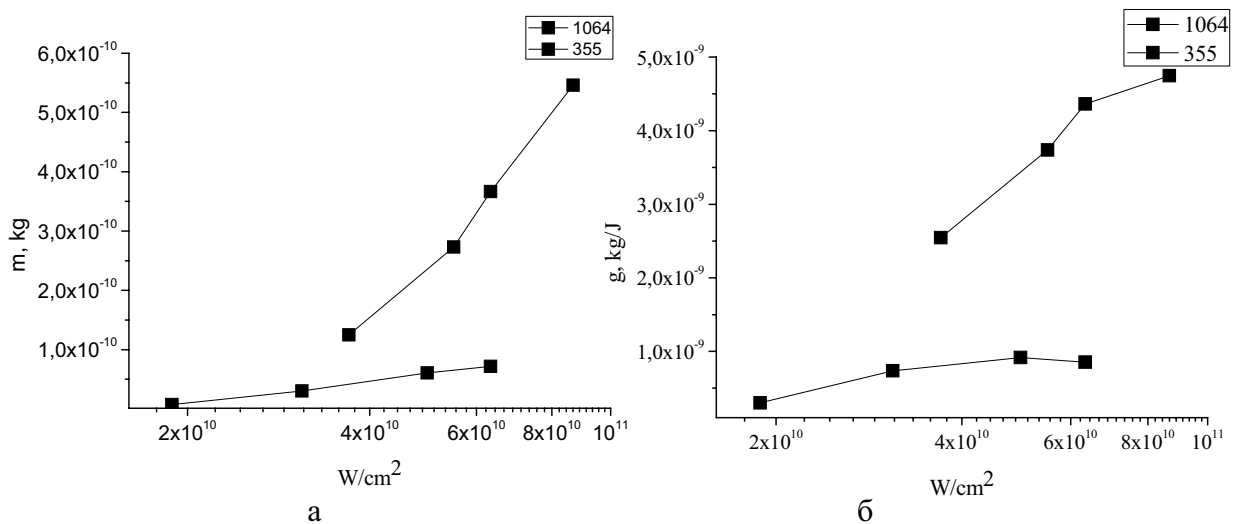


Рис. 4. Зависимость выноса массы (а) и удельной массы (б) от плотности мощности воздействующего лазерного излучения с длинами волн 1064 и 355 нм.

Заключение

В работе исследована абляция стали 45 в воздухе при воздействии одиночных импульсов излучения Nd:YAG лазера с длинами волн 1064 и 355 нм и плотностью мощности от 10^8 до 10^{11} Вт/см². Установлены зависимости выноса массы и удельного выноса от плотности мощности и длины волны воздействующего лазерного излучения. Выявлено существенное повышение эффективности выноса материала мишени с уменьшением длины волны воздействующего лазерного излучения от 1064 нм до 355 нм, что может быть обусловлено ростом поглощательной способности металлов в ультрафиолетовой области спектра. Обнаруженное ослабление насыщения удельного выноса материала мишени при облучении на длине волны 355 нм свидетельствует об уменьшении экранировки мишени приповерхностной плазмой в условиях такого воздействия.

Благодарности

Авторы благодарны А.Н. Чумакову за постановку задачи и обсуждение результатов, В.М. Ясинскому за помощь в обработке экспериментальных данных, Н.А. Босаку за помощь в проведении экспериментов.

Литература

1. Минько Л. Я. [и др.]. / Об эффективном режиме эрозионного приповерхностного плазмообразования в воздухе при импульсно-периодическом лазерном воздействии // Квант. электрон. -1990. - Т. 17, № 11. - С. 1480–1484.
2. Горный С. Г. [и др.]. / Особенности получения отверстий в металлических материалах модулированным лазерным излучением // Физ. и хим. обработки материалов. – 1998. - № 5.- С. 23–26.
3. Горный С. Г. [и др.]. / Специфика поверхностной обработки металла сериями лазерных импульсов наносекундной длительности // Квантовая электроника.- 2002. - Т. 32, №10. - С. 929–932.
4. Першин С. М. [и др.]. / Нелинейный рост эффективности взаимодействия второго импульса с мишенью при возбуждении плазмы цугом импульсов Nd:YAG-лазера // Квантовая электроника. - 2009. - Т. 39, №1. - С. 63–67.
5. Чумаков А. Н. [и др.]. / Плазмообразование при высокочастотном импульсно-периодическом лазерном воздействии на металлы в воздухе при пониженном и атмосферном давлении // ЖПС. - 2012. - Т. 79, №2. - С. 279–287.
6. Васильев С. В., Иванов А.Ю. Ляликов А.М. Оптическая визуализация топографии кратера, образующегося при действии лазерного импульса на твердый образец // Квантовая электроника. - 1993. - Т. 20, № 6 - С. 616–618.
7. Чикунов В. В., Ясинский В. М. / Разработка сканирующего ближнеполевого оптического микроскопа для биофизических исследований. // IX Международная конференция «Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии» 12-15 октября 2010, Минск. С. 266.

Features of ablation materials at the action of infrared and ultraviolet laser radiation with nanosecond duration

P. Viarenich, D. Filimonenko

*B. I. Stepanov Institute of Physics National Academy of Science of Belarus
E-mail: verenich_pavel@mail.ru*

Laser ablation of steel-45 was studied under exposure to single pulses of Nd:YAG laser with wavelengths of 1064 and 355 nm and power density from 10^8 to 10^{11} W/cm². Erosion pits on the surface of the irradiated targets have been investigated by optical microscopy using a scanning near-field optical microscope and a microscope system Nanoflex. The dependencies of the mass removal and specific mass removal on the power density and wavelength of incident laser radiation have been analyzed. The observed features of ablation under exposure to different radiation wavelengths of 1064 and 355nm are associated with the difference in the absorbance of the incident laser radiation by the target and emerging plasma formed near the target surface.

Keywords: laser ablation, laser pulse irradiation, mass removal, melt, form of laser pits.

**СЕКЦИЯ:
ЛАЗЕРЫ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ**

Оценка связывания фотосенсибилизатора мезо-тетра(гидроксифенил)хлорина с форменными элементами крови

И. В. Яковец^a, И. В. Янковский^{a-d}, В. П. Зорин^a, Л. Н. Болотина^{b-d}

^a Белорусский государственный университет, 220030 Минск, Беларусь

^b Университет Лотарингии, Центр Исследований и Автоматизации Нанси, Нанси, Франция;

^c Национальный центр научных исследований, Нанси, Франция;

^d Институт канцерологии Лотарингии, Вандовр Нанси, Франция

E-mail: viprorok@mail.ru

Проведена оценка связывания фотосенсибилизатора второго поколения мТГФХ с белками плазмы и форменными элементами крови. Показано, что процессы связывания ФС с белками плазмы и форменными элементами крови играют важную роль в механизмах транспорта пигмента в крови и должны учитываться при анализе фармакокинетического поведения мТГФХ *in vivo* при проведении ФДТ.

Ключевые слова: ФДТ, мТГФХ, сывороточные белки, форменные элементы крови.

Введение

Фотодинамическая терапия (ФДТ) является эффективным, малоинвазивным методом лечения онкологических и ряда других заболеваний, в основе которого лежит использование комбинированного действия видимого света и фотоактивируемых веществ – фотосенсибилизаторов (ФС). Поглощение фотосенсибилизатором фотонов вызывает генерацию активных форм кислорода, в первую очередь, высокоактивного синглетного кислорода. Взаимодействие синглетного кислорода с биологическими молекулами индуцирует повреждение патологических клеточных и тканевых структур. Результативность ФДТ существенно зависит от свойств используемого ФС и от способа его введения.

Одним из наиболее эффективных сенсбилизаторов для целей ФДТ является 5,10,15,20-тетра-(*мета*-гидроксифенил)хлорин (мТГФХ), применяемый для лечения рака шеи и опухолей мозга. По спектральным и фотофизическим характеристикам данный ФС сопоставим со многими другими ФС второго поколения, но заметно превосходит их по фармакокинетическим параметрам и фотодинамической активности. Особенности фармакокинетики мТГФХ, являются образование агрегатов, низкая диффузионная подвижность, высокая афинность к клеточным структурам. Низкая растворимость в водных растворах является важной проблемой при клиническом использовании данного ФС. Поэтому для введения мТГФХ используются различные системы, в том числе смесь растворителей, полимеров, униламелярные липидные везикулы (УЛВ), циклические олигосахариды и др.

В этой связи важным аспектом применения мТГФХ в ФДТ является разработка методов контроля распределения ФС в организме и крови, в том числе исследование влияния различных систем введения на фармакокинетические характеристики. Поскольку ФС вводится внутривенно и распределяется в организме с током крови, то представляет интерес изучение взаимодействия ФС с компонентами крови. Относительная интенсивность связывания с различными белками плазмы и клетками крови может существенно влиять на результативность ФДТ.

В данной работе методами проточной цитометрии исследовались процессы связывания мТГФХ с элементами цельной крови человека.

1. Материалы и методы

Исследовали процессы распределения фотосенсибилизатора 5,10,15,20-тетра(мета-гидроксифенил)хлорин (мТГФХ) (Biolitec Research GmbH, Германия) в плазме и крови здоровых доноров.

Спектры возбуждения и флуоресценции исследовались на спектрофлуориметре Solar SFL-1211A (Минск, РБ), оборудованном термостатируемой ячейкой с магнитной мешалкой.

При исследовании взаимодействия ФС с клетками использовался проточный цитометр FC 500 (Beckman Coulter, США), оснащенный аргоновым лазером с длиной волны излучения 488 нм (20 мВ). Для определения лейкоцитарной фракции клеток крови по флуоресценции использовались моноклональные антитела CD45, конъюгированные с FITC. Регистрировали распределение клеток по интенсивности флуоресценции в полосах испускания мТГФХ и FITC. Обработку полученных данных проводили с использованием статистического пакета СХР для FC 500. Типирование клеток проводили по параметрам прямого и бокового светорассеяния.

2. Взаимодействие мТГФХ с белками сыворотки и клетками крови

мТГФХ является неполярным ФС, для которого характерно образование агрегатов в водных растворах. Такие агрегаты являются устойчивыми образованиями, и могут длительное время циркулировать в крови. При взаимодействии с белками сыворотки, молекула ФС дезагрегирует и связывается с основными белками плазмы. Предполагается, что природа белка-«переносчика» влияет на процессы локализации сенсibilизатора в опухоли. Так перенос молекул ФС в комплексах с сывороточным альбумином приводит к повреждению при фотодинамическом воздействии васкулярной системы и стромы опухоли. А транспорт в составе липопротеинов способствует доставке сенсibilизатора в опухолевые клетки [1,2].

Согласно данным хроматографии, полученным в нашей лаборатории, свыше 90% мТГФХ в плазме связано с липопротеинами, при этом с липопротеинами высокой плотности связывается в 2 раза больше ФС, чем с липопротеинами низкой плотности [3].

Следует отметить, что около 50% объёма крови, составляют форменные (клеточные) элементы. До настоящего времени вопрос о роли клеток крови в фармакокинетике мТГФХ не обсуждался. В данной работе проведено количественное исследование процессов связывания мТГФХ с форменными элементами в крови. Для оценки эффективности связывания, кровь разделяли на фракции плазмы и форменных элементов. Во фракцию плазмы добавляли мТГФХ, и смешивали с фракцией форменных элементов крови. После инкубирования в течение различного времени при 37 °С, образец крови разделяли центрифугированием, и по убыли концентрации ФС по фракции плазмы оценивали относительное количество мТГФХ, связанного с форменными элементами крови. Согласно данным, представленным на Рис. 1, относительное количество мТГФХ, связанного с форменными элементами, увеличивается и достигает 20 процентов при 4-6 часовой инкубации. Процесс распределения между белками плазмы и клетками достаточно медленный, что, возможно, связано с низкой диффузионной подвижностью при перераспределении между белками плазмы и клеточными структурами.

Исследование относительной эффективности накопления мТГФХ различными типами элементов крови, проводилось с помощью методов проточной цитофлуориметрии (Рис. 2). Для этого, суммарная фракция клеток крови типировалась с использованием моноклональных антител CD45. CD45 преимущественно связывается с лейкоцитами, поэтому лейкоцитарную фракцию можно отделить от эритроцитов по относитель-

ной флуоресценции FITC, с которым конъюгированы антитела (Рис. 2б). Используя различия в характеристиках прямого и бокового рассеяния можно выделить субпопуляции моноцитов, лимфоцитов и гранулоцитов (Рис. 2в). С использованием техники компьютерного анализа были определены средние уровни интенсивности флуоресценции клеток для различных субпопуляций.

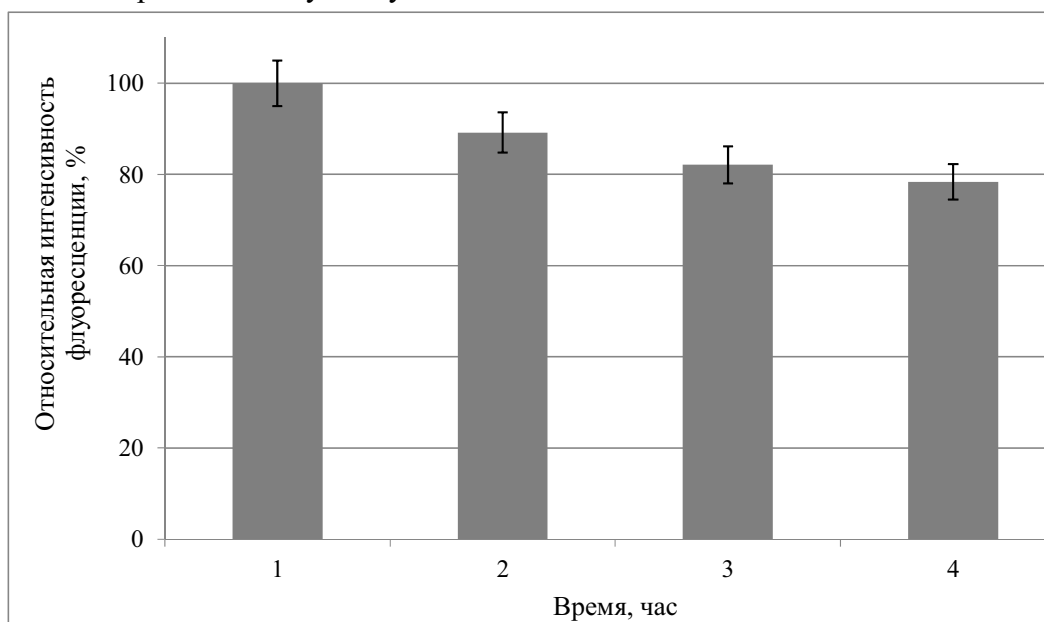


Рис. 1. Интенсивность флуоресценции мТГФХ во фракции плазмы после отделения фракции форменных элементов крови

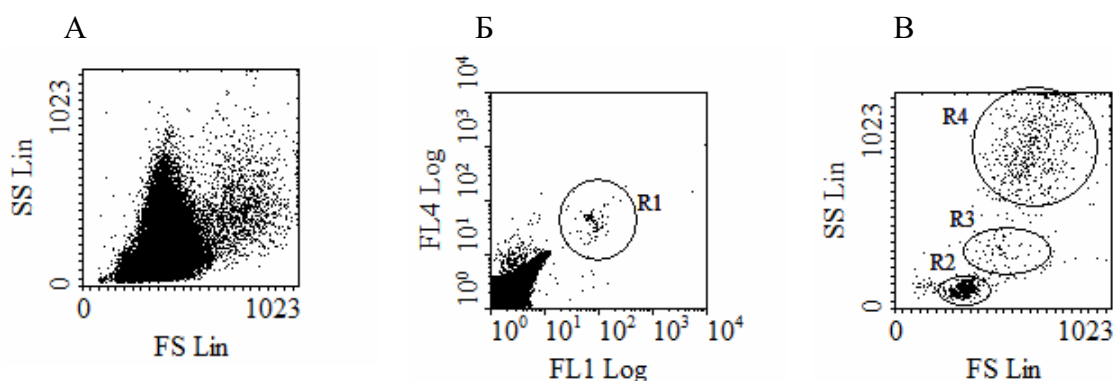


Рис. 2. Гистограммы распределения клеток цельной крови

А – По параметрам светорассеивания: SS – боковое светорассеивание, FS – прямое светорассеивание.

Б – Разделение популяции по флуоресценции FL1 – моноклональные антитела CD45, конъюгированные с FITC; FL4 – канал свечения мТГФХ. R1 – лейкоциты.

В - Гистограмма распределения лейкоцитов, выделенных по CD45: R2 – лимфоциты, R3 – моноциты, R4 – гранулоциты.

В табл. 1 представлены данные по относительной интенсивности флуоресценции мТГФХ в эритроцитах и суммарной фракции лейкоцитов.

Таблица 1. Интенсивность флуоресценции мТГФХ в клетках крови

Фракция клеток	1 час	2 часа	3 часа
Эритроциты	0,24	0,25	0,25
Лейкоциты	0,72	1,12	1,43

Следует отметить, что относительное количество клеток лейкоцитарной фракции обычно не превышает 0,1% от общего числа клеток в крови. Поэтому, хотя уровень окраски эритроцитов в десятки раз меньше в сравнении с лейкоцитами, большая часть ФС (более 90%) связано с эритроцитами. Высокий уровень накопления в лейкоцитах, обусловлен тем, что мТГФХ в основном локализуется в мембранных структурах клеток. Известно, что объём мембранных структур лейкоцитов в десятки раз больше, по сравнению с эритроцитами. В составе эритроцитов, мТГФХ связывается преимущественно в плазматической мембране, вследствие чего равновесный уровень окрашивания этих клеток, достигается в течение короткого времени. В отличие от эритроцитов, в лейкоцитах мТГФХ локализуется в основном во внутренних мембранных структурах (митохондриях, эндоплазматическом ретикулуме и др.), что значительно увеличивает, как относительное количество пигмента, так и время достижения равновесного окрашивания этих клеток.

Заключение

В результате проведенной работы, показано, что значительная часть мТГФХ (около 20%) при введении в кровь связывается с форменными (клеточными) элементами. Относительный уровень накопления мТГФХ лейкоцитов в десятки раз выше, чем в эритроцитах. Данные отличия обусловлены морфологическими особенностями данных типов клеток.

Процессы связывания ФС с белками сыворотки и форменными элементами крови играют важную роль в механизмах транспорта пигмента в крови и должны учитываться при анализе фармакокинетического поведения мТГФХ *in vivo* при проведении ФДТ.

Литература

1. T. Peters, All About Albumin, Academic Press, San Diego, 1995.
2. D. Kessel, P. Thompson, K. Saatio, K.D. Nantwi, Tumor localization and photosensitization by sulfonated derivatives of tetraphenylporphine, Photochem. Photobiol. 45 (1987) 787–790.
3. Reshetov V., Siupa A., Bezdetsnaya L., Zorin V. Interactions of mTHPC liposomal formulations with serum proteins // 14th Congress of the European Society for Photobiology, Geneva, Switzerland, 1-6 September 2011. – Book of abstracts. – 2011 – P.90-91.

Estimation of mTHPC binding to blood cells

I. Yakovets^a, I. Yankovsky^{a-d}, V. Zorin^a, L. Bolotine^{b-d}

^a*Laboratory of Biophysics and Biotechnology, Physics Faculty, Belarusian State University, Minsk, Belarus*

^b*Université de Lorraine, Centre de Recherche en Automatique de Nancy, Campus Sciences, Nancy, France;*

^c*Centre National de la Recherche Scientifique, Nancy, France;*

^d*Lorraine Cancer Institute, Vandoeuvre-lès-Nancy, France*

E-mail: viprorok@mail.ru

Estimation of 2-nd generation photosensitizer mTHPC binding by serum proteins and blood cells have been carried out. It was shown, that the processes of mTHPC binding by serum proteins and blood cells play an important role in mechanisms of transport of the photosensitizer in blood and should be taken into consideration during PDT pharmacokinetic studies.

Keywords: PDT, mTHPC, serum proteins, blood cells.

Магнитореологическая иммерсионная среда для ультразвукового тромболизиса

М. Д. Екельчик

*Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь
E-mail: yekelchuk@yahoo.com*

Сердечно-сосудистые заболевания являются основной причиной заболеваемости и смертности в мире. При ультразвуковом тромболизисе тромб эффективно разрушается ультразвуком высокой интенсивности и тромболитическими препаратами. Низкочастотный ультразвук высокой интенсивности вызывает изменения структурно-функционального состояния клеток крови и эндотелия сосудов. Целью данной работы является разработка метода уменьшения повреждения стенок сосудов при ультразвуковом тромболизисе. Модификация метода ультразвукового тромболизиса производится с использованием магнитореологических жидкостей в качестве иммерсионной среды.

Ключевые слова: ультразвуковой тромболизис, магнитные жидкости, кавитация, тромбы, сердечно-сосудистые заболевания.

Введение

Сердечнососудистые заболевания являются главной причиной заболеваемости и смертности в мире, ежегодно унося 17 млн. жизней. В структуре болезней системы кровообращения отмечается рост уровня заболеваемости ишемической болезнью сердца и цереброваскулярной патологией, которые в 91% случаев являются причинами смертельных исходов от болезней системы кровообращения среди всего населения.

Наиболее перспективным способом ультразвукового разрушения тромбов является ультразвуковой тромболизис, который предполагает введение ультразвукового волновода вместе с тромболитическими препаратами в сосуд с тромбом, после чего, благодаря суммарному воздействию высокоинтенсивного ультразвука и препаративного лизиса, тромб эффективно разрушается [1].

Низкочастотный высокоинтенсивный ультразвук вызывает изменения структурно-функционального состояния клеток крови и сосудистого эндотелия, выраженность которых зависит от параметров ультразвукового воздействия и формы головки используемого волновода [2]. Кроме прочего, повреждение стенок сосуда в области тромба обусловлено несфокусированностью кавитационной струи. Повреждение эндотелия сосудов при ультразвуковом тромболизисе – это одна из задач, стоящая перед широким внедрением метода в клиническую практику. Поэтому целью данной работы является разработка способа уменьшения повреждения стенок сосудов при ультразвуковом тромболизисе. Гипотеза заключается в том, что использование магнитореологической жидкости в качестве иммерсионной среды увеличивает эффективность ультразвукового тромболизиса. Следовательно, для разрушения тромба нужна меньшая энергия (или время воздействия), что уменьшает повреждение стенок сосудов.

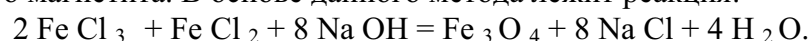
1. Синтез магнитореологической жидкости

Магнитореологическая жидкость (МЖ) представляет собой медленно оседimentирующую высокодисперсную коллоидную систему частиц магнитного материала в растворе-носителе. МЖ обладают уникальным сочетанием текучести и способности ощущимо взаимодействовать с магнитным полем. Их свойства определяются совокупностью характеристик входящих в неё компонентов (твёрдой

магнитной фазы, раствора-носителя и стабилизатора), варьируя которыми можно в довольно широких пределах изменять физико-химические параметры МЖ в зависимости от условий их применения.

Магнетит, используемый в качестве дисперсной фазы в МЖ, в отличие от многих других металлов и их соединений, для человеческого организма практически безвреден. Таким образом, если подобрать соответствующую жидкую основу, которая не будет отторгаться организмом, то можно получить магнитную жидкость, пригодную для разного рода медицинских процедур. В последние десятилетия ведутся достаточно широкие серии лабораторных исследований в этом направлении *in vitro* и *in vivo* [3].

Процесс получения магнитной жидкости состоит из двух основных стадий: получения магнитных частиц коллоидных размеров и стабилизации их в жидкой основе. Самый известный вариант метода химической конденсации был предложен В. С. Элмором еще в 1938 году [4]. Этот метод и использовался при приготовлении высокодисперсного магнетита. В основе данного метода лежит реакция:



Процесс осуществлялся при энергичном перемешивании и подогревании лабораторного сосуда, с последующим промыванием частиц для нормализации pH.

В данной работе созданы магнитореологические жидкости на основе физиологического раствора, реополиглокина (декстрана), раствора 15 % лимонной кислоты, олеиновой кислоты, вазелинового масла, керосина, раствора аскорбиновой кислоты, олеата натрия.

2.Опыты по гемонейтральности и бионейтральности

Первой стадией опытов были опыты на гемонейтральность (эритроцитарную) *in vitro*. Капля донорской крови помещалась на предметное стекло (в каплю физиологического раствора), после чего в нее помещалось небольшое количество исследуемой МЖ. Образец накрывался покровным стеклом и изучался под оптическим микроскопом с увеличением $\times 1500$. Изучалась морфология эритроцитов. Высокую эритроцитарную гемонейтральность показали следующие МЖ: МЖ на основе физиологического раствора, МЖ на основе реополиглокина (декстрана), МЖ на основе водного раствора 15% лимонной кислоты (на рис. 1-3 показаны сами МЖ при увеличении $\times 150$, на рис. 4-6 показаны МЖ с эритроцитами при увеличении $\times 1500$ соответственно).

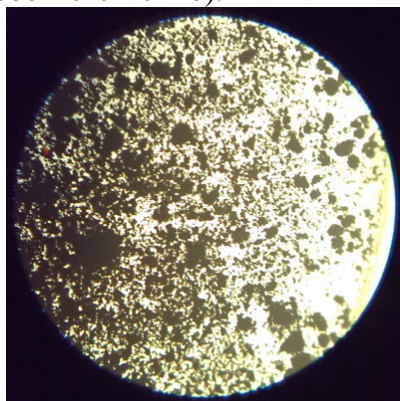


Рис. 1. МЖ на физ.р-ре

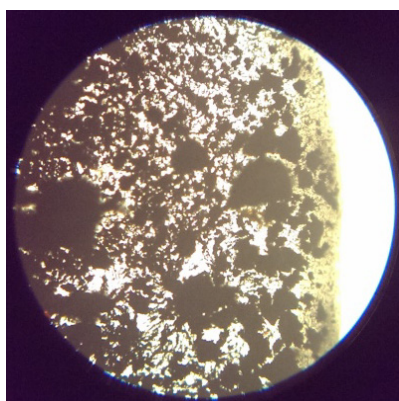


Рис. 2. МЖ на декстране

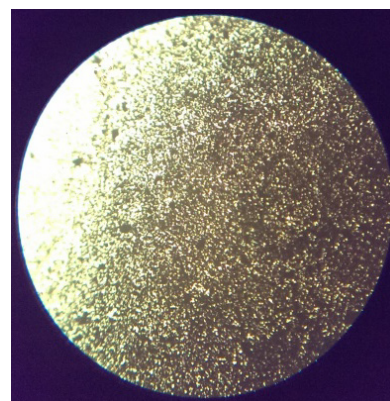


Рис. 3. МЖ на лим. кисл.

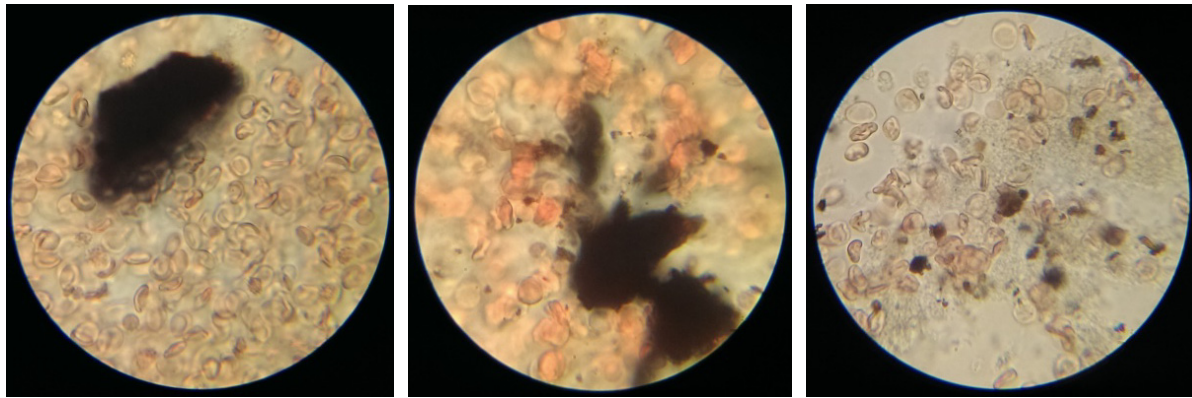


Рис. 4. МЖ на физ.р-ре с эр. Рис. 5. МЖ на декстране с эр. Рис. 6. МЖ на лим. кисл. с эр.

Второй стадией опытов по бионейтральности были опыты *in vivo* на лабораторных крысах. Эксперименты проведены на рандомбредных белых крысах обоего пола. Для эксперимента выбраны активные животные с гладким, блестящим шерстным покровом, нормальной окраской видимых слизистых оболочек, охотно поедавшие корм. В день начала эксперимента проведены дополнительное обследование и взвешивание животных. Проведено внутривенное введение трех вышеуказанных типов МЖ. Инъекции проводили наркотизированным животным, за 5-10 мин до введения исследуемого препарата животным вводили внутримышечно раствор фентанила 0,005% и дроперидола 0,01% в соотношении 2:1, 0,3мл на 100 г массы тела животного. Далее хвост животного разогревали в теплой воде и проводили инъекцию в хвостовую вену, каждому животному было введено по 0,5 мл МЖ.

Через сутки животные активно передвигались в клетке, охотно поедали корм. Смертности не отмечено. На 4 сутки после введения проводили эвтаназию животных путем 3-х кратной разовой передозировки 3% тиопентала натрия. Проводили забор крови и внутренних органов (сердце, печень, почки) животных, при осмотре во время вскрытия животных видимых повреждений не выявлено. Проведенный общий анализ крови и морфологическое исследование органов не выявили отклонений от нормы, все препараты имели высокие показатели бионейтральности.

3. Опыты по разрушению тромбов *in vitro*

Опыты по разрушению тромбов *in vitro* производились в моделях сосудов (гибкие пластиковые трубки) со сформированными из крови здоровых доноров (с применением тромбина) красными тромбами. Тромбы (3) помещались в трубки (4), к ним подводился ультразвуковой волновод (1) через иммерсионную жидкость (2). Опыты проводились в пробирке с физиологическим раствором (см. рис. 7-8).

Увеличение степени разрушения тромбов при использовании магнитореологических жидкостей (по отношению к контрольному образцу) составило: 1,9% для иммерсии на основе реополиглюкина, 3% для иммерсии на основе раствора лимонной кислоты, 17,4% для иммерсии на основе физиологического раствора.

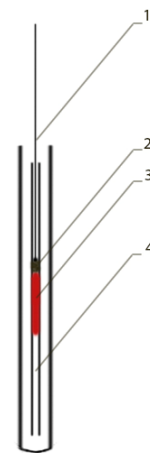


Рис. 7



Рис. 8

Заключение

Предложена модификация метода ультразвукового тромболизиса: использование магнитореологической жидкости (коллоидный раствор, содержащий высокодисперсные частицы (0,5 – 20 мкм) оксидов Fe (II, III) (магнетит), обладающий свойствами жидкости и реагирующий на магнитное поле) в качестве иммерсионной среды. Результаты калориметрических опытов показывают, что магнитореологическая жидкость имеет порог кавитации ниже, чем кровь, вследствие чего необходима меньшая энергия для возникновения кавитации, что уменьшает повреждения сосудистой стенки.

Разработаны 3 различные магнитореологические жидкости, отличающиеся составом и методикой изготовления (магнитореологическая жидкость на основе физиологического раствора, магнитореологическая жидкость на основе реополиглокина (декстрана), магнитореологическая жидкость на основе водного раствора 10% лимонной кислоты). Магнитореологические жидкости показали крайне высокие показатели бионейтральности и гемонейтральности: проведены опыты *in vitro* на эритроцитарную гемонейтральность, а также опыты *in vivo* на лабораторных крысах (внутривенное введение рабочего объема магнитореологической жидкости (0,5 мл); проведен общий анализ крови и морфологические исследования органов).

Увеличение степени разрушения тромбов при использовании магнитореологических жидкостей (по отношению к контрольному образцу) составило: 1,9% для иммерсии на основе реополиглокина, 3% для иммерсии на основе раствора лимонной кислоты, 17,4% для иммерсии на основе физиологического раствора.

Несущий раствор высокодисперсных частиц магнетита в магнитореологической жидкости является отличным переносчиком тромболитических препаратов. А благодаря схожести размеров образующихся кавитационных пузырьков и частиц магнетита, последним передается большая кинетическая и тепловая энергия, что увеличивает степень разрушения фибриновой сети тромба. Также, путем воздействия тороидального магнитного поля на магнитореологическую жидкость, существует возможность изменить форму иммерсионного мостика между тромбом и волноводом таким образом, что реализуется эффект полного внутреннего отражения, т.е. практически вся ультразвуковая энергия будет направлена в тромб, чем будет значительно уменьшено повреждение сосудистой стенки. При реализации вышеописанных методик в настоящем исследовании, предполагается оптимальное ультразвуковое разрушение тромба.

Литература

1. Адзериho, И.Э. Ультразвуковой тромболизис в лечении артериального тромбоза: Дисс. Доктора Мед. Наук: 14.00.06 / И.Э. Адзериho. – Минск, 2004. – 322 л.
2. Ефимова Н.Н. «Влияние ультразвука на эффективность тромборазрушения и состояние системы гемостаза при использовании волноводов различных конструкций (экспериментальное исследование)». Дисс. Канд. Мед. Наук: 14.00.06. / Н.Н. Ефимова. - Минск, 2009.- 115 с.
3. Brusentsov N. A., Komissarova L. Kh., Mironov A. F., Lubeshkin A. V., Nikolaeva T. G., Bayburtskiy F. S., Filinova E. Yu., Shumakov L. I., Brusentsova T. N., Baryshnikov A. Yu. // Fourth Int. Conf. on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, (2002) Tallahassee, Florida, U.S.A. 81-84.
4. Elmore W. C. // Phys. Rev., 1938, V. 54, P. 309.

Magnetorheological immersion medium for ultrasonic thrombolysis

M. D. Yekelchyk

Belarusian State University, Minsk, Belarus

E-mail: yekelchyk@yahoo.com

Cardiovascular diseases are the main reason of incidence and mortality in the world. At ultrasonic thrombolysis blood clot effectively collapses by high-intensity ultrasound and drug lysis. Low-frequency high-intensity ultrasound causes changes in the structural and functional state of the blood cells and the vascular endothelium. The aim of this work is to develop a method of reducing damage to the vessel walls with ultrasound thrombolysis. Modification of the method of ultrasound thrombolysis is made by using magnetorheological fluids as an immersion medium.

Keywords: ultrasound thrombolysis , magnetic fluids , cavitation, thrombus , cardiovascular disease.

Контрастность трещин зубной эмали в зависимости от освещения

С. В. Солоневич^a, А. Г. Смирнов^a, А. А. Рыжевич^a,
И. П. Коваленко^b, И. К. Луцкая^b, Т. А. Железнякова^c

^a *Институт физики НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь*

^b *БелМАПО, 220013 Минск, Беларусь*

^c *Белорусский государственный университет, 220030 Минск, Беларусь*

E-mail: a.ryzhevich@dragon.bas-net.by

Исследовано влияние спектрального состава освещения на контрастность трещин в твердых тканях человеческих зубов на фотографических изображениях и при визуальном осмотре. Произведен колористический анализ объектных участков цифровых фотографий ротовой полости нескольких пациентов, сделанных при оптимальных режимах фотографирования. Определен средний оптический контраст трещин зубной эмали для каждой из RGB-составляющих. Показано, что наибольший вклад в общую контрастность трещин эмали на живом зубе в цветовой модели RGB дает синий цвет. С помощью источников света 5 различных цветов (светодиодов со спектральными максимумами на длинах волн 457, 509, 589, 610, 628 нм) визуально исследована контрастность трещин эмали обесцвеченных зубов. Отмечено, что при осмотре невооруженным глазом непигментированные трещины наиболее заметны при освещении рассеянным зеленым излучением.

Ключевые слова: зубная эмаль, трещина, спектр, светодиод, длина волны.

Введение

Трещины зубов у людей встречаются очень часто и причины их возникновения могут быть самыми различными: чрезмерная механическая нагрузка, резкий перепад температур, химическое воздействие, заболевания пародонтальных тканей и др. Согласно [1], различают несколько видов трещин зубов: 1) трещину эмали, проходящую над эмалево-дентинной границей; 2) трещину, достигающую эмалево-дентинной границы; 3) трещину, проходящую через эмаль и дентин; 4) трещину, проходящую через все ткани (эмаль, дентин, пульпу и цемент) зуба. Как правило, трещины последних трех видов легко диагностируются невооруженным глазом даже при обычном освещении. В данной работе предметом исследования будут трещины зубов первого вида. Во многих случаях такие трещины слабо заметны при обычном освещении и не беспокоят людей, однако игнорировать их не следует. Даже неглубокие трещины зубной эмали запускают механизм разрушения зуба, который необходимо вовремя остановить. Особенно опасны поперечные и косые трещины. В связи с этим актуальным является вопрос визуализации трещин зубной эмали в процессе стоматологического осмотра. В [2] представлены различные оптические устройства, дающие возможность детализировать мелкие объекты в рабочем поле стоматолога посредством увеличения. Мы предположили, что использование специального освещения позволит сделать неглубокие трещины зубной эмали более заметными как при осмотре, так и при фотографировании, поэтому начали исследование зависимости оптического контраста трещин от параметров освещения.

1. Колористический анализ цифровой фотографии ротовой полости

Цифровой фотоаппарат, оборудованный кольцевой вспышкой и макрообъективом [2], позволяет зарегистрировать увеличенное изображение ротовой полости пациента и провести его последующий анализ. Мы провели колористический анализ изображения, приведенного на рис. 1, а, разложив зарегистрированные значения яркости в каждом пикселе на RGB-составляющие (от английских названий цветов Red, Green, Blue – красный, зеленый, синий, использующихся в стандартной аддитивной

модели цвета при формировании цветного изображения на черном фоне). На рис. 2 приведены RGB- составляющие изображения крайнего справа зуба с рис. 1.



Рис. 1. Фотография нижнего ряда зубов, полученная с помощью цифрового фотоаппарата с кольцевой вспышкой и макрообъективом.

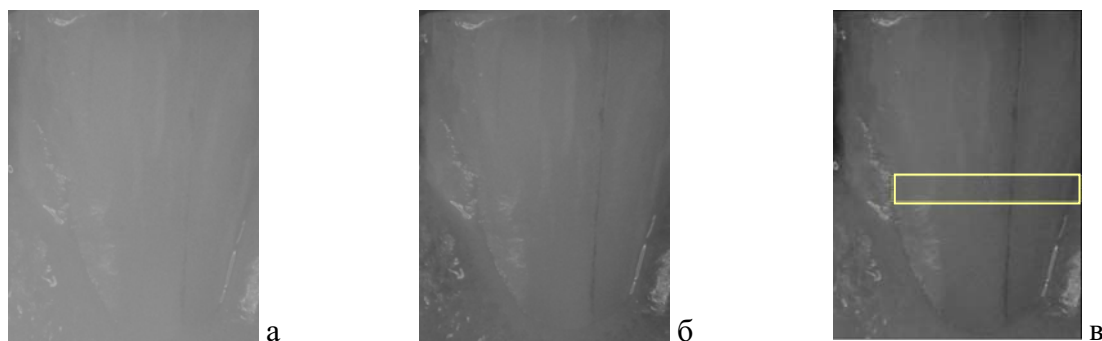


Рис. 2. RGB-составляющие изображения крайнего справа зуба с рис. 1:
а – красная, б – зеленая, в – синяя.

Для расчета оптической контрастности трещин мы использовали одинаковые прямоугольные участки трех выделенных компонент изображения крайнего справа зуба (расположение участка показано светлой рамкой на рис. 2, в). Наибольшая точность в определении контрастности достигается при перпендикулярном расположении нижней и верхней сторон участка относительно трещины, но, как показали наши расчеты, вполне допустимо отклонение в ориентации участка до 10 градусов от прямого угла. Можно также измерять локальный контраст трещины вдоль любой линии, пересекающей трещину под прямым углом. Подобным образом можно находить максимальную контрастность трещины.

Под оптической контрастностью (контрастом) объекта на изображении чаще всего понимается разница между яркостью фона и яркостью объекта, деленная на одну из этих яркостей. Для расчета контрастности трещины K мы использовали формулу: $K = (B_{\phi} - B_{\tau}) / B_{\phi}$, где B_{ϕ} – наибольшая яркость области эмали в непосредственной близости от трещины, B_{τ} – наименьшая яркость в области трещины. Расчет контрастности позволяет перейти от субъективной оценки к объективному измерению.

Распределение средней яркости RGB-компонент слева направо по участку поверхности зуба показано на рис. 3. Стрелкой указан провал в распределении, соответствующий местонахождению трещины.

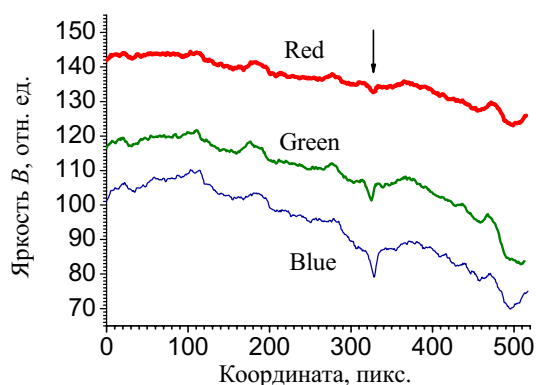


Рис. 3. Распределение средней яркости RGB-компонент в изображении участка поверхности зуба с пигментированной трещиной.

Рассчитанные средние значения контрастности трещины на выбранном участке для красной, зеленой и синей компонент изображения составляют соответственно: 0,029, 0,065 и 0,102. Максимальные значения контрастности для каждой из трех компонент незначительно превышают соответствующие средние значения. Таким образом, можно сделать вывод о том, что в формировании изображения трещины наибольший вклад дает синяя компонента. Так происходит, вероятнее всего, потому, что пигменты, содержащиеся в трещине, сильнее поглощают синий свет.

При обычном освещении пигментированные трещины благодаря своей окраске намного лучше заметны, чем непигментированные. Закономерно возникает вопрос: свет какого цвета позволит сделать наиболее заметными непигментированные трещины?

2. Определение оптической контрастности трещин эмали при освещении излучением от различных источников

Для определения оптического контраста непигментированной трещины зубной эмали в зависимости от цвета освещения мы использовали удаленный высушенный зуб с несколькими трещинами различной глубины. Зуб, горизонтально расположенный в фокальной плоскости микроскопа МБС-10, последовательно освещался различными источниками света под углами от 30 до 60 градусов к горизонтальной плоскости. Визуально выбиралось направление источника, при котором была наиболее хорошо заметна одна из неокрашенных трещин эмали, после чего зафиксированным на окуляре микроскопа фотоаппаратом Canon Digital IXUS 750 (7.1 мегапикселей) без вспышки при наилучшем установленном качестве снимка регистрировалось увеличенное цифровое изображение поверхности зуба с трещиной. Фокусировка и выбор выдержки производились автоматически. В качестве источников света мы вначале использовали несколько светодиодов, спектральные максимумы излучения которых соответствуют различным длинам волн и, соответственно, воспринимаемым человеческим зрением цветам: 457 нм (синий), 509 нм (зеленый), 589 нм (желтый), 610 нм (оранжевый), 628 нм (красный) (см. кривые 1-5 на рис. 4). Затем мы измерили контрастность трещины с несколькими широкополосными источниками (кривые 6-9 на рис. 4). На рис. 5 показаны фотографии участка зуба с трещиной под микроскопом при освещении излучением различных диодов и соответствующие распределения яркости вдоль линии, перпендикулярной трещине, в местах наибольшей контрастности трещины для каждого диода.

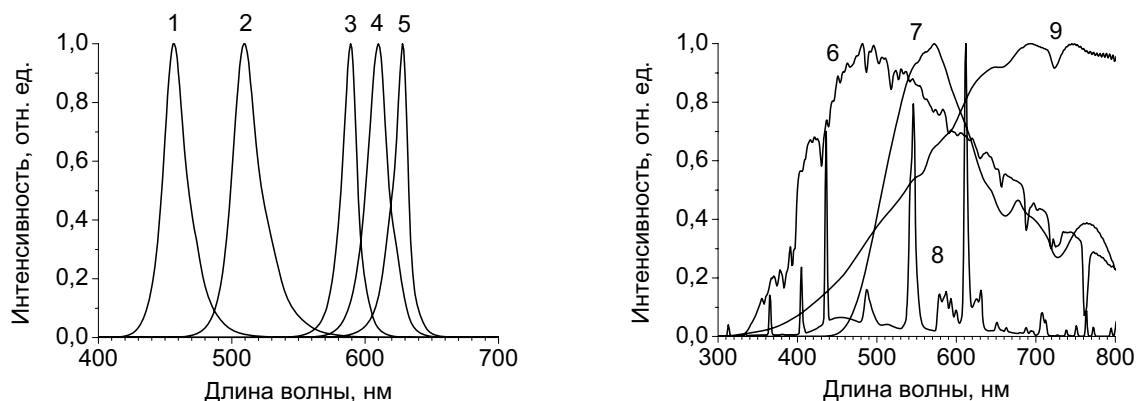


Рис. 4. Нормированные по максимуму на единицу спектры излучения светодиодов (1 – ARL-5613UBW-6cd (457 нм), 2 – ARL-3314PGW-7cd (509 нм), 3 – ARL-3514UYW-2cd (589 нм), 4 – ARL-5213UOC-15cd (610 нм), 5 - ARL-5613URW-1cd (628 нм)) и широкополосных источников света (6 – рассеянный дневной солнечный свет, прошедший через оконные стекла, 7 – галогенная лампа с зеленым фильтром, 8 – энергосберегающая люминесцентная лампа, дающая белый свет (4100 К), 9 – лампа накаливания 60 Вт производства LUXXX Vertriebsges. mbH с металлическим отражающим покрытием на колбе).

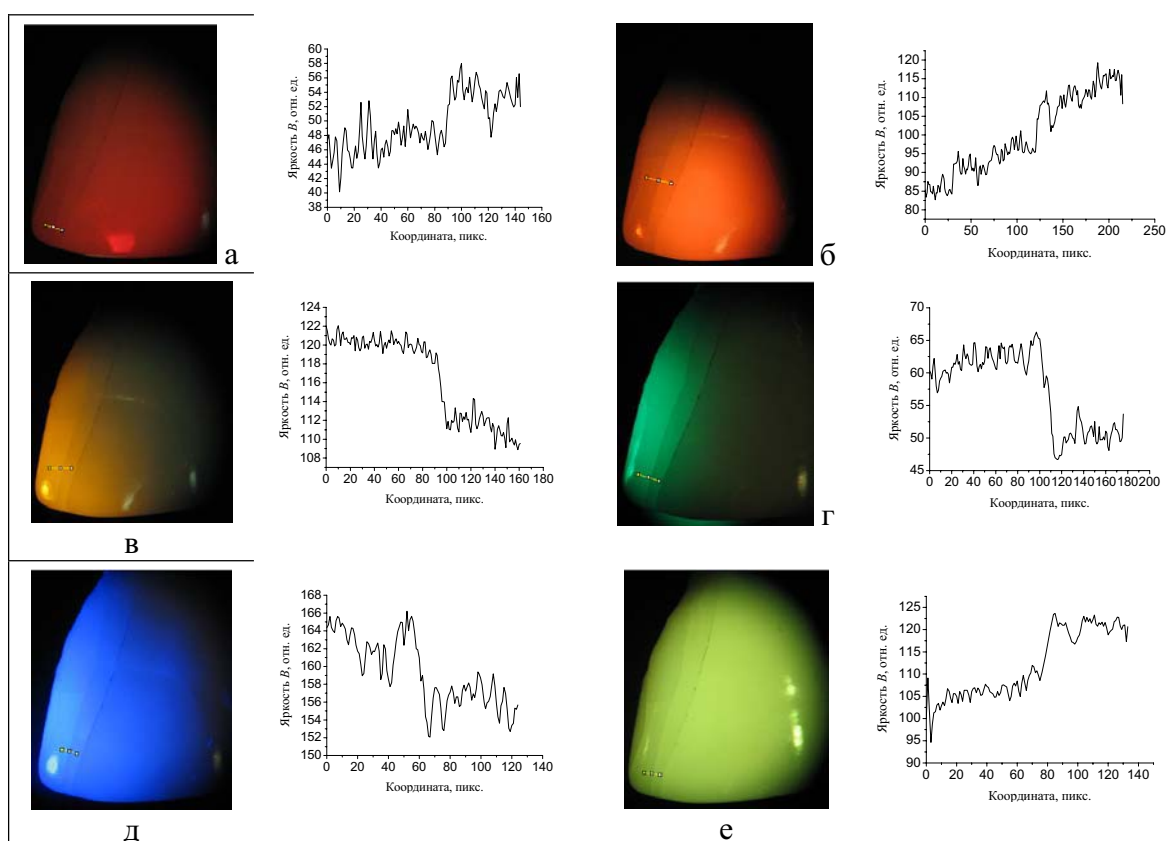


Рис. 5. Фотографии участка зуба при освещении диодами различных длин волн (а – 457, б – 509, в – 589, г – 610, д – 628 нм) и галогенной лампой (е) с соответствующими им распределениями яркости вдоль линии, перпендикулярной трещине.

Максимальная контрастность трещины составляет: для красного света – 0,18, для оранжевого – 0,14, для желтого – 0,067, для зеленого – 0,29, для синего – 0,079.

Таким образом, наилучшую контрастность трещины удалось зарегистрировать при освещении рассеянным зеленым излучением. Необходимо заметить, что ориентация источника света относительно поверхности зуба и трещины играет важную роль, поэтому нами запланированы специальные исследования в данном направлении.

В то же время, ни один из представленных на рис. 4 широкополосных источников, кроме галогенной лампы с зеленым фильтром, не позволяет получить контраст трещины, сравнимый с контрастом при освещении рассеянным зеленым излучением светодиода (рис. 5, е). Галогенная лампа дает неплохую максимальную контрастность (0,122), однако в процессе работы имеет слишком высокую температуру, не позволяющую держать ее в руках и работать с ней в непосредственной близости с лицом пациента.

Заключение

В процессе стоматологического осмотра на предмет дефектов твердых тканей зубов целесообразно использовать в качестве источников освещения светодиоды, излучающие рассеянное излучение в зеленой области спектра. Перемещать источник света вдоль ряда зубов следует одновременно с циклическим вращательным движением по конусной поверхности, таким образом постоянно и плавно изменяя угол освещения. Это позволит с большей эффективностью обнаруживать недавно образовавшиеся и неглубокие трещины зубной эмали.

Литература

1. Чупрынина Н.М., Воложин А.И, Гинали Н.В. Травма зубов. – М.: Медицина, 1993. – 160 с.
2. Использование оптических устройств в эстетической стоматологии: учебно-методическое пособие / И.К. Луцкая, О.А. Лопатин, Т.А. Запашник. Минск, 2012. – 29 с.

Optical contrast of enamel cracks depending on illumination

S. V. Solonevich ^a, A. G. Smirnov ^a, A. A. Ryzhevich ^a,
I. P. Kovalenko ^b, I. K. Lutsкая ^b, T. A. Zheleznyakova ^c,

^a *Institute of Physics of NAS of Belarus, 220072 Minsk, Belarus*

^b *Belarusian Medical Academy of Post-Graduate Education, 220013 Minsk, Belarus*

^c *Belarusian State University, 220030 Minsk, Belarus*

E-mail: a.ryzhevich@dragon.bas-net.by

We investigated the influence of the spectral distribution of light to optical contrast of cracks in solid tissues of human teeth in photographic images and under visual inspection. We carried out a coloristic analysis of an object areas of a digital photos of several patients oral which made under the optimal conditions for photographing. We determined the average optical contrast of enamel cracks for each of RGB- components. We have shown that a blue color in the RGB color model gives a greatest contribution to the overall contrast of the crack on alive tooth enamel. With the light sources of 5 different colors (light-emitting diodes with the spectral maxima at wavelengths of 457, 509, 589, 610, 628 nm), we visually examined contrast of discolored crack on tooth enamel. We found that unpigmented cracks are most visible when their are illuminated by diffused green radiation.

Keywords: enamel, crack, light-spectrum, light-emitting diode, wavelength.

Применение частично когерентного излучения для приповерхностного лазерофореза

С. В. Солоневич^a, Т. А. Железнякова^b, А. А. Рыжевич^a

^a *Институт физики НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь*

^b *Белорусский государственный университет, 220030 Минск, Беларусь*

E-mail: a.ryzhevich@dragon.bas-net.by

В рамках модели биоткани с неравновесным поглощением излучения микроструктурными элементами рассчитана в общем виде зависимость коэффициента температурного реагирования биоткани от степени когерентности воздействующего на нее ДГСП. Предложен критерий выбора лазерного источника по степени когерентности его излучения для проведения приповерхностного лазерофореза посредством ДГСП.

Ключевые слова: лазерофорез, динамическое градиентное световое поле, интерференция, степень когерентности.

Введение

Лазерофорез – сравнительно новый способ введения лекарственного препарата в биоткань под действием лазерного излучения [1-3]. В случаях, когда патологические процессы локализованы на внешних поверхностях организма – верхних слоях кожи и слизистой оболочке, целесообразно вводить лекарственный препарат только в пораженные области биоткани, т.е. на небольшую глубину. Для проведения приповерхностного лазерофореза в [4] нами впервые было предложено применять динамические градиентные световые поля (ДГСП), представляющие собой интерференционные световые поля различных конфигураций с изменяющимся во времени распределением интенсивности [3]. Динамическая интерференционная картина обеспечивает модуляцию интенсивности во времени в каждой точке поверхности облучаемой биоткани по определенному закону, что приводит к существенному повышению эффективности лазерофореза по количеству введенного препарата [4]. Лазерное излучение при распространении вглубь биоткани быстро теряет когерентность и деполяризуется, глубина модуляции интенсивности в ДГСП уменьшается, вследствие чего эффективность лазерофореза с глубиной быстро снижается. Глубина пространственной модуляции интенсивности ДГСП интерференционного типа на облучаемой поверхности в каждый момент времени определяется степенью когерентности излучения используемого лазерного источника. Поэтому в настоящей работе произведен расчет зависимости коэффициента температурного реагирования биоткани, сильно влияющего на эффективность лазерофореза, от степени когерентности воздействующего на нее ДГСП интерференционного типа.

1. Определение качества динамического градиентного светового поля

ДГСП в подавляющем большинстве случаев по своей природе являются интерференционными световыми полями. Градиентными их называют в силу того, что интерференционные минимумы и максимумы могут иметь малые размеры (порядка нескольких длин волн используемого излучения), из-за чего в них наблюдается сравнительно высокие градиенты интенсивности. ДГСП могут быть сформированы в виде суперпозиций двух и более световых пучков, однако на практике чаще всего используются двухлучевые ДГСП.

Для характеристики качества формируемого ДГСП можно использовать видность, которая рассчитывается по максимальному I_{\max} и минимальному I_{\min} значению интенсивности в этом поле в конкретный момент времени:

$$v = (I_{\max} - I_{\min}) / (I_{\max} + I_{\min}) = A_I / I_0. \quad (1)$$

где A_I – амплитуда колебаний интенсивности интерференционной картины; I_0 – интенсивность исходного излучения. В случае, когда мощность двух интерферирующих пучков одинакова, видность интерференционной картины равна доле когерентного света, присутствующего в интерферирующих световых пучках, т. е. степени когерентности излучения.

2. Влияние степени когерентности излучения на процесс лазерофореза

Для описания взаимодействия биоткани с лазерным излучением в процессе лазерофореза мы будем использовать модель биоткани с неравновесным поглощением излучения микроструктурными элементами, описанную в [4]. При воздействии на биоткань излучения с постоянной интенсивностью происходит один цикл нагрев-остывание, т. е. подвижный элемент билипидной оболочки поглощающего излучение структурного элемента биоткани начинает выдвигаться после начала облучения и начинает возвращаться в исходное положение после прекращения облучения. Поскольку лазерофорез представляет собой проникновение молекул препарата внутрь ткани, то чем большее количество подвижных элементов выдвинется на как можно большее расстояние в результате воздействия лазерного излучения и чем больше таких изменений конфигурации мембраны будет происходить в единицу времени, тем больше будет проницаемость мембраны и соответственно выше эффективность лазерофореза.

Изменение объёма структурного элемента в зависимости от изменения температуры равно $\Delta V(t) = \beta_T V_0 \Delta T(t)$, где β_T – термический коэффициент объемного расширения вещества; V_0 – первоначальный объем некоторой замкнутой области; $\Delta T(t)$ – изменение температуры. Для определения функции $\Delta V(t)$ нужно получить явный вид зависимости $\Delta T(t)$. При облучении рассматриваемого участка в течение времени t излучением с длиной волны λ и интенсивностью $I(t)$ при наличии оттока тепла из нагретой области структурного элемента величина отклонения температуры ΔT от первоначального значения в момент времени t определяется из уравнения:

$$\Delta T(t)'_t = bI(t) - \Delta T(t) / \tau, \quad (2)$$

где $\tau = L^2 / \chi$ – характерное время температурной релаксации структурного элемента; L – линейный размер структурного элемента; $\chi = \kappa / (\rho c)$ – коэффициент температуропроводности биоткани; κ – коэффициент теплопроводности биоткани; $b = \Delta \alpha(\lambda) / (\rho c)$; $\Delta \alpha(\lambda) = \alpha_1(\lambda) - \alpha_2(\lambda)$; $\alpha_1(\lambda)$ и $\alpha_2(\lambda)$ – коэффициенты поглощения среды на длине волны λ для областей 1 (структурного элемента) и 2 (жидкости, окружающей структурный элемент) соответственно; ρ , c – плотность и удельная теплоемкость среды в структурном элементе (характерное время температурной релаксации биологической клетки составляет $\tau = (0,7-0,8)$ мс).

Для случая, когда интенсивность излучения постоянна $I_1(t) = I_{10}$ и в начальный момент времени ($t = 0$) $\Delta T_1(0) = 0$, получаем решение уравнения (2) в виде:

$$\Delta T_1(t) = bI_{10}\tau [1 - \exp(-t/\tau)]. \quad (3)$$

После прекращения облучения происходит постепенное охлаждение структурного элемента. Из (3) для случая облучения биоткани непрерывным лазерным

излучением с постоянной интенсивностью для достаточно большого времени облучения ($t \rightarrow \infty$) получаем предельно возможное изменение температуры:

$$\Delta T_1^{\text{lim}} = bI_{10}\tau. \quad (4)$$

При воздействии лазерного излучения с модулированной во времени интенсивностью в мембранах происходит периодическое смещение кластеров липидов и возвращение их в положение, близкое к первоначальному. Модуляция интенсивности излучения дополнительно и в значительной мере увеличивает эффективность лазерофореза за счет многократных циклических процессов увеличения-уменьшения объема структурных элементов биоткани [4].

Для случая, когда интенсивность излучения изменяется по закону $I_2(t) = I_{20}\sin^2(\omega t)$, где I_{20} – максимальное значение интенсивности; ω – циклическая частота, изменение температуры рассчитывается так:

$$\Delta T_2(t) = bI_{20}\tau \frac{-4\omega^2\tau^2 e^{-\frac{t}{\tau}} + 4\omega^2\tau^2 + 1 - \cos(2\omega t) - 2\omega\tau \sin(2\omega t)}{8\omega^2\tau^2 + 2}. \quad (5)$$

В этом случае предельно возможное изменение температуры составляет

$$\Delta T_2^{\text{lim}} = bI_{20}\tau. \quad (6)$$

Если степень когерентности ν излучения отлична от 1, то интенсивность излучения в определенном месте интерференционной картины можно представить как сумму постоянной I_{10} и переменной $I_2(t)$ составляющих:

$$I(t) = I_{10} + I_{20}\sin^2(\omega t). \quad (7)$$

С учетом (1) получаем, что

$$I_{10} = I_{\text{min}} = I_0(1-\nu) \text{ и } I_{20} = 2A_I = 2\nu I_0. \quad (8)$$

После подстановки (8) в (7) получаем:

$$I(t) = I_0(1-\nu) + 2\nu I_0\sin^2(\omega t). \quad (9)$$

Полное изменение температуры $\Delta T(t)$ структурного элемента в таком случае также можно представить в виде суммы:

$$\Delta T(t) = \Delta T_1(t) + \Delta T_2(t). \quad (10)$$

Из (10) с учетом (3), (5) и (8) получим величину температурного реагирования биоткани

$$\Delta T(t) = (1-\nu)f_1(t) + 2\nu f_2(t), \quad (11)$$

где $f_1(t) = I_0 b \tau [1 - \exp(-t/\tau)]$; $f_2(t) = I_0 b \tau \frac{-4\omega^2\tau^2 e^{-\frac{t}{\tau}} + 4\omega^2\tau^2 + 1 - \cos(2\omega t) - 2\omega\tau \sin(2\omega t)}{8\omega^2\tau^2 + 2}$.

Одной из характеристик состояния структурного элемента, характеризующей эффективность лазерофореза, является отношение величины изменения его температуры ΔT в данный момент времени к предельно возможному изменению температуры структурного элемента ΔT^{lim} . Из (11) с учётом (4), (6) и (8) получаем, что предельно возможное изменение температуры структурного элемента биоткани составляет:

$$\Delta T^{\text{lim}} = \Delta T_1^{\text{lim}} + \Delta T_2^{\text{lim}} = (1+\nu)I_0 b \tau. \quad (12)$$

Для теоретической оценки эффективности воздействия модулированного излучения при произвольном значении ν может применяться так называемый коэффициент температурного реагирования биоткани, равный отношению разности максимального ΔT_{\max} и минимального ΔT_{\min} изменения температуры $D_{\Delta T}$ к предельно возможному изменению температуры ΔT^{lim} :

$$\frac{D_{\Delta T}}{\Delta T^{\text{lim}}} = \frac{\Delta T_{\max} - \Delta T_{\min}}{\Delta T^{\text{lim}}}. \quad (13)$$

В случае ДГСП величина $D_{\Delta T}$ полностью определяется синусоидальной составляющей колебаний температуры структурного элемента. Вообще говоря, для импульсов излучения произвольной формы величина $D_{\Delta T}$ обычно определяется численными методами, однако для синусоидальных импульсов она может быть рассчитана аналитически при допущении, что колебания температуры уже установились ($t \gg \tau$). В таком случае, функция (5) имеет экстремумы в моменты времени $t_e = \frac{\beta + \pi n}{2\omega}$, где $n = 0, 1, 2, 3, \dots$; $\text{tg } \beta = 2\omega\tau$. В момент времени $t_{e1} = \beta/(2\omega)$

величина $\Delta T(t)$ достигает минимального значения $\Delta T_{\min} = \Delta T(t_{e1})$, а при $t_{e2} = (\beta + \pi)/(2\omega)$ – максимального $\Delta T_{\max} = \Delta T(t_{e2})$. После подстановки ΔT_{\min} и ΔT_{\max} в (13), учитывая, что

$$\cos \beta = \frac{1}{\sqrt{1 + 4\omega^2\tau^2}} \text{ и } \sin \beta = \frac{2\omega\tau}{\sqrt{1 + 4\omega^2\tau^2}}, \text{ получаем:}$$

$$D_{\Delta T} = \frac{bI_{20}\tau}{4\omega^2\tau^2 + 1} (\cos \beta + 2\omega\tau \sin \beta) = \frac{bI_{20}\tau}{\sqrt{1 + 4\omega^2\tau^2}}. \quad (14)$$

Так как $\sin^2(\omega\tau) \sim \cos(2\omega\tau)$, то циклическая частота изменения интенсивности в интерференционной картине составляет $2\omega = 2\pi/t_{\text{пер}}$, т.е. $\omega = \pi/t_{\text{пер}}$, где $t_{\text{пер}}$ – период пульсации излучения. С учетом этого и при использовании (12) получим окончательно:

$$\frac{D_{\Delta T}}{\Delta T^{\text{lim}}} = a \frac{2\nu}{1 + \nu}. \quad (15)$$

где $a = \frac{(t_{\text{пер}}/\tau)}{\sqrt{(t_{\text{пер}}/\tau)^2 + 4\pi^2}}$ – константа, которая определяется периодом пульсации

излучения и физическими свойствами структурного элемента облучаемой биоткани.

Разделив левую и правую части (15) на параметр a , получим приведенный коэффициент температурного реагирования биоткани, который зависит только от свойств используемого излучения:

$$\frac{D_{\Delta T}}{a\Delta T^{\text{lim}}} = \frac{2\nu}{1 + \nu}. \quad (16)$$

Зависимость (16) можно использовать для введения критерия применимости лазерного источника для проведения приповерхностного лазерофореза с использованием его излучения. В [4] было показано, что эффективность лазерофореза модулированным во времени по интенсивности излучением (при 100 %-ной модуляции) примерно равна эффективности лазерофореза постоянным излучением, мощность которого в 2 раза больше средней мощности модулированного излучения. Поэтому для приповерхностного лазерофореза следует использовать такие лазерные источники, для которых средняя мощность модулированной по интенсивности компоненты излучения будет составлять не менее половины постоянной по интенсивности компоненты излучения. Данное требование выполняется в том случае,

если приведенный коэффициент температурного реагирования биоткани равен 0,5. Чтобы обеспечить максимальную эффективность процесса лазерофореза посредством ДГСП, интерференционные полосы должны смещаться по облучаемой поверхности на 1 межполосное расстояние за время от 4 до 20 τ [4].

Заключение

Применяя ДГСП интерференционного типа для лазерофореза, можно существенно ослабить нежелательное поступление лекарственного препарата в глубинные слои биоткани и общий кровоток, поскольку при распространении в сильно рассеивающих биотканях интерферирующие световые пучки теряют когерентность и деполаризуются, из-за чего видность интерференционной картины быстро падает. Показано, что результат воздействия ДГСП на биоткань может быть описан как сумма эффектов от когерентной и некогерентной компонент лазерного излучения, формирующего ДГСП. Чем выше степень когерентности лазерного излучения, тем выше эффективность лазерофореза с помощью ДГСП на поверхности биоткани. Предложен критерий выбора лазерного источника для проведения приповерхностного лазерофореза по степени когерентности лазерного излучения, которая должна составлять величину, не меньшую, чем 1/3.

Литература

1. Красногорская В.Н. / Лечение атеросклеротических макулодистрофий методом прямого лазерофореза: автореф. дис. ... канд. мед. наук: 14.00.08; Амурская государственная медицинская академия. – Красноярск, 1996. – 22 с.
2. Москвин С.В., Миненков А.А. / Механизм переноса лекарственных веществ через кожу методом лазерофореза // Клиническая дерматология и венерология. – 2010. – Т. 79, № 5. – С. 79–84.
3. Рыжевич, А.А. Введение препаратов в организм под действием лазерного излучения. Экспериментальная база, закономерности, область применения и перспективы развития лазерофореза / А.А. Рыжевич, Т.А. Железнякова, С.В. Солоневич. – Саарбрюккен: Lambert Academic Publishing, 2011. – 216 с.
4. Железнякова Т. А., Кугейко М. М., Солоневич С. В., Рыжевич А. А. / Метод лазерофореза посредством излучения с периодически изменяющейся во времени интенсивностью // Вестн. БГУ. Сер. 1. – 2009. – № 3. – С. 24–30.

Application of partially coherent radiation for near-surface laser phoresis

S. V. Solonevich^a, T. A. Zheleznyakova^b, A. A. Ryzhevich^a

^a *Institute of Physics of NAS of Belarus, 220072 Minsk, Belarus*

^b *Belarusian State University, 220030 Minsk, Belarus*

E-mail: a.ryzhevich@dragon.bas-net.by

In the framework of a model of biological tissues with nonequilibrium radiation absorption by its microstructures we calculated the general form of the temperature response dependence on the coherence ratio of the affecting DGLF. We proposed a criterion for choice of a laser source on the coherence ratio of its radiation for near-surface laser phoresis with DGLF.

Keywords: laser phoresis, dynamic gradient light field, interference, coherence ratio.

**СЕКЦИЯ:
ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ**

Образование линейных полиенов при термической дегидратации поливинилового спирта, содержащего наночастицы твердого кислотного катализатора

А. Б. Малый, Н. И. Сушко, О. Н. Третинников

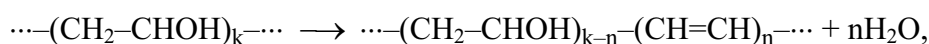
*Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь
E-mail: maly1991@mail.ru*

Впервые показано, что фосфорно-вольфрамовая кислота, введенная в виде твердых наночастиц в поливиниловый спирт, является высоко активным катализатором термической дегидратации этого полимера, приводящей к образованию линейных полиенов – структур, дающих высокоинтенсивное поглощение в видимой области спектра.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, термическая деструкция, полиены, электронные спектры поглощения.

Введение

Начальной стадией термической деструкция поливинилового спирта (ПВС) является его дегидратация – процесс отщепления от полимера гидроксильных групп и атомов водорода, в результате которого выделяется вода и образуется блок-сополимер поливинилового спирта и поливинилена:



где $-(\text{CH}_2-\text{CHOH})_{k-n}-$ и $-(\text{CH}=\text{CH})_n-$, соответственно, поливинилспиртовые и поливиниленовые звенья. В литературе, вместо термина «поливинилены», чаще используют термины «линейные полиены» или просто «полиены», принятые для обозначения структур с поли- π -сопряженными связями в химии низкомолекулярных соединений. Линейные полиены отличаются высокоинтенсивными полосами электронного поглощения, которые при числе сопряженных связей 8 и более ($n \geq 8$) лежат в видимой области спектра. Способность ПВС образовывать полиены (окрашиваться) при термическом воздействии позволяет создавать на его основе термо- и фоточувствительные материалы для записи и хранения информации, поляризационные пленки.

Добавление в состав ПВС соляной кислоты (HCl) или хлоридов некоторых металлов (Al, Fe, Bi), термически разлагающихся в матрице полимера с образованием HCl, понижает на 40–60°C температуру активации и увеличивает скорость образования полиенов [1,2]. Это обусловлено тем, что соляная кислота является сильным катализатором термической дегидратации ПВС. Однако соляная кислота – летучее, высоко агрессивное вещество. При температурах кислотно-катализируемой дегидратации ПВС ($\geq 100^\circ\text{C}$) она может испаряться из полимерной матрицы. Это, во-первых, не позволяет в полной мере реализовать ее каталитические возможности и, во-вторых, накладывает ограничения на практическое использование процесса дегидратации.

Целью данной работы являлось изучение возможности использования твердых, нелетучих, термостойких кислот для катализа термической дегидратации ПВС. В качестве такой кислоты была выбрана фосфорно-вольфрамовая кислота (ФВК). ФВК принадлежит к гетерополикислотам – соединениям, известным как экологически чистые и безопасные твердые кислотные катализаторы.

1. Экспериментальная часть

Использовали ПВС марки Mowiol 28-99 (Aldrich) со степенью гидролиза $\geq 99.0\%$ и средней молекулярной массой 145 000 и ФВК марки ЧДА. В 4 %-ный водный раствор ПВС при перемешивании на магнитной мешалке добавляли 5 %-ный водный раствор ФВК в количестве, необходимом для получения мольного соотношения мономерных звеньев ПВС ($\text{CH}_2\text{-CHON}$) и молекул ФВК равного 170:1. Аналогично готовили совместный водный раствор ПВС и соляной кислоты с мольным соотношением ($\text{CH}_2\text{-CHON}$): HCl = 10:1. Пленки ПВС с добавками ФВК и HCl получали поливом приготовленных растворов на дно пластиковых чашек Петри (Cell Culture Dish, Corning) с последующей сушкой при комнатной температуре в течение 24 ч. Количество выливаемого раствора выбиралось из расчета получения пленок толщиной 15 ± 5 мкм. Сформировавшиеся пленки были оптически прозрачными и однородными, легко отделялись от подложки. Все измерения и эксперименты проводились на свободных (отделенных от подложки) пленках. Толщину пленок определяли по расстоянию между интерференционными полосами в спектрах электронного поглощения в области 700–1000 нм, полагая показатель преломления пленок равным 1.50. Термообработку пленок проводили в низкотемпературной лабораторной электропечи SNOL 58/350, при этом обе поверхности пленок находились в контакте с воздухом. В отдельных, оговоренных в тексте случаях, пленки ПВС- HCl зажимали между пластинами из тефлона для уменьшения испарения кислоты из пленок. Спектры электронного поглощения регистрировали на спектрофотометре UV-Vis-NIR Cary 500.

2. Результаты и обсуждения

На рис. 1 показаны спектры электронного поглощения пленки ПВС-ФВК до и после термообработки на воздухе при 120°C в течение 5-60 мин. Исходная пленка ПВС-ФВК не поглощает и практически не рассеивает излучение в видимой области спектра, имеет такую же высокую оптическую прозрачность, что и пленка чистого ПВС (спектр не показан). Это косвенно свидетельствует, что ФВК содержится в полимерной матрице в виде частиц размером менее 100 нм. С помощью просвечивающей электронной микроскопии установлено, что частицы ФВК имеют сферическую форму и их размер составляет 40-50 нм. Термообработка пленки приводит к появлению широкой полосы поглощения, которая имеет тонкую структуру, указывающую на наличие элементарных полос с максимумами при 392, 418, 443, 468 и 489 см^{-1} . Эти полосы обусловлены поглощением линейных полиенов с числом сопряженных связей $n = 7, 8, 9, 10$ и 11 , соответственно. Точное положение максимумов двух последних полос определено методом численного дифференцирования. Все полосы равномерно увеличиваются по интенсивности с ростом длительности термообработки (t), что свидетельствует об увеличении их коэффициентов поглощения (α), вызванном ростом концентрации полиеновых структур. В качестве примера на рис. 2 показана зависимость $\alpha(t)$ на длине волны 443 нм (α_{443}). Видно, что коэффициент поглощения линейно увеличивается с ростом времени отжига, приближаясь к значению 10^3 см^{-1} при $t = 60$ мин.

На рис. 3 показаны спектры электронного поглощения исходной пленки ПВС- HCl и пленок ПВС- HCl , отожженных при 120°C . В одном случае пленка отжигалась, находясь в контакте с воздушной средой (аналогично пленкам ПВС-ФВК), а в другом – была зажата между пластинами из тефлона. Исходная пленка ПВС- HCl , аналогично пленке ПВС-ФВК, имеет высокую оптическую прозрачность в видимой области

спектра. Видно, что отжиг первым способом приводит к появлению лишь очень слабого поглощения в видимой области спектра (кривые 2,3).

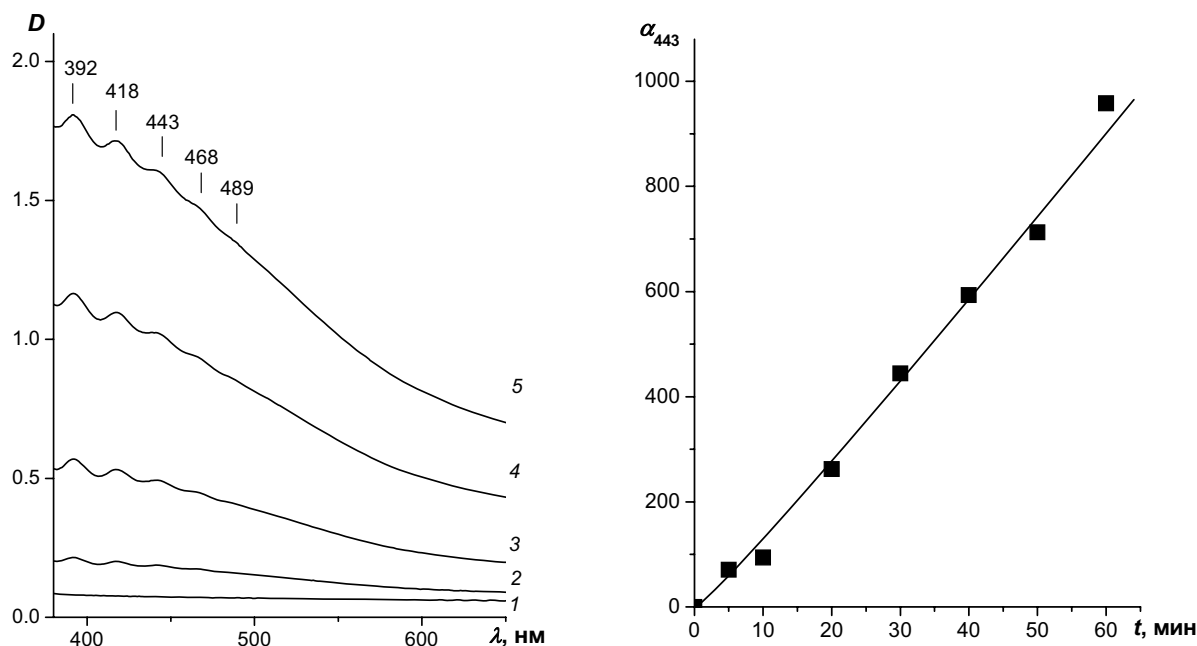


Рис. 1. Спектры электронного поглощения пленки ПВХ-ФВК до (1) и после термообработки на воздухе при 120°C в течение 5 (2), 20 (3), 40 (4) и 60 мин (5).

Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения при $\lambda = 443$ нм пленки ПВХ-ФВК от продолжительности термообработки при 120°C.

Если пленку отжигают вторым способом, интенсивность поглощения существенно увеличивается (кривые 2', 3'). На рис. 4 показана зависимость коэффициента поглощения при $\lambda = 443$ нм (α_{443}) от времени термообработки при 120°C обоими способами. Видно, что предотвращение контакта пленки с воздухом путем помещения ее между газонепроницаемыми пластинами приводит к 10-кратному увеличению коэффициента поглощения, а значит – и концентрации образующихся полиенов. Это доказывает, что при отжиге пленок ПВХ-НСI на воздухе соляная кислота улетучивается из пленки и поэтому не может в полной мере реализовать свою способность катализировать дегидратацию ПВХ. Ход зависимости $\alpha(t)$ показывает, что испарение соляной кислоты происходит, хотя и в меньшей степени, и при втором способе отжига: α быстро растет при увеличении t до 20-30 мин, а затем практически не меняется.

Скорость роста коэффициентов поглощения полос, обусловленных полиенами, в начале отжига ($t \leq 10$ мин) пленок ПВХ-НСI вторым способом составляет $27 \text{ см}^{-1}\text{мин}^{-1}$. Это значение характеризует каталитическую активность соляной кислоты при ее исходной концентрации в пленке ($\text{НСI}:\text{CH}_2\text{-СНОН} = 1:10$), так как в начале отжига испарение кислоты незначительное. Как следует из данных на рис. 2, скорость роста α для пленок ПВХ-ФВК равняется $15 \text{ см}^{-1}\text{мин}^{-1}$, то есть почти в 2 раза меньше, чем для пленок ПВХ-НСI. Напомним, что мольная концентрация ФВК по отношению к ПВХ ($\text{НСI}:\text{CH}_2\text{-СНОН}$) составляет 1:170, что в 17 раз меньше концентрации НСI. С учетом разницы концентраций получается, что каталитическая активность ФВК намного (в 8-9 раз) выше, чем каталитическая активность НСI.

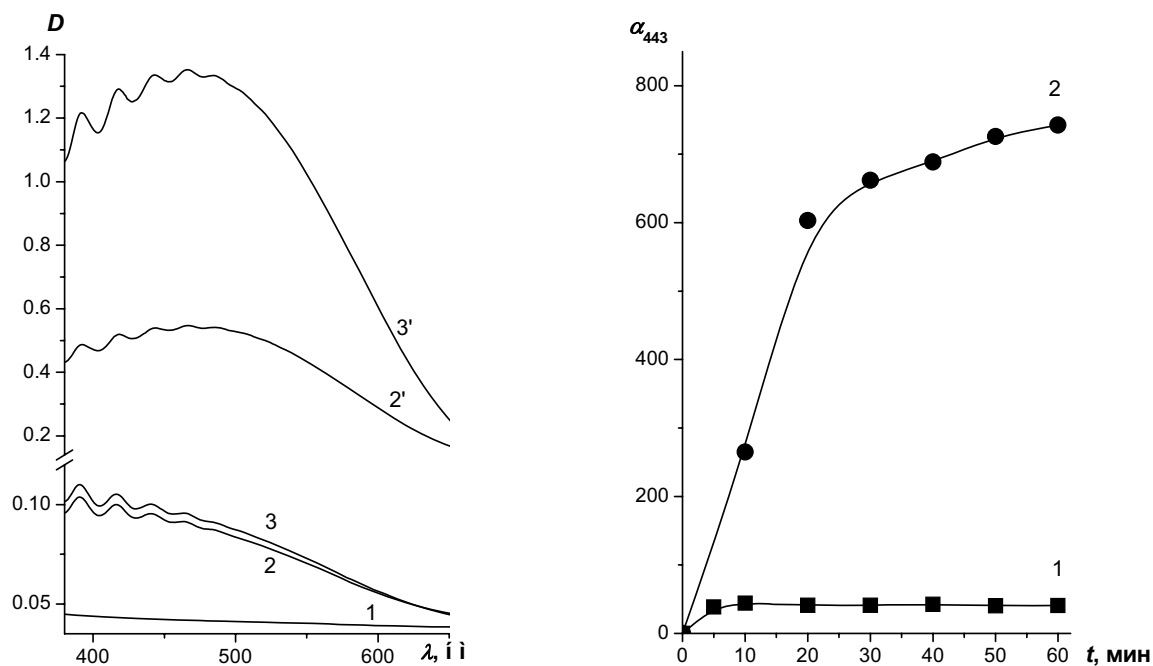


Рис. 3. Спектры электронного поглощения исходной пленки ПВХ-НСІ (1) и пленок ПВХ-НСІ после термообработки при 120°С на воздухе (2, 3) и между пластинами из тефлона (2', 3') в течение 10 (2, 2') и 40 мин (3, 3').

Рис. 4. Зависимость коэффициента поглощения при $\lambda = 442$ нм пленок ПВХ-НСІ от продолжительности термообработки при 120°С на воздухе (1) и между пластинами из тефлона (2).

Закключение

Впервые показано, что фосфорно-вольфрамовая кислота, введенная в виде твердых наночастиц в поливиниловый спирт, является высоко активным катализатором термической дегидратации полимера, приводящей к образованию линейных полиенов – структур, дающих высокоинтенсивное поглощение в видимой области спектра.

Установлено, что каталитическая активность фосфорно-вольфрамовой кислоты в 8-9 раз выше каталитической активности минеральной кислоты НСІ, традиционно используемой в качестве катализатора термической дегидратации.

Литература

1. Смирнов Л.В. Изменение цвета поливинилового спирта при термообработке (дегидратация и образование полиеновых участков) / Л.В. Смирнов, Н.П. Платонова, К.Р. Попов // Журн. прикл. спектр. – 1967. – Т. 7, № 1. – С. 94–98.
2. Гаврилов М.З. Спектроскопическое изучение термического превращения каталитически дегидратированного поливинилового спирта / М.З. Гаврилов, Р.Н. Свиридова, И.Н. Ермоленко // Журн. прикл. спектр. – 1986. – Т. 44, № 3. – С. 435–438.

Фотоиндуцированная прививочная полимеризация акриловой кислоты на поверхности полиэтилена и полипропилена – сравнительное исследование методом ИК спектроскопии НПВО

Л. В. Шкрабатовская, А. А. Горбачёв

*Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь
E-mail: shkrabatouskaya@yandex.by*

Исследована фотоиндуцированная прививочная полимеризация акриловой кислоты на поверхности пленок полиэтилена и полипропилена, содержащей преадсорбированный фотоинициатор (бензофенон), из тонкого слоя изолированного недеаэрированного водного раствора мономера. Методом ИК спектроскопии получены данные о зависимости степени и глубины прививки от продолжительности УФ облучения и природы полиолефина. Проведено сравнение этих данных, а также кинетики протекания прививки, для этих полимеров.

Ключевые слова: модификация, поверхность, полиолефины, прививка, фотополимеризация.

Введение

Модификация полимерных материалов поверхностно-привитыми функциональными полимерами широко применяется для придания этим материалам новых или улучшенных поверхностных свойств. Одним из наиболее простых и экспрессных методов получения поверхностно-привитого полимера является фотоиндуцированная прививочная полимеризация. Сущность метода заключается в том, что под действием УФ излучения молекулы специального вещества – фотоинициатора – переходят в возбужденное состояние и, взаимодействуя с субстратным полимером, отщепляют от него атомы водорода, создавая тем самым поверхностные макрорадикалы, с которых в присутствии молекул мономера развивается рост поверхностно-привитых цепей по механизму свободно-радикальной полимеризации [1, 2].

Эффективным и недорогим инициатором прививочной фотополимеризации является бензофенон (БФ). Однако он имеет и существенный недостаток – нерастворимость в воде. Поэтому прививку до недавнего времени проводили в органических растворителях. Был предложен способ, в котором БФ изначально наносился на поверхность из раствора в летучем органическом растворителе, после чего мономер прививался уже из водного раствора [3].

Поскольку кислород, содержащийся в воздухе и в растворе мономера, способен связывать радикалы и ингибировать радикальные процессы, возникает необходимость предварительной деаэрации реакционной среды. В предыдущих работах [4, 5] был предложен способ, благодаря которому процесс деаэрации становится не обязательным. Для этого раствор мономера наносят на поверхность пленки тонким (порядка 7 мкм) слоем и изолируют от контакта с окружающим воздухом прозрачной для УФ излучения пластиной.

Цель данной работы – исследование фотоиндуцированной прививочной полимеризации акриловой кислоты (АК) из тонкого слоя недеаэрированного водного раствора мономера на поверхности пленок полипропилена (ПП) и полиэтилена (ПЭ), содержащей преадсорбированный нерастворимый в воде фотоинициатор (БФ), а также изучение и сравнение кинетики протекания фотопрививки, глубины протекания процесса для двух вышеуказанных полимеров.

Для решения этой задачи в работе используется ИК спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) [6]. ИК спектроскопия НПВО позволяет получать ИК спектры тонкой (порядка 0.1 – 1 мкм) поверхностной области образца,

является информативным, высокочувствительным методом анализа прививочной полимеризации на поверхности, структуры поверхностно-привитых полимеров [7-10].

1. Экспериментальная часть

Пленки ПП (ТУ РБ 00204079.164-97) и ПЭ (ГОСТ 10354-82) очищали экстракцией ацетоном на аппарате Сокслета. АК и БФ были получены от «Sigma-Aldrich» (Германия), имели чистоту не менее 99% и применялись без дополнительной очистки. Источником УФ излучения служили две ртутные лампы ДРТ-400 общей мощностью 800 Вт. Использовали излучение на линии 365 нм, которое выделяли с помощью полосового фильтра УФС-6, имеющего пропускание 53% на длине волны 365 нм. Интенсивность излучения на поверхности образца равнялась 12-14 мВт/см².

Пленку помещали в 1% раствор БФ в ацетоне на 5 мин, сушили 20 мин на воздухе, укладывали на кварцевую пластину, наносили на поверхность образца заданное количество недеаэрированного 20% водного раствора АК и полученную каплю накрывали второй кварцевой пластиной так, чтобы раствор равномерно распределился по всей поверхности пленки. Пластины зажимали металлическими зажимами и полученную кювету помещали под источник УФ излучения. После облучения в течение заданного времени пленку извлекали из кюветы, отмывали от остаточного мономера и частично образующегося гомополимера в дистиллированной воде при 60°C в течение 8 ч при непрерывном перемешивании с трехкратной заменой воды и сушили 24 ч на воздухе.

ИК спектры поверхности пленок получали методом НПВО с помощью приставки Smart ARK («Thermo Spectra-Tech», США) с элементами внутреннего отражения (ЭВО) из кристаллов ZnSe и Ge с углом отражения 45° (ЭВО ZnSe-45° и Ge-45°). ИК спектры НПВО регистрировали на ИК Фурье-спектрометре Nexus 670 («Thermo Nicolet», США) при спектральном разрешении 4 см⁻¹ и усреднении 128 сканирований в интервале 600–4000 см⁻¹.

2. Результаты и обсуждение

На рис.1 представлены ИК спектры НПВО (ЭВО ZnSe-45°) поверхности исходных пленок ПЭ и ПП и пленок, модифицированных прививочной фотополимеризацией при разном времени УФ-облучения. В спектрах модифицированных пленок появляются полосы поглощения в области 1710, 1176 и 804 см⁻¹, интенсивность которых растет при увеличении времени облучения. По своему положению, форме и соотношению интенсивностей эти полосы идентичны полосам поглощения полиакриловой кислоты (ПАК), что свидетельствует об образовании привитого полимера.

На рис. 2 представлены ИК спектры НПВО, зарегистрированные с помощью ЭВО ZnSe-45° и Ge-45°, пленок ПП и ПЭ, модифицированных прививочной фотополимеризацией АК. Спектры нормированы на интенсивность полосы поглощения ПП при 1376 см⁻¹ и полосы поглощения ПЭ при 1462 см⁻¹. Эти полосы обусловлены симметричными деформационными колебаниями СН₃-групп в ПП и деформационным колебаниям СН₂-групп в ПЭ. Эффективная глубина проникновения зондирующего излучения в исследуемые пленки для ЭВО ZnSe-45° в 3 раза больше чем для ЭВО Ge-45° (1.2–1.9 и 0.37–0.60 мкм в спектральном диапазоне 1800–1100 см⁻¹, соответственно) [6].

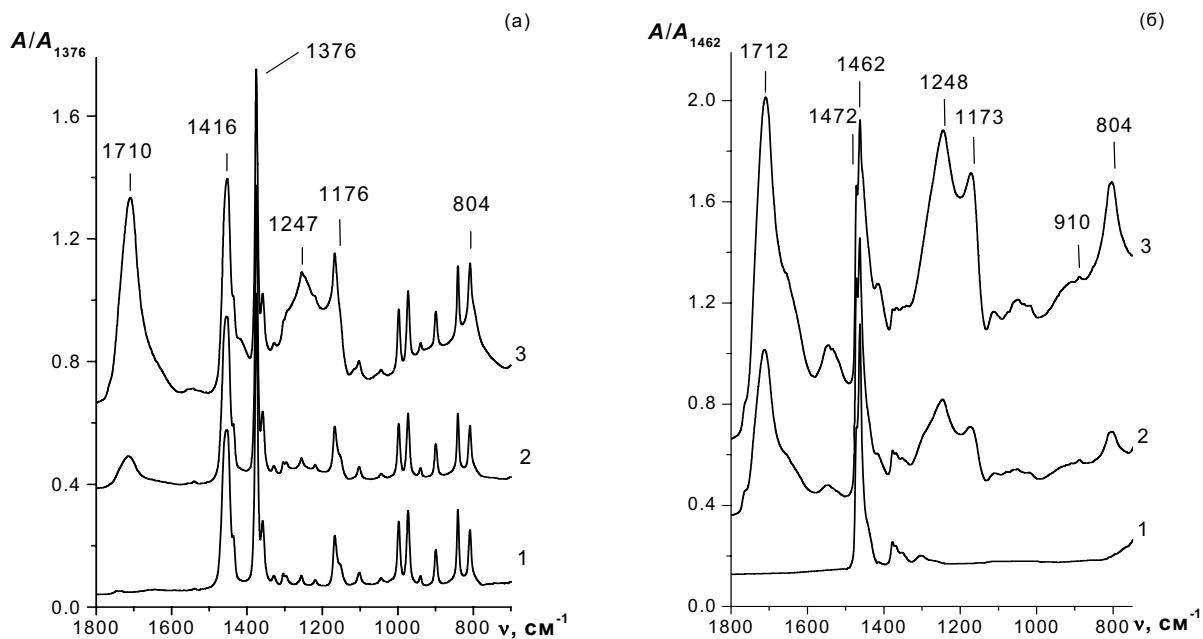


Рис. 1. ИК спектры НПВО пленок ПП (а) и ПЭ (б): 1 - исходные пленки; 2, 3 – пленки, модифицированные фотоиндуцированной прививочной полимеризацией акриловой кислоты при длительности УФ облучения 240 и 360 с (а), 60 и 120 с (б). Спектры зарегистрированы с помощью ЭВО ZnSe-45°.

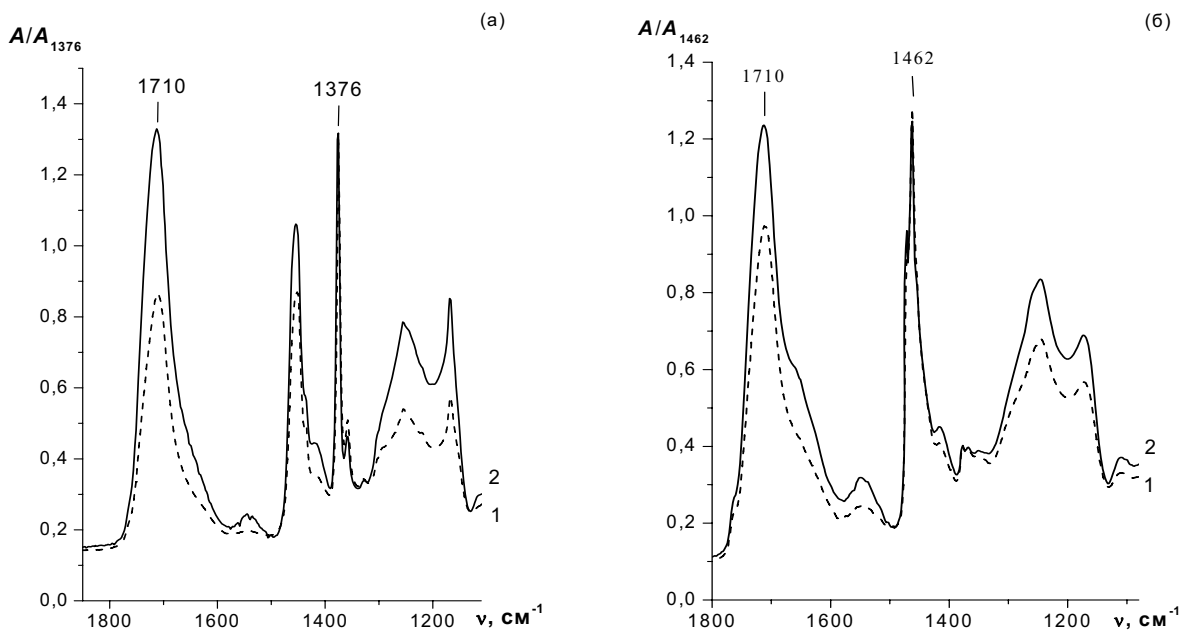


Рис. 2. ИК спектры НПВО пленок ПП (а) и ПЭ (б), модифицированных прививочной фотополимеризацией акриловой кислоты. Время УФ облучения 420 (а) и 90 с (б). Спектры зарегистрированы с помощью ЭВО ZnSe-45° (1) и Ge-45° (2).

В спектрах ПП, полученных с помощью ЭВО Ge-45° полоса поглощения ПАК 1710 см^{-1} имеет большую интенсивность, чем в спектрах, зарегистрированных с помощью ЭВО ZnSe-45°, что свидетельствует о протекании полимеризации в тонком поверхностном слое без существенного проникновения в объем пленки. В случае ПЭ замена кристалла влияет на интенсивность полосы 1710 см^{-1} гораздо слабее. Это означает, что прививка затрагивает не только поверхность, но и проникает вглубь пленки. Возможное объяснение этого явления – различие морфологических структур исходного ПП и ПЭ. ПП двухосно ориентирован, то есть имеет достаточно высокую степень кристалличности, что снижает доступность его структуры в ходе реакции. Структура ПЭ менее упорядочена, что обуславливает увеличение глубины проникновения реагентов.

На рис. 3 приведены кривые, отображающие зависимость количества привитого полимера (G) от времени УФ-облучения. G определяли из ИК спектров НПВО из интенсивностей полосы поглощения ПАК при 1710 см^{-1} (A_{1710}) и полос поглощения ПП при 1376 см^{-1} (A_{1376}) и ПЭ при 1462 см^{-1} (A_{1462}) по формулам $G = A_{1710}/(A_{1710} + A_{1376})$ и $G = A_{1710}/(A_{1710} + A_{1462})$ для прививки на пленках ПП и ПЭ, соответственно.

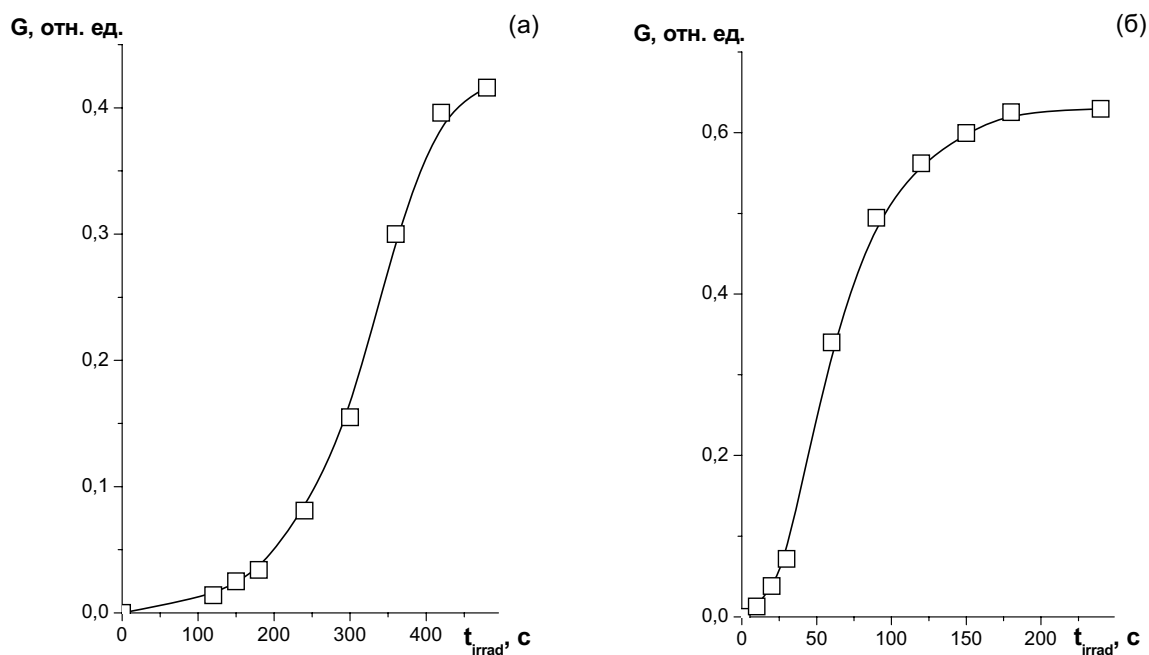


Рис 3. Изменение степени прививки G от времени облучения образца t_{irrad} для ПП (а) и ПЭ (б).

Начальный период реакции характеризуется коротким отрезком времени, в течение которого прививка АК к полиолефину практически не происходит. В этот период идет образование макрорадикалов, а также связывание на них кислорода, содержащегося в растворе мономера. Поскольку толщина слоя раствора мономера составляет всего 7–10 мкм, количество кислорода невелико, поэтому он не оказывает существенного влияния на выход привитого полимера, но обнаруживает себя в виде начального (индукционного) периода.

Индукционный период для ПЭ намного короче, чем для ПП (10 и 100 с, соответственно). Это не согласуется с хорошо известным фактом, что третичный атом СН-групп в ПП сильнее подвержен радикальной атаке, чем вторичный атом СН₂-групп

в ПЭ. Заторможенность процессов окисления в пленке ПП может быть обусловлена наличием в ней светостабилизатора, который не удаляется при экстракции пленки ацетоном. Другой причиной может быть разность фактических реакционных объемов, доказанная ИК исследованиями с различной глубиной зондирования: в пленке ПЭ реакция происходит с большим проникновением в объем, нежели в ПП (рис. 2), соответственно кислород расходуется быстрее.

Заключение

Рассмотрена фотоиндуцированная прививочная полимеризация акриловой кислоты на поверхности пленок двух полиолефинов, содержащей преадсорбированный нерастворимый в воде фотоинициатор (бензофенон), из тонкого (7 мкм) слоя недеаэрированного водного раствора мономера, изолированного от контакта с воздухом. Получены кинетические зависимости, отображающие изменение степени прививки с ростом времени УФ-облучения. Доказано различие толщины слоя прививки при аналогичных условиях прививочной полимеризации на ПП и ПЭ. Одной из возможных причин этого различия может быть то, что толщина поверхностного слоя, в котором проходит реакция, в ПП существенно меньше, чем в ПЭ.

Литература

1. Tazuke S., Kimura H. / Modification of polypropylene film surface by graft polymerization of acrylamide // *Makromol. Chem.* 1978. V. 179. № 11. P. 2603.
2. Allmer K., Hult A., Rånby B. / Surface modification of polymers. I. Vapour phase photografting with acrylic acid // *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* - 1988. - Vol. 26. № 11. P. 2099.
3. Ulbricht M. / Photograft-polymer-modified microporous membranes with environment-sensitive permeabilities // *React. Funct. Polym.* - 1996. - V. 31. № 2. P. 165.
4. Третинников О.Н., Пилипенко В.В., Приходченко Л.К. / Иницированная бензофеноном прививочная фотополимеризация акриловой кислоты на поверхности полиэтилена из водного раствора мономера без его деаэрации // *Высокомолек. соед. Б.* - 2012. - Т. 54. № 9. С. 1458.
5. О.Н. Третинников, Л.К. Приходченко, Л.В. Шкрабатовская / Фотоиндуцированная прививочная полимеризация акриловой кислоты на поверхности пленок полипропилена из тонкого слоя недеаэрированного водного раствора мономера // *Журн. прикл. химии.* - 2013. - Т. 86, № 10, С. 1642–1647.
6. *Internal Reflection Spectroscopy.* / Harrick N.J. New York: Interscience, - 1967; Moscow: Mir, - 1970.
7. Tretinnikov O.N., Kato K., Ikada Y. / In Vitro Hydroxyapatite Deposition onto a Film Surface-Grafted with Organophosphate Polymer // *J. Biomed. Mater. Res.* - 1994. - Vol. 28, № 11. P. 1365-1373.
8. Tretinnikov O.N., Ikada Y. / Hydrogen Bonding and Wettability of Surface-Grafted Organophosphate Polymer // *Macromolecules.* - 1997. - Vol. 30, № 4. P. 1086-1090.
9. Rånby B., Yang W.T., Tretinnikov O.N. / Surface Photografting of Polymer Fibers, Films and Sheets // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* - 1999. - Vol. 151, № 1-4. P. 301–305.
10. Третинников О.Н. / Анализ фотоиндуцированной прививочной полимеризации акриловой кислоты на пленках полиэтилена методом ИК спектроскопии НПВО // *Журн. прикл. спектр.* - 2009. - Т. 76, № 6. С. 950-953.

Photoinduced graft-polymerization of acrylic acid onto polyethylene and polypropylene – comparative analysis through ir-spectroscopy

L. V. Shkrabatovskaya, A.A. Gorbachev

*B.I.Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, 68
Nezavisimosti Ave., Minsk 220072, Belarus
E-mail: shkrabatouskaya@yandex.by*

Photoinduced graft polymerization of acrylic acid on the surface of polyethylene and polypropylene films, containing a preadsorbed water-insoluble photoinitiator (benzophenone), from a thin layer of nondeaerated aqueous monomer solution was investigated. The data about correlation of conversion of monomer and depth of grafting from duration of UV- irradiation and polymer's nature were obtained by IR-spectroscopy method. Comparisons of this data, as well as reactions kinetics, were held.

Keywords: modification, surface, polyolefin, grafting, photopolymerisation.

Проявление полиморфизма в ИК спектрах трифенилфосфита

Л. М. Бабков^а, Н. А. Давыдова^б, И. В. Ивлиева^а

^а *Саратовский государственный университет, 410026, Саратов, Россия*

^б *Национальная Академия наук, Киев, Украина*

e-mail: Irine09@yandex.ru

ИК спектры трифенилфосфита измерены в стеклофазе, стабильной и метастабильной фазах. В измеренных спектрах обнаружены различия. Методом теории функционала плотности DFT/B3LYP/6-31G(d), реализованном в программном комплексе GAUSSIAN 03, проведено моделирование структуры и спектров конформеров трифенилфосфита на основе предположения о конформационных изменениях: минимизированы энергии, вычислены геометрические, механические и электрооптические параметры конформеров, рассчитаны их ИК спектры. На основе результатов моделирования обоснована структура образца салолла в стабильной и метастабильной фазах и дана интерпретация его измеренных спектров.

Ключевые слова: трифенилфосфит, полиморфизм, конформер, ИК спектр, частоты.

Введение

Изучение стеклофазы трифенилфосфита (ТФФ) [1-4] представляет значительный интерес для фундаментальной науки. Возникающий при этом вопрос о существовании в трифенилфосфите агрегатного состояния, отличающегося от стеклофазы и кристаллического состояния остается открытым. На основании комплексного исследования ИК спектров вещества [5] можно получить информацию о его структуре и динамике в различных фазовых состояниях, что может быть небесполезно при решении данного вопроса.

Результаты моделирования структуры конформеров трифенилфосфита представлены в работе [5]. Проведены калориметрические исследования полиморфизма ТФФ в сочетании с экспериментальными исследованиями его ИК спектров, измеренных в разных фазовых состояниях. Моделирование ИК спектров не проводилось. Очевидно, что результаты такого моделирования в сочетании с имеющимися данными по калориметрии и по измеренным ИК спектрам разных фаз были бы весьма полезны для установления связи «спектр-структура-свойства».

Кристаллической фазе ТФФ свойственен полиморфизм. Для него экспериментально установлены кристаллическая структура двух полиморфных фаз, температуры плавления и стеклования [5].

Анализ измеренных в стабильной, метастабильной фазах и стеклофазе ИК спектров ТФФ указывает на различия, которые предположительно могут быть обусловлены изменениями упаковки при фазовом переходе и, возможно, изменениями конформационного состава образца. Обоснование этого предположения явилось содержанием данной статьи.

1. Эксперимент и моделирование

ИК спектры ТФФ были измерены на Фурье-спектрометре IFS-88 фирмы Bruker с разрешением 2 см^{-1} в спектральной области $300 - 4000 \text{ см}^{-1}$. Программное обеспечение эксперимента осуществлялось с помощью программ OPUS. Образец исследуемого вещества закреплялся в криостате типа OxfordND 1754, обеспечивающем изменение температуры от 12 до 350 К с точностью измерений 0,1 К. Образцы ТФФ располагались между пластинками CsI, прозрачными в ИК области. При нагревании образец ТФФ переходит в стабильную фазу, при охлаждении – в метастабильную. Моделирование структуры и ИК спектров конформеров ТФФ проводилось с использованием стандартного

программного пакета GAUSSIAN 03 [6] в базисе 6-31 G(d) [7,8]. В ходе моделирования рассчитаны значения минимальной энергии, геометрических параметров, силовых постоянных, дипольных моментов, поляризуемостей конформеров ТФФ.

Строение наиболее вероятных конформеров ТФФ молекулы салола дано в работе [5] и приведено на рисунке 1.

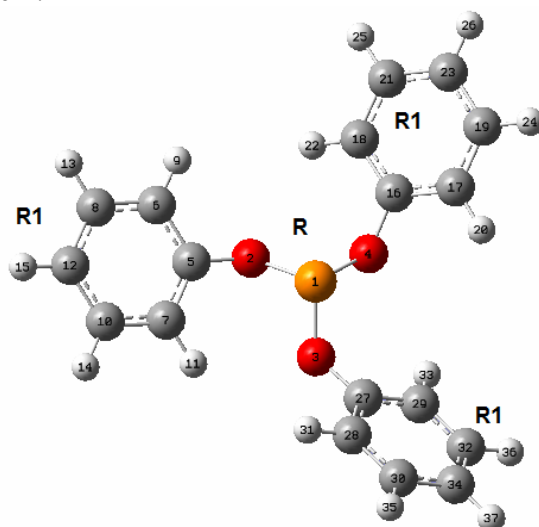


Рис.1. Строение молекулы ТФФ

Для удобства анализа результатов моделирования структуры и ИК спектров введены обозначения: группа PO_3 - R, бензольные кольца - R1. Данные о структуре конформеров I и II приведены в работе [5], данные по структуре конформера III незначительно отличаются от приведенных в работе [5] (угол $P_1-O_3-C_{27}$ составляет 127° в расчета и 122.4° в работе [5]). Данные для конформеров IV и V (см. табл.1), полученных в результате моделирования, приводятся впервые

Таблица 1. Геометрические параметры ТФФ

Конформер	IV	V	III
Связь, Å			
P_1-O_2	1,668	1,668	1,629
P_1-O_3	1,669	1,667	1,650
P_1-O_4	1,666	1,668	1,673
O_2-C_5	1,390	1,392	1,382
O_4-C_{16}	1,392	1,392	1,391
O_3-C_{27}	1,393	1,393	1,389
Конформер	IV	V	III
Угол, °С			
$O_2-P_1-O_3$	97	97	107
$O_2-P_1-O_4$	97	97	97
$O_3-P_1-O_4$	96	97	109
$P_1-O_2-C_5$	120	119	132
$P_1-O_3-C_{27}$	119	119	127
$P_1-O_4-C_{16}$	120	119	121

Энергия конформера I составляет -1262,004931 Хартри, энергия конформера II - -1262,005001 Хартри, энергия конформера III - -1261,991493 Хартри, энергия конформера IV составляет -1262,007286 Хартри, энергия конформера V - -1262,007314 Хартри., энергия конформера III - -1261,991493 Хартри, энергия конформера IV - Хартри. Дипольный момент конформера I составляет 1,99 Дебай, конформера II-1,94 Дебай, конформера III - 1,14 Дебай, конформеров IV и V составляют 1,77 Дебай,

2. Обсуждение результатов

Большое количество интенсивных полос в области $700-800\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о том, что во всех трех фазах присутствуют все пять конформеров. Высокая интенсивность пиков 750 см^{-1} и 783 см^{-1} указывает на преобладание в веществе конформера I.

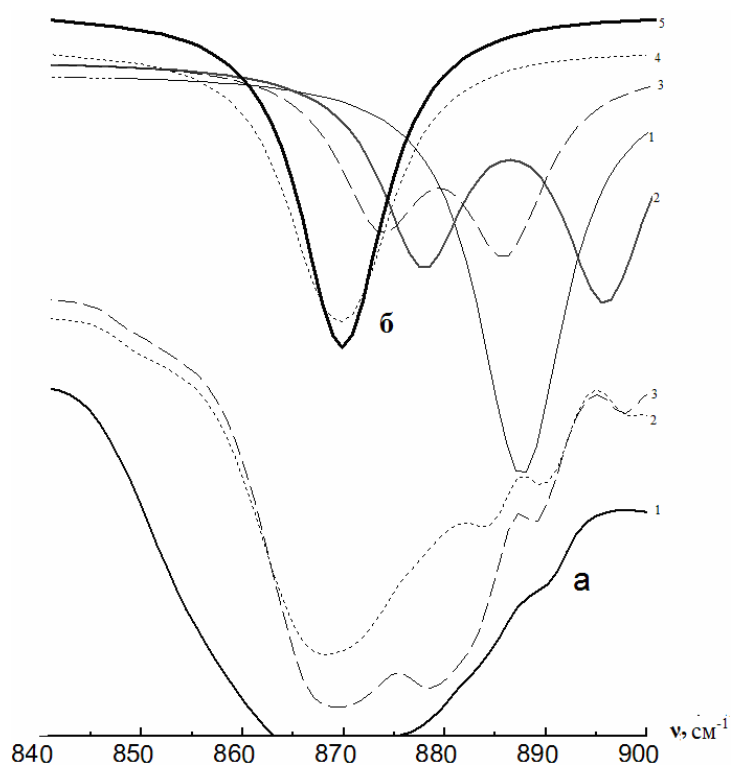


Рис.2. Экспериментальные (а(1-стеклофаза,2-метастабильная фаза, 3-стабильная фаза) и теоретические (б (1 - конформер I, 2- конформер II, 3- конформер III, 4- конформер IV, 5-димер V)) спектры ТФФ в области $840-900\text{ см}^{-1}$

Серия интенсивных полос $860-880\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям Q_R (P-O). При переходе от конформера I к конформерам II, III, IV, V частота валентного колебания 887 см^{-1} уменьшается на 10, 14, 19, 18 см^{-1} , а частота валентного колебания 888 см^{-1} увеличивается на 7 см^{-1} для конформера II, и уменьшается на 2, 16, 19 см^{-1} соответственно. При этом снижение интенсивности не превышает 33 %. (рис.2)

Серия интенсивных полос в области $1180-1220\text{ см}^{-1}$ соответствует валентными колебаниями связи Q_{R1} (CO). При переходе от конформера I к конформерам II, III, IV, V частота валентного колебания 1226 см^{-1} уменьшается на 4 см^{-1} для конформера II, и увеличивается на 2 см^{-1} для конформера III, и увеличивается на 6 см^{-1} для конформеров IV и V. Частота валентного колебания 1227 см^{-1} при этом увеличивается на 2, 11, 6, 4 см^{-1} .

Закключение

На основе результатов, полученных в ходе построения структурно–динамических моделей конформеров ТФФ установлено, что в области неплоских колебаний молекулы $700\text{-}800\text{ см}^{-1}$ измеренного ИК спектра имеются полосы, относящиеся к конформерам I, II, III, IV, V.

Широкая полоса ИК спектра в области $860\text{-}880\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям Р-О. Ее ширина обусловлена наличием конформеров IV и V.

Серия интенсивных полос в области $1180\text{-}1220\text{ см}^{-1}$ обусловлена валентными колебаниями связи $Q_{R\ R1}$ (CO). Наличие двух интенсивных пиков обусловлено изменением частоты колебания при переходе к конформеру III.

Спектры стабильной, метастабильной фаз и стеклофазы являются суперпозиции спектров пяти конформеров. Изменения конформационного состава образца при переходе из одной фазы в другую незначительны.

Литература

1. Dunne, B. J.; Orpen, A. G./Acta Crystallogr. C -1991, V.47-345-347.
2. Szlyk, E.; Szymanska, I. / Polyhedron-1999, 18,-2941-2948.
3. Ha, A.; Cohen, I.; Zhao, X.; Lee, M.; Kivelson, D./ J. Phys. Chem.-1996, 100-1-4.
4. Cohen, I.; Ha, A.; Zhao, X.; Lee, M.; Fischer, T.; Strouse, M. J.; Kivelson, D. / J. Phys. Chem.-1996, 100- 8518-8526.
5. Hernandez, O.J., Boucekkine, A / J. Phys. Chem. A - 2007, 111-6952-6958
6. Frisch J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian03, Revision B.03; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 2003. 302 p.
7. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // Успехи физ.наук. 2002. Т.172, №3. С. 336–348.
8. Попл Дж.А. Квантово-химические модели // Успехи физ.наук. 2002. Т.172, №3. С. 349–356.

Интерпретация спектров ИК поглощения 4,4'-хлорбензофенона на основе молекулярного моделирования методом теории функционала плотности

Л. М. Бабков^a, В. А. Бойков^a, Н. А. Давыдова^b, К. Е. Успенский^c

^a Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов
e-mail: boykov_v.a@mail.ru

^b Институт физики НАН Украины, Киев

^c Российская академия народного хозяйства и государственной службы при Президенте РФ, Поволжский институт управления им.П.А. Столыпина, Саратов

В диапазоне 400–3000 см⁻¹, при комнатной температуре измерены ИК поглощения 4,4'-дихлорбензофенона. Методом теории функционала плотности, реализованным в программном пакете Gaussian'2003, с использованием функционала B3LYP и базисов 6-31+g(d) и 6-31-g(d) проведено моделирование структуры и колебательных спектров молекулы 4,4'-ХБФ: минимизирована энергия, оптимизирована структура, вычислены составляющие дипольного момента и поляризуемости, рассчитаны силовые постоянные и частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении, их интенсивности в спектрах ИК поглощения. Дана интерпретация измеренных спектров.

Ключевые слова: 4,4'-дихлорбензофенон, моделирование, метод теории функционала плотности, ИК спектр, нормальные колебания, частота, интенсивность.

Введение

Актуальной проблемой квантовой физики молекулярных систем и конденсированного состояния, физической химии остаётся установление связи структуры вещества с его физико-химическими свойствами. Эта связь определяет динамику тяжёлой подсистемы молекул и кристаллов и находит свое отражение в их колебательных спектрах.

Изучение структуры 4,4'-дихлорбензофенона (4,4'-ХБФ) и его колебательных спектров в тесной связи с его физическими свойствами стало задачей, результаты решения которой обсуждены в данной статье. Её решение носит комплексный характер и включает в себя эксперимент и теорию. В последние два десятилетия внедрение теоретических методов в решение подобных задач значительно возросло благодаря достигнутым успехам в их развитии: точность квантово-химических методов расчёта структуры молекул и кристаллов [1-3] сделала их результаты востребованными теоретической спектроскопией.

В данной работе проведены комплексные исследования (теория, эксперимент) ИК спектра 4,4'-ХБФ. Это соединение – одно из числа галогензамещённые бензофенона, многие из которых образуют стеклофазу, ставшую предметом исследования [4]. В отличие от бромзамещённых бензофенона 4,4'-ХБФ стеклофазу не образует, но обладает полиморфизмом. У него имеется две соразмерные кристаллические фазы (высокотемпературная и низкотемпературная) с моноклинными кристаллическими решётками, в промежутке между которыми реализуется несоразмерная фаза [5] в интервалах температур 184-165 К при охлаждении образца и 192-206 К – при нагревании.

В статье обсуждены результаты моделирования структуры 4,4'-ХБФ, на основе которых дана интерпретация его ИК спектра измеренного при комнатной температуре.

1. Эксперимент и моделирование

ИК спектры 4,4'-ХБФ, измерены при комнатной температуре на Фурье-спектрометре IFC-88 фирмы Брукер с разрешением 2см⁻¹ в спектральной области 500-

3500 cm^{-1} . Программное обеспечение эксперимента осуществлялось с помощью комплекса OPUS. Образцы располагались между пластинами *CsI* прозрачными в ИК области.

Моделирование структуры ИК спектра 4,4'-ХБФ проводилось на основе метода теории функционала плотности (ТФП), B3LYP/6-31+g(d), 6-31-g(d) [1-3]. С использованием стандартного лицензионного пакета GAUSSIAN'03. Рассчитаны минимальная энергия, геометрические параметры, силовые постоянные в гармоническом приближении, дипольные моменты. Строение молекулы 4,4'-ХБФ приведено на рис. 1.

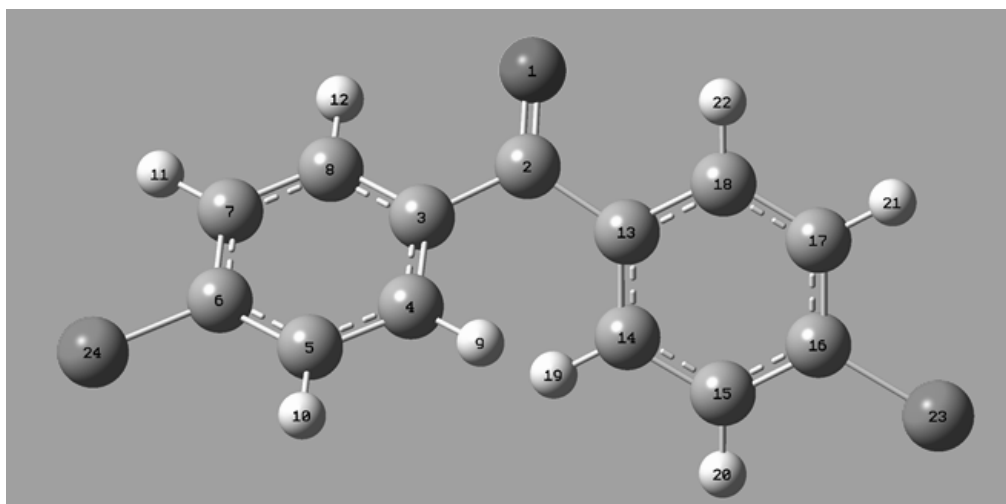


Рис. 1. Строение молекулы 4,4'-ХБФ

Сравнение полученных данных с аналогичными параметрами, в бензофеноне и его бромзамещенных [4] указывает на их достоверность, что позволило использовать их в моделировании ИК спектра молекулы 4,4'-ХБФ.

2. Обсуждение результатов

Анализ результатов моделирования геометрии показал, что хлорзамещение атомов водорода в положениях 4 и 4' в бензофеноне не приводят к значительным изменениям геометрии карбонильной группы и фенильных колец. Значение длин связи *C-Cl* и *C=O* представлены в таблице 1. Длина связи *C=O* одинакова во всех галоидозамещённых бензофенонах и бензофеноне. Длина связи *C-Cl* на 0,154 Å меньше длины связи *C-Br*.

Таблица 1. Геометрические параметры 4,4'-ХБФ

Связь, Å	6-31+g(d)	6-31-g(d)
$C_7=O_1$	1.22	1.22
C_6-Cl_{24}	1.75	1.75
$C_{16}-Cl_{23}$	1.75	1.75

Молекула 4,4'-ХБФ принадлежит к группе симметрии C_2 и имеет 66 колебательных степеней свободы. Её нормальные колебания поровну делятся между двумя типами симметрии: *a* и *b*. В соответствии с правилами отбора по симметрии в ИК спектре и молекулы разрешены все колебания. По формам нормальных колебаний проведено отнесение вычисленных частот, и интерпретированы полосы ИК спектра

поглощения. Измеренный и рассчитанный спектры удовлетворительно согласуются (рис.2.).

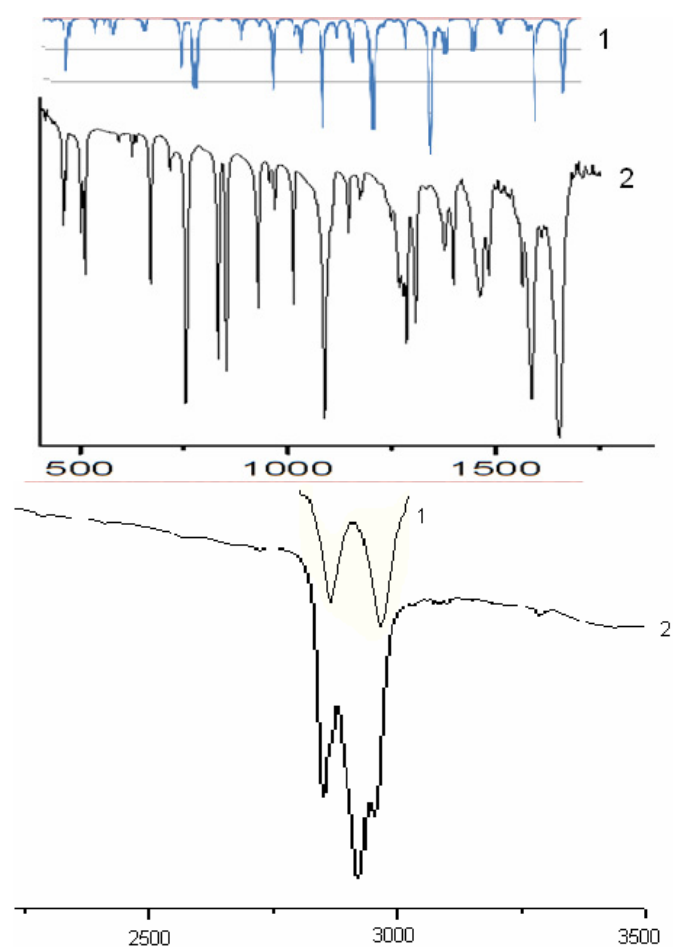


Рис. 2. ИК спектры 4,4'-ХБФ: 1 – теория, 2 – эксперимент

Таблица 2. Измеренные и рассчитанные частоты колебаний ИКС 4,4'- ХБФ

№	$\nu_{\text{эксп}}$	$\nu_{\text{теор}}$	Int.	Форма колебания
31	940	951	142	$Q(C-Cl)$; $Q_{R-R1}(C-C)$; $Q(C_3-C_8)$; $Q(C_{13}-C_{18})$; $\gamma_{R-R1}(CCC)$; $\gamma_{R-R2}(CCC)$; $\chi_{R2,R1}(HCCH)$; $\chi_{R2,R1}(HCCCl)$;
36	1031	1039	5	$Q(C_3-C_4)$; $Q(C-Cl)$; $Q(C_{13}-C_{18})$; $\gamma_{R2,R1}(CCC)$;

37	1032	1061	43	$Q(C_3-C_8)$; $Q(C_{13}-C_{18})$; $Q(C-Cl)$; $\gamma_{\text{HCl}}(CCC)$;
38	1105	1110	147	$Q(C_5-C_6)$; $Q(C_{15}-C_{16})$; $Q(C-Cl)$; $\beta(CCH_{10})$; $\beta(CCH_{11})$; $\beta(CCH_{20})$; $\beta(CCH_{21})$;
39	1106	1125	26	$Q(C_6-C_7)$; $Q(C_{16}-C_{17})$; $Q(C-Cl)$; $\beta(CCH_{10})$; $\beta(CCH_{11})$; $\beta(CCH_{20})$;
58	1717	1781	157	$Q_B(O=C)$;

Расхождения, обусловленные гармоническим приближением устранялись процедурой масштабирования частот [6].

В области 400-1000 cm^{-1} , в которой проявляются валентные и деформационные колебания бензольных колец и связей C-Cl, теоретические спектры сдвинуты относительно экспериментальных в высокочастотную сторону на 1,3%. Замещение атомов водорода на хлор оказывает влияние на эту область спектра: нормальные колебания в этой области делокализованы. Существенен вклад естественных координат с участием атома хлора в эти колебания. В таблице 2 приведены частоты нормальных колебаний, которые, как установлено, являются спектрально-структурными признаками 4,4'-ХБФ.

Заключение

Методом ТФП B3LYP/ 6-31+G (d), 6-31-G (d) построена структурно-динамическая модель молекулы 4,4'-ХБФ

Дана интерпретация спектра и выявлены спектрально-структурные признаки молекулы 4,4'-ХБФ.

Результаты работа будут использованы в дальнейшем для построения модели молекулы 4,4'-ХБФ в ангармоническом приближении и исследования роли межмолекулярного взаимодействия в образце этого соединения.

Литература

1. Кон В. / Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // УФН. - 2002. Т. 172, № 3. - С. 336–348.
2. Попл Дж./ Квантово-химические модели // УФН. - 2002. Т. 172, № 3. - С. 349–356.
3. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. / Gaussian 03 // Revision B.03, Gaussian Inc. Pittsburgh, 2003. 302 p.
4. Babkov L.M., Baran J., Davydova N.A., Drozd D., Pyshkin O.S., Uspenskiy K.E. / Influence of the bromo group on the vibrational spectra and macroscopic properties of benzophenone derivatives. // J. Mol. Struct. - 2008. V.887. - P.87-91.
5. Mitkevich V.V., Lirtsman V.G., Strzhemechny M.A., Avdeenko A.A., Eremenko V.V. / Investigation of the structural phase transitions near 190 K in 4,4'-dichlorobenzophenone. // Acta Cryst. - 1995. V. B 55. - P. 799 – 806.
6. Березин К.В., Нечаев В.В., Кривохижина Т.В. / Применение метода линейного масштабирования частот в расчетах нормальных колебаний многоатомных молекул // Оптика и спектр. - 2003. Т. 94. № 3. - С. 398-401.

Interpretation of IR spectra of 4,4'-chlorobenzophenone based on molecular modeling by method of density functional theory

L. M. Babkov^a, V. A. Boykov^a, N. A. Davydova^b, K.E. Uspenskiy^c

^a *Saratov State University named after N.G. Chernyshevsky, Saratov*

e-mail: boykov_v.a@mail.ru

^b *Institute of Physics, NAS, U Kiev*

^c *The Russian Presidential Academy of National Economy and Public Administration, Volga Institute of Management after P.A Stolypin, Saratov*

Vibrational IR and Raman spectra of 4,4'-chlorobenzophenone (4,4'-CIBP) have been measured at room temperature. Modeling of structure and vibrational spectra has been performed. Energy, structure, dipole moment, polarizability, force constants, frequencies of normal modes in harmonic approximation and their intensities in the IR and Raman spectra have been calculated. Modeling by a density functional theory (DFT) method of the of is realized in a software package Gaussian'03. Functional B3LYP and Basis 6-31+G(d), 6-31-G(d) have been used for our calculations. Process of scaling has been used for decrease of the discrepancy between calculated frequencies in harmonic approximation and measured frequencies.

Keywords: 4,4'-chlorobenzophenone, molecular modeling, density functional method, structure modeling, normal modes, IR spectrum, frequencies, intensity.

**СЕКЦИЯ:
ФИЗИЧЕСКАЯ И НЕЛИНЕЙНАЯ ОПТИКА**

Сверхкороткие импульсы света в нелинейных разупорядоченных многослойных структурах

Д. В. Новицкий

Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

E-mail: dvnovitsky@tut.by

В работе на основе численного моделирования анализируются особенности динамики сверхкоротких импульсов света в нелинейных одномерных разупорядоченных фотонных кристаллах. Рассмотрение ограничивается случаем мгновенной керровской нелинейности. Анализ, касающийся поведения излучения на больших и малых временных масштабах, позволяет сделать вывод о конкурирующем характере факторов беспорядка и нелинейности.

Ключевые слова: фотонный кристалл, разупорядоченная структура, сверхкороткий импульс, оптическая нелинейность.

Введение

Интерес к проблеме распространения электромагнитных волн в случайных средах связан прежде всего с явлением андерсоновской локализации, которое было впервые предсказано для волн материи в разупорядоченной кристаллической решетке [1]. К настоящему времени андерсоновская локализация света в неупорядоченных средах является надежно установленным экспериментальным фактом [2, 3]. Традиционно в качестве таких сред в литературе рассматривались сильно рассеивающие среды, например суспензии диэлектрических частиц или специальным образом приготовленные стекла. В последние годы в мире активно исследуются эффекты локализации света в разупорядоченных фотонных кристаллах [4], фотонно-кристаллических волноводах [5], метаматериалах [6] и т.д.

Целый класс работ посвящен влиянию нелинейности на локализацию света в таких структурах. В частности, было обнаружено подавление эффективности андерсоновской локализации за счет нелинейного отклика материала [7], а также вблизи границ нелинейной фотонной решетки [8]. Поскольку нас интересует прежде всего динамика волновых пакетов, одним из основных признаков взаимодействия света со случайной средой становится характер затухания «хвоста» импульса. Экспоненциальный характер «хвоста» свидетельствует о диффузионном режиме распространения импульса, тогда как отклонения от него, связанные с перекачкой энергии в долгоживущие состояния, служат признаком такого эффекта, как андерсоновская локализация. Как показано в работе [9], присутствие нелинейности усиливает развитие неэкспоненциальности, т.е. способствует локализации излучения. В настоящей работе исследуются некоторые вопросы, связанные с нелинейно-оптическими эффектами при распространении сверхкоротких импульсов света в разупорядоченных фотонных кристаллах.

1. Постановка задачи

Рассматриваемая в работе структура представляет собой одномерный фотонный кристалл, т.е. набор периодически расположенных слоев двух типов. Основным инструментом нашего анализа будет численное моделирование распространения импульсов света в таких слоистых структурах. Метод решения волнового уравнения в случае таких систем был описан в одной из наших предыдущих работ [10]. В расчетах используем следующие параметры структуры, элементарная ячейка которой включает два вида слоев, a и b . Показатели преломления слоев положим равными $n_a = 2$ и

$n_b = 1.5$. Толщина слоев содержит случайную компоненту и записывается в виде $d_{a,b} = d_{a,b}^0 + \Delta d \left(\xi - \frac{1}{2} \right)$, где $d_{a,b}^0$ – среднее значение толщины, Δd – характеристика величины беспорядка, ξ – случайная величина, равномерно распределенная в диапазоне $[0, 1]$. Для нашего фотонного кристалла возьмем $d_a^0 = 0.4$ мкм и $d_b^0 = 0.24$ мкм; ξ определяется для каждого слоя с помощью генератора случайных чисел. Величину Δd будем использовать для контроля величины разупорядоченности структуры. Количество элементарных ячеек (периодов) фотонного кристалла обозначим буквой N . Гауссов импульс на входе в систему описывается огибающей вида $A(t) = A_0 \exp(-t^2 / 2t_p^2)$, где A_0 – амплитуда, t_p – длительность импульса. Длительность начального импульса $t_p = 50$ фс, его центральная длина волны равна 1.064 мкм и находится вблизи края запрещенной зоны. Последний факт имеет большое значение, поскольку для одномерных кристаллов всегда существует частотная область вблизи запрещенной зоны, в которой выполняются условия локализации (так называемый критерий Иоффе – Регеля) [11]. Зависимость интенсивности прошедшего света от времени позволяет делать заключения о режиме взаимодействия импульса со структурой.

Величина коэффициента нелинейности n_2 должна быть достаточно большой, чтобы сказываться на характеристиках излучения; в нашей задаче она определяется произведением $n_2 I_0 \sim 0.01$, где I_0 – интенсивность света, и составляет порядка нескольких сотых. Это довольно большие величины, однако их принятие оправдано, во-первых, необходимостью выяснить общие закономерности (пусть даже ценой некоторой условности рассматриваемой структуры). Во-вторых, это позволяет уменьшить длину структуры, которая в наших расчетах состоит из 50 периодов. Нелинейными будем считать только вторые слои в каждой элементарной ячейке (с показателем преломления 1.5); этого достаточно, поскольку именно в этих слоях преимущественно происходит локализация излучения.

2. Результаты расчетов

Обратимся сначала к изучению хода затухания интенсивности импульса, прошедшего через разупорядоченную структуру. Результаты расчетов представлены на рис. 1 для двух величин параметра беспорядка. Видно, что отклонение от строгой экспоненциальности имеет место уже в линейном случае ($n_2 = 0$), поскольку в одномерных случайных средах локализация наблюдается при любом уровне беспорядка. Нелинейность приводит к увеличению отклонения поведения «хвоста» от экспоненциального, что можно трактовать как «индуцированную светом локализацию» в полном соответствии с расчетами для трехмерных случайных сред [9]. Другими словами, всё большая доля фотонов «блуждает» по структуре на протяжении длительного времени. При этом, чем больше уровень беспорядка, тем более сильная нелинейность требуется для наблюдения отклонений общего хода кривых от линейного случая. Таким образом, нелинейность и беспорядок являются в некотором смысле конкурирующими факторами: большой уровень беспорядка подавляет проявления нелинейности на больших временах. Вместе с тем, действие обоих факторов направлено в одну сторону: они оба стремятся прижать «хвост» к временной оси. Как показывают расчеты, не представленные здесь, справедливо и обратное: большое значение коэффициента нелинейности означает необходимость сильнее увеличивать

степень беспорядка, чтобы наблюдать отклонения от поведения более упорядоченных систем. В случае $n_2 I_0 = 0.05$ увеличение разупорядоченности практически не изменяет поведение «хвоста» на больших временах.

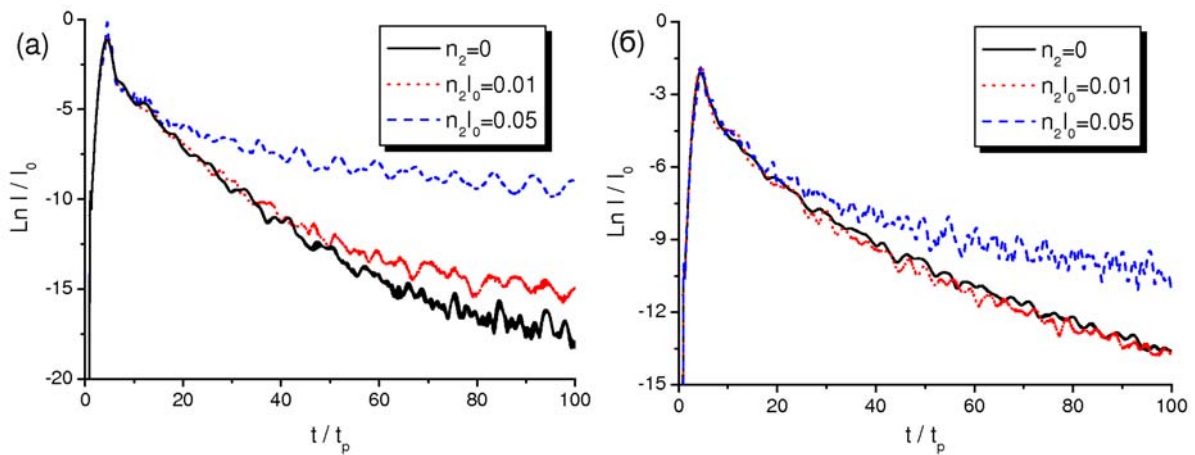


Рис. 1. Зависимость логарифма интенсивности излучения от времени для импульсов, прошедших через фотонный кристалл с различным коэффициентом нелинейности. Параметр беспорядка равен (а) $\Delta d = 0.05$, (б) $\Delta d = 0.1$ мкм. Усреднение проведено по 25 реализациям.

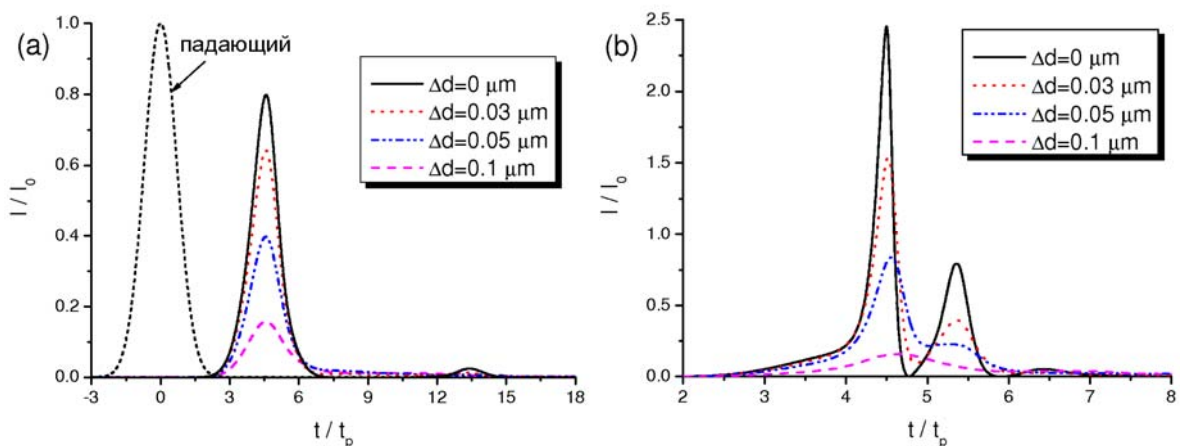


Рис. 2. Профили импульсов, прошедших через фотонный кристалл с различным уровнем беспорядка. Коэффициент нелинейности равен (а) $n_2 I_0 = 0.01$, (б) $n_2 I_0 = 0.05$. Усреднение проведено по 25 реализациям.

Подчеркнем, что указанные закономерности справедливы именно для больших времен, когда проявляются статистические эффекты типа локализации. Теперь рассмотрим изменение динамики импульса на малых временах, т.е. изучим изменение его формы при одновременном влиянии беспорядка и нелинейности. На рис. 2 приведены результаты расчетов профилей импульсов для двух значений коэффициента нелинейности. В случае относительно слабой нелинейности (рис. 2(а)) беспорядок приводит лишь к затуханию проходящего импульса и усилению отражения, причем максимум интенсивности прошедшего излучения движется с той же скоростью. Сильная нелинейность приводит к реализации в фотонном кристалле эффектов компрессии и распада импульса, как видно из рис. 2(б). Беспорядок сглаживает и

подавляет эти проявления, хотя при умеренном его уровне импульс остается по-прежнему более сжатым, чем в случае слабой нелинейности или отсутствия таковой. При увеличении беспорядка форма импульса симметризуется. Более того, максимум прошедшего импульса немного сдвигается во времени, т.е. сильная нелинейность действует *совместно* с беспорядком таким образом, чтобы замедлить распространение импульса. Ничего подобного не видно в случае малой нелинейности. Другими словами, так же, как и на больших временах, анализ профилей импульсов позволяет утверждать, что нелинейность и беспорядок в некоторых отношениях являются противоположно направленными факторами, а в других – действующими в одном направлении.

Заключение

Таким образом, с помощью численного моделирования исследовано, как сочетаются факторы беспорядка и нелинейности при воздействии на сверхкороткий импульс света, распространяющийся в многослойной структуре. По скорости затухания «хвоста» импульса сделан вывод о конкурирующем характере этих факторов, хотя оба они ведут к усилению локализации фотонов в структуре. Исследование профилей импульсов позволяет заключить, что, с одной стороны, беспорядок подавляет искажение формы импульса (компрессию, распад), а с другой стороны, вместе с нелинейностью способствует замедлению импульса.

Результаты, сообщаемые в данной работе, были получены в предположении мгновенного отклика нелинейной среды. Следующим шагом будет исследование влияния инерционного характера нелинейности на динамику импульсов в разупорядоченных фотонных кристаллах, а также на эффект самозахвата импульса [10] в такой структуре.

Благодарности

Работа была поддержана БРФФИ (проект № Ф13М-038).

Литература

1. Anderson P. W. / Absence of diffusion in certain random lattices // *Phys. Rev.* – 1958. – Vol. 109, № 5. – P. 1492—1505.
2. Wiersma D. S., Bartolini P., Lagendijk A., Righini R. / Localization of light in a disordered medium // *Nature.* – 1997. – Vol. 390, № 6661. – P. 671—673.
3. Störzer M., Gross P., Aegerter C. M., Maret G. / Observation of the critical regime near Anderson localization of light // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – Vol. 96, № 6. – P. 063904.
4. Schwartz T., Bartal G., Fishman S., Segev M. / Transport and Anderson localization in disordered two-dimensional photonic lattices // *Nature.* – 2007. – Vol. 446, № 7131. – P. 52—55.
5. Patterson M., Hughes S., Combrie S., Tran N.-V.-Q., De Rossi A., Gabet R., Jaouen Y. / Disorder-induced coherent scattering in slow-light photonic crystal waveguides // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – Vol. 102, № 25. – P. 253903.
6. Gredeskul S. A., Kivshar Yu. S., Asatryan A. A., Bliokh K. Y., Bliokh Yu. P., Freilikher V. D., Shadrivov I. V. / Anderson localization in metamaterials and other complex media // *Low Temp. Phys.* – 2012. – Vol. 38, № 7. – P. 570—602.
7. Lapyteva T. V., Bodyfelt J. T., Flach S. / Subdiffusion of nonlinear waves in two-dimensional disordered lattices // *Europhys. Lett.* – 2012. – Vol. 98, № 6. – P. 60002.
8. Jovic D. M., Kivshar Yu. S., Denz C., Belic M. R. / Anderson localization of light near boundaries of disordered photonic lattices // *Phys. Rev. A.* – 2011. – Vol. 83, № 3. – P. 033813.

9. Conti C., Angelani L., Ruocco G. / Light diffusion and localization in three-dimensional nonlinear disordered media // Phys. Rev. A. – 2007. – Vol. 75. – P. 033812.
10. Novitsky D. V. / Pulse trapping inside a one-dimensional photonic crystal with relaxing cubic nonlinearity // Phys. Rev. A. – 2010. – V. 81. – P. 053814.
11. Vlasov Yu. A., Kaliteevski M. A., Nikolaev V. V. Different regimes of light localization in a disordered photonic crystal // Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 60. – P.1555-1562.

Ultrashort light pulses in nonlinear disordered multilayer structures

D. V. Novitsky

Institute of Physics NASB, 220072 Minsk, Belarus
E-mail: dvnovitsky@tut.by

Propagation of ultrashort light pulses in nonlinear disordered photonic crystals is studied by using numerical simulations in time domain. We consider the case of instantaneous Kerr nonlinearity of the structure materials. The competitive nature of disorder and nonlinearity is revealed on the long and short timescales.

Keywords: photonic crystal, disordered structure, ultrashort pulse, optical nonlinearity.

Структура освещения и свойства трехмерной визуализации в оптической когерентной микроскопии

А. А. Гребенюк^a, В. П. Рябухо^{a,b}

^a *Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского,
ул. Астраханская 83, 410012 Саратов, Россия*

^b *Институт точной механики и управления Российской академии наук,
ул. Рабочая 24, 410028 Саратов, Россия
E-mail: grebenyukaa@yandex.ru*

Методы оптической когерентной микроскопии (ОКМ) позволяют проводить трехмерную визуализацию полупрозрачных объектов, используя селекцию интерференционного сигнала с различных глубин исследуемого объекта. Структура и свойства освещения в ОКМ влияют на пространственное разрешение и возможности численной фокусировки восстанавливаемых изображений. В данной работе исследуется возможность увеличения поперечного разрешения при сохранении большой максимальной дистанции численной перефокусировки на основе использования структурированного освещения в ОКМ.

Ключевые слова: оптическая когерентная микроскопия, структурированное освещение, численная фокусировка, трехмерная визуализация, пространственная когерентность.

Введение

Методы оптической когерентной томографии (ОКТ) / оптической когерентной микроскопии (ОКМ) позволяют проводить трехмерную визуализацию полупрозрачных объектов (технических и биологических) на основе низкокогерентной интерферометрии, в которой в формировании интерференционного сигнала принимает участие не все объектное поле, а лишь его часть, взаимно когерентная с опорным полем. Это дает возможность неинвазивной оптической селекции сигнала от различных слоев внутри исследуемого объекта и визуализации его трехмерной структуры [1].

Методы ОКМ/ОКТ могут быть реализованы как с использованием механического сканирования продольной структуры объекта (путем смещения оптических элементов схемы или самого объекта) [2,3], так и на основе спектрального анализа (путем сканирования центральной временной частоты квазимонохроматического освещения или спектрального анализа результирующего поля в плоскости регистрации при широкополосном освещении) [4-8]. Последние называются методами ОКМ/ОКТ в "Фурье-области". Для их успешной реализации в условиях использования относительно больших числовых апертур микрообъективов, используются различные алгоритмы численной фокусировки [4-10].

Системы ОКМ в Фурье-области, использующие алгоритмы численной фокусировки вместо механического сканирования в продольном направлении, весьма перспективны для скоростной высокоразрешающей трехмерной визуализации. Недавно было показано, что применение специальных алгоритмов, учитывающих свойства апертуры освещения, позволяет проводить численную фокусировку даже в условиях широкой апертуры освещения в конфокальном [11] и полнопольном [12] режимах.

Использование широкой апертуры освещения дает ряд преимуществ, снижая когерентные шумы и улучшая поперечное разрешение. Однако, как было показано в работах [11,12], оно также приводит к ослаблению сигнала из расфокусированных областей объекта, даже при применении соответствующих алгоритмов численной фокусировки. Для ОКМ в Фурье-области это может приводить к ограничению глубины изображаемой части пространства, или необходимости дополнительного

механического сканирования положения фокуса, снижая скорость трехмерной визуализации.

Данная работа посвящена исследованию возможности достижения высокого поперечного разрешения, характерного для ОКМ с широкой апертурой освещения, при сохранении достаточно большой максимальной дистанции численной перефокусировки. Показано, что использование структурированного освещения в сочетании с соответствующей апостериорной численной обработкой восстанавливаемых изображений позволяет достигать высокого поперечного разрешения при большой максимальной дистанции численной перефокусировки.

Влияние структуры освещения на поперечное разрешение и свойства численной фокусировки в оптической когерентной микроскопии

В качестве оптической схемы ОКМ будем рассматривать широко распространенную схему на основе интерференционного микроскопа Линника (в конфокальном и полнопольном режимах). ОКМ в Фурье-области позволяет восстанавливать функцию взаимной когерентности объектного и опорного полей при квазимонохроматическом освещении на множестве временных частот, которую можно интерпретировать как взаимную спектральную плотность объектного и опорного полей. Уравнения для такого сигнала в случаях полнопольного ОКМ [12] и конфокального ОКМ в режиме синтезированной апертуры [11] имеют сходную форму, где наряду с физической апертурой объективов равную по важности роль выполняет "апертура освещения", определяемая свойствами освещающего поля (хотя присутствует и ряд отличий – см. [11,12]).

Под апертурой освещения в случае конфокального ОКМ будем понимать комплексную амплитуду освещающего поля непосредственно после прохождения апертуры микрообъектива на этапе освещения, а в случае полнопольного ОКМ – величину [12]

$$A_i(\omega; x_0, y_0) = I_0(\omega; x_0, y_0) A^*(\omega; -x_0, -y_0) r_R \left(\omega; -k \frac{x_0}{f'}, -k \frac{y_0}{f'} \right), \quad (1)$$

где $I_0(\omega; x_0, y_0)$ – спектральная плотность освещающего поля непосредственно после прохождения апертуры микрообъектива на этапе освещения; A – апертурная функция объективов; r_R – амплитудный коэффициент отражения опорного зеркала; ω – круговая временная частота поля; $k = \omega/c$ – волновое число; c – скорость света в вакууме; f' – заднее фокусное расстояние микрообъективов. С некоторыми оговорками, использование этой терминологии позволяет делать выводы, применимые как для полнопольного, так и для конфокального (в режиме синтезированной апертуры) режимов ОКМ, хотя следует помнить, что в каждом из этих случаев под апертурой освещения имеются в виду несколько отличающиеся величины.

На Рис. 1 (а) представлены результаты численного моделирования поперечной формы импульсного отклика $\Gamma_{PSF}(\omega; x_S, y_S)$ (распределения функции когерентности при ОКМ визуализации (в отсутствие дефокусировки) точечного рассеивателя при квазимонохроматическом освещении с $\lambda_0 = 700$ нм) для случая ОКМ с числовой апертурой микрообъективов $NA=0.4$ и различным размером и формой апертуры освещения. Наряду с обычными апертурами освещения (точечной и круговой), рассмотрен вариант структурированного освещения – с апертурой освещения, состоящей из четырех кругов с малым радиусом (0.005 в значениях числовой апертуры), центры которых максимально удалены от оптической оси (на $NA_c=0.395$) и

друг от друга (Рис. 1 (б)). Поскольку в этом случае импульсный отклик не симметричен относительно оптической оси, на Рис. 1 (а) представлены два его сечения в направлениях, указанных во вставке Рис. 1 (а).

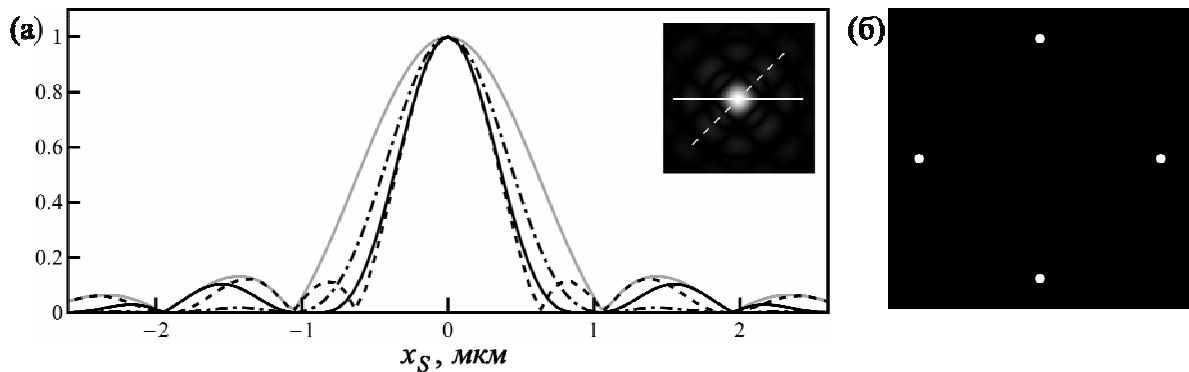


Рис. 1. (а) Нормированные распределения модуля комплексной функции когерентности в сфокусированном ОКМ сигнале от точечного рассеивателя при квазимонохроматическом освещении с различной формой апертуры освещения. Сплошная серая линия соответствует $|\Gamma_{PSF}(\omega; x_S, 0)|$ при точечной апертуре освещения $NA_i \rightarrow 0$; штрих-пунктирная черная линия соответствует $|\Gamma_{PSF}(\omega; x_S, 0)|$ при круговой апертуре освещения с $NA_i = NA = 0.4$. Сплошная и штриховая черные линии соответствуют $|\Gamma_{PSF}(\omega; x_S, 0)|$ и $|\Gamma_{PSF}(\omega; x_S / \sqrt{2}, x_S / \sqrt{2})|$ при структурированном освещении (с апертурой освещения, представленной на Рис. 1 (б)). (б) Схема апертуры освещения для улучшения характеристик визуализации (в силу малости размеров освещенных кругов, пропорции на схеме не соблюдены – см. описание размеров в тексте).

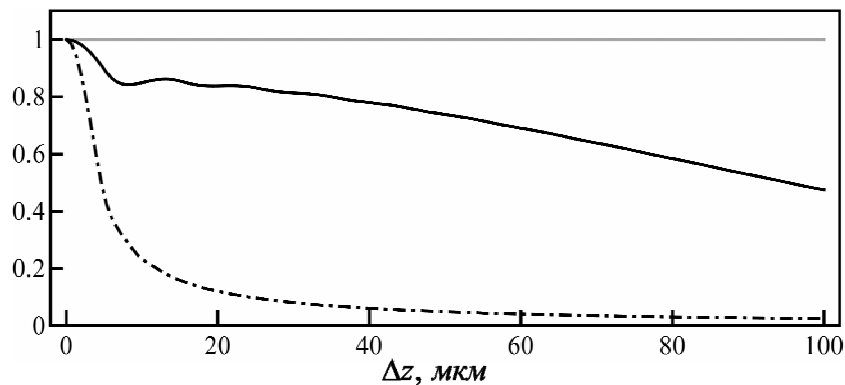


Рис. 2. Изменение амплитуды в центре импульсного отклика $|\Gamma_{PSF}(\omega; 0, 0)|$ при дефокусировке Δz после применения соответствующего алгоритма численной фокусировки. Сплошная серая линия соответствует точечной апертуре освещения $NA_i \rightarrow 0$; штрих-пунктирная черная линия соответствует круговой апертуре освещения с $NA_i = NA = 0.4$; сплошная черная линия соответствует структурированному освещению (с апертурой освещения, представленной на Рис. 1 (б))

Как видно из Рис. 1 (а), использование широкой круговой апертуры освещения приводит к сужению импульсного отклика и подавлению боковых лепестков по

сравнению с точечной апертурой освещения. Оба этих эффекта имеют большое значение для качества ОКМ визуализации.

С другой стороны, использование широкой круговой апертуры освещения приводит к существенному ослаблению сигнала при дефокусировке (Рис. 2). Если величина дефокусировки визуализируемых структур объекта достаточно мала и чувствительность ОКМ позволяет детектировать расфокусированный сигнал, несмотря на ослабление, 3D-визуализация может быть реализована без механических смещений объекта или элементов оптической схемы. В противном случае, затухание сигнала при дефокусировке приводит к необходимости некоторого механического сканирования, что снижает скорость визуализации.

Использование структурированного освещения (например, с апертурой освещения, представленной на Рис. 1 (б)) позволяет разрешить эту проблему, формируя сигнал с высоким разрешением, амплитуда которого затухает с дефокусировкой значительно слабее, чем амплитуда сигнала при круговой апертуре освещения (Рис. 2). Различные варианты структуры освещения могут быть использованы для дальнейшего устранения ослабления сигнала при дефокусировке, повышения симметричности импульсного отклика и т.д.

Заключение

В данной работе проведен анализ возможности достижения высокого поперечного разрешения (характерного для ОКМ с широкой апертурой освещения) при достаточно большой максимальной дистанции численной перефокусировки (характерной для ОКМ с узкой апертурой освещения) путем применения структурированного освещения при 3D визуализации с использованием ОКМ в Фурье-области.

Предложены методы структурированного освещения, позволяющие достигать высокого поперечного разрешения в сочетании с достаточно большой максимальной дистанцией численной фокусировки при использовании соответствующих алгоритмов численной фокусировки. Полученные для ОКМ результаты равно применимы к решению аналогичных задач в системах цифровой голографической микроскопии.

Литература

1. Optical coherence tomography / Ed. W. Drexler and J. G. Fujimoto. – Berlin Heidelberg New York: Springer, 2008. – 1346 p.
2. Huang D., Swanson E. A., Lin C. P., Schuman J. S., Stinson W. G., Chang W., Hee M. R., Flotte T., Gregory K., Puliafito C. A., Fujimoto J. G. / Optical coherence tomography // Science. – 1991. – Vol. 254. – P. 1178-1181.
3. Dubois A., Grieve K., Moneron G., Lecaque R., Vabre L., Voccaro C. / Ultrahigh-resolution full-field optical coherence tomography // Applied Optics. – 2004. – Vol. 43, № 14. – P. 2874-2883.
4. Yu L. F., Kim M. K. / Wavelength-scanning digital interference holography for tomographic three-dimensional imaging by use of the angular spectrum method // Optics Letters. – 2005. – Vol. 30, № 16. – P. 2092-2094.
5. Povazay B., Unterhuber A., Hermann B., Sattmann H., Arthaber H., Drexler W. / Full-field time-encoded frequency-domain optical coherence tomography // Optics Express. – 2006. – Vol. 14, № 17. – P. 7661-7669.
6. Montfort F., Colomb T., Charriere F., Kuhn J., Marquet P., Cuche E., Herminjard S., Depeursinge C. / Submicrometer optical tomography by multiple-wavelength digital holographic microscopy // Applied Optics. – 2006. – Vol. 45, № 32. – P. 8209-8217.

7. Hillmann D., Luhrs C., Bonin T., Koch P., Huttmann G. / Holography-holographic optical coherence tomography // *Optics Letters*. – 2011. – Vol. 36, № 13. – P. 2390-2392.
8. Ralston T. S., Marks D. L., Carney P. S., Boppart S. A. / Interferometric synthetic aperture microscopy // *Nature Physics*. – 2007. – Vol. 3. – P. 129-134.
9. Marks D. L., Ralston T. S., Boppart S. A., Carney P. S. / Inverse scattering for frequency-scanned full-field optical coherence tomography // *J. Opt. Soc. Am. A*. – 2007. – Vol. 24, № 4. – P. 1034-1041.
10. Grebenyuk A. A., Ryabukho V. P. / Numerical correction of coherence gate in full-field swept-source interference microscopy // *Optics Letters*. – 2012. – Vol. 37, № 13. – P. 2529-2531.
11. Grebenyuk A. A., Ryabukho V. P. / Numerical reconstruction of 3D image in Fourier domain confocal optical coherence microscopy // *Proceedings of the International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT'2012)*. – 2013. – P. 1–5.
12. Grebenyuk A., Federici A., Ryabukho V., Dubois A. / Numerically focused full-field swept-source optical coherence microscopy with low spatial coherence illumination // *Applied Optics*. – 2014. – Vol. 53, № 8. – P. 1697-1708.

Illumination structure and three-dimensional imaging properties in optical coherence microscopy

A. A. Grebenyuk ^a, V. P. Ryabukho ^{a,b}

^a*Saratov State University, Astrakhanskaya str. 83, 410012 Saratov, Russia*

^b*Institute of Precision Mechanics and Control, Russian Academy of Sciences,*

Rabochaya str. 24, 410028 Saratov, Russia

E-mail: grebenyukaa@yandex.ru

Methods of optical coherence microscopy (OCM) allow for three-dimensional imaging of semitransparent objects by using gating of the interference signal from different depths of an investigated object. The structure and properties of illumination in OCM influence the spatial resolution and the possibilities of numerical focusing of the reconstructed images. In this paper we investigate the possibility of increasing the transverse resolution while preserving large maximum numerical focusing distance by using structured illumination in OCM.

Keywords: optical coherence microscopy, structured illumination, numerical focusing, three-dimensional imaging, spatial coherence.

Определение оптимальных параметров оптической схемы для получения радиально или азимутально поляризованного лазерного излучения

С. В. Солоневич, Н. А. Хило, А. А. Рыжевич

Институт физики НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь
E-mail: a.ryzhevich@dragon.bas-net.by

Исследован метод формирования радиально и азимутально поляризованных световых пучков с использованием двуосного кристалла в условиях конической рефракции. Разработана методика определения оптимальных параметров оптических элементов при создании преобразователя для получения радиально либо азимутально поляризованного лазерного излучения в зависимости от материала используемого кристалла.

Ключевые слова: двуосный кристалл, угол конусности, поляризация света, аксикон.

Введение

В настоящее время наблюдается возрастание интереса к световым пучкам, обладающим азимутальной (векторы электрической составляющей перпендикулярны направлению распространения электромагнитной волны и при этом лежат на касательных к окружностям, центры которых находятся на оптической оси пучка) и, особенно, радиальной поляризацией (векторы электрической составляющей поля лежат на лучах, радиально расходящихся от оптической оси пучка) [1, 2, 3]. Интерес к данным пучкам объясняется, прежде всего, инвариантностью особенностей их отражения от цилиндрических и конических поверхностей поверхности даже при больших углах падения, благодаря чему можно производить контроль качества изделий, имеющих аксиальную симметрию с большей точностью, а также формировать аксиально симметричные перетяжки линзовыми системами с высокой числовой апертурой. Радиально поляризованные пучки, сфокусированные объективами с высокой числовой апертурой, имеют в фокусе сильную нераспространяющуюся продольную составляющую электрического поля и могут обеспечить существенно меньшие размеры светового пятна в фокусной плоскости по сравнению с линейно и циркулярно поляризованными пучками, благодаря чему позволяют обеспечить высокую точность лазерной обработки материалов, высокую плотность мощности в месте взаимодействия излучения с веществом. Кроме того, они могут быть использованы для захвата и манипуляции частицами меньших размеров, чем это возможно с пучками, имеющими линейную или циркулярную поляризацию. В [3] был предложен и экспериментально реализован метод формирования лазерного пучка с радиальной поляризацией на основе двуосного кристалла. В настоящей работе проведено исследование указанного метода с целью оптимизации параметров оптической схемы в зависимости от материала двуосного кристалла.

1. Специфика метода формирования азимутально и радиально поляризованного излучения с применением двуосного кристалла

Предложенный в [3] метод получения азимутально либо радиально поляризованных световых пучков заключается в следующем. Исходный линейно поляризованный монохроматический конический световой пучок направляют на двуосный кристалл, ось x или y которого ориентирована параллельно входной грани кристалла и плоскости колебаний напряженности электрического поля входящего светового пучка таким образом, что ось конуса волновых векторов светового пучка

перпендикулярна входной грани кристалла. В этом случае в кристалле возбуждаются две волны с поляризацией $\vec{c}_+ = (1 + \cos(\varphi))\vec{e}_1 + \sin(\varphi)\vec{e}_2$ и $\vec{c}_- = (1 - \cos(\varphi))\vec{e}_1 - \sin(\varphi)\vec{e}_2$ и различающимися фазовыми скоростями. Результирующее поле в кристалле представляет собой интерференцию указанных конических пучков и зависит на выходе от толщины кристалла. Расчет дифракционного интеграла дает для амплитуды выходного поля выражение

$$\vec{A}(\rho, L) = M_0(q_{in}\rho) \cos(\alpha q_{in}L) \vec{e}_1 - M_1(q_{in}\rho) \sin(\alpha q_{in}L) \vec{e}_\rho \quad (1)$$

Здесь ρ – радиальная цилиндрическая координата, L – толщина кристалла, α – параметр анизотропии кристалла, $q_{in} = k_0 \sin(\gamma)$, γ – угол конусности падающего бесселева светового пучка (БСП), \vec{e}_1 – вектор поляризации падающего пучка, \vec{e}_ρ – единичный вектор радиальной поляризации, $k_0 = 2\pi/\lambda$, λ – длина волны излучения, $M_0(q_{in}\rho)$ и $M_1(q_{in}\rho)$ – аксиально симметричные функции, определяемые функцией распределения амплитуды входного поля.

Из (1) следует, что выходное поле будет полностью радиально поляризовано при соблюдении условия

$$\alpha q_{in}L = (2n + 1)\pi/2 \quad (2)$$

Аналогично для случая поляризации падающего пучка вдоль оси y , получим для выходного поля

$$\vec{A}(\rho, L) = M_0(q_{in}\rho) \cos(\alpha q_{in}L) \vec{e}_2 + M_1(q_{in}\rho) \sin(\alpha q_{in}L) \vec{e}_\varphi \quad (3)$$

где \vec{e}_φ – единичный вектор азимутальной поляризации.

Как видно из (3), в данном случае имеет место преобразование линейно поляризованного конического светового пучка в пучок азимутальной поляризации. Условие полного преобразования состояния поляризации в азимутальную совпадает с условием (2). При использовании в качестве входного линейно поляризованного БСП нулевого порядка с соответствующим условию (2) углом конусности радиально и азимутально поляризованные компоненты представляют собой БСП первого порядка. Таким образом, в кристалле происходит преобразование как состояния поляризации падающего пучка, так и порядка бесселевой функции:

$$\vec{A}(\rho, L) = a_0 J_0(q_{in}\rho) \cos(\alpha q_{in}L) \vec{e}_2 + a_0 J_1(q_{in}\rho) \sin(\alpha q_{in}L) \vec{e}_\varphi, \quad (4)$$

$$\vec{A}(\rho, L) = a_0 J_0(q_{in}\rho) \cos(\alpha q_{in}L) \vec{e}_1 - a_0 J_1(q_{in}\rho) \sin(\alpha q_{in}L) \vec{e}_\rho, \quad (5)$$

где J_0 и J_1 – функции Бесселя нулевого и первого порядков соответственно, a_0 – постоянный амплитудный множитель.

Из (2) следует, что для полного преобразования угол конусности светового пучка должен составлять

$$\gamma = \arcsin((2n+1)\lambda/4L\alpha), \quad (6)$$

где n – любое целое число, λ – длина волны излучения, α – параметр анизотропии используемого двуосного кристалла, L – толщина (длина) этого кристалла. Путем выбора одной из двух ориентаций плоскости колебаний напряженности электрического поля входного пучка относительно осей x и y кристалла осуществляется выбор необходимой поляризации выходного пучка. Если плоскость колебаний напряженности электрического поля входного пучка параллельна оси x кристалла, на выходе формируется радиально поляризованный конический световой пучок, если плоскость колебаний напряженности электрического поля входящего

светового пучка параллельна оси у кристалла, на выходе получают азимутально поляризованный конический световой пучок.

2. Оптимизация метода формирования азимутально и радиально поляризованного излучения с применением двуосного кристалла

В [3] для того, чтобы сформировать начальный конический пучок с углом конусности, обеспечивающим полное преобразование входного излучения в радиально или азимутально поляризованное, используется комбинация аксикона, формирующего БСП, и перестраиваемого телескопа, с помощью которого можно плавно варьировать угол конусности этого БСП. Оптическую схему метода можно существенно упростить и сделать более компактной, если для получения БСП, падающего на кристалл, использовать аксикон, непосредственно создающий БСП с оптимальным углом конусности. Более того, двуосный кристалл можно соединить с аксиконом в моноблок, сделав при этом плоскую поверхность аксикона выходной и прикрепив к ней кристалл. Для того, чтобы расчетным образом определить необходимый угол конусности светового пучка, при малых углах конусности можно воспользоваться формулой $\gamma = (m + 1/2)\lambda / 2\alpha L$, следующей из (6). Однако параметр анизотропии у различных конкретных кристаллов, даже одинаковых по химическому составу и кристаллической структуре, может существенно отличаться. Так для кристалла КТР, согласно различным справочным данным, он может находиться в диапазоне $0,0144 \div 0,0160$. Соответственно, наименьший оптимальный угол конусности светового пучка для кристалла КТР длиной 12 мм может составлять от 0,047 до 0,052 градуса. Таким образом, точности расчета оптимального угла конусности в некоторых конкретных случаях, особенно для высокоанизотропных кристаллов длиной несколько миллиметров и более, может оказаться недостаточно для полного преобразования начального излучения в излучение с нужной поляризацией. Более того, сами кристаллы зачастую изготавливаются с погрешностью относительно заказанных размеров. С другой стороны, в силу технических причин, минимальный угол при основании стеклянного аксикона составляет величину не менее 0,25 градуса. Наиболее качественно удается изготовить аксиконы с углами при основании от 1 до 5 градусов. Поскольку угол конусности БСП при малых углах и показателе преломления материала аксикона 1,5 примерно в 2 раза меньше угла при основании аксикона, оптимальная толщина кристалла КТР должна находиться в пределах от 1,2 до 6,0 мм. Чтобы создать максимально простую оптическую схему, необходимо точно согласовать толщину кристалла и угол при основании аксикона. Чтобы определить для конкретного кристалла оптимальный с точки зрения преобразования в радиально/азимутально поляризованное излучение угол конусности светового пучка, мы предложили экспериментальный метод, основанный на том, что в условиях конической рефракции из расходящегося светового пучка формируются многокольцевые световые пучки с винтовой дислокацией волнового фронта либо без нее [4], причем кольцевые максимумы многокольцевого светового пучка с дислокацией волнового фронта первого порядка соответствуют по углу конусности конусным световым пучкам с радиальной поляризацией при условии полного преобразования. Минимальный угол полного преобразования соответствует углу расходимости первого кольца многокольцевого светового пучка с дислокацией волнового фронта $\gamma_{\min} = \lambda / 4\alpha L$.

Для быстрого экспериментального определения угла конусности светового пучка, при котором осуществляется полное преобразование исходного пучка в радиально поляризованный, использовалась оптическая схема, показанная на рисунке 1.

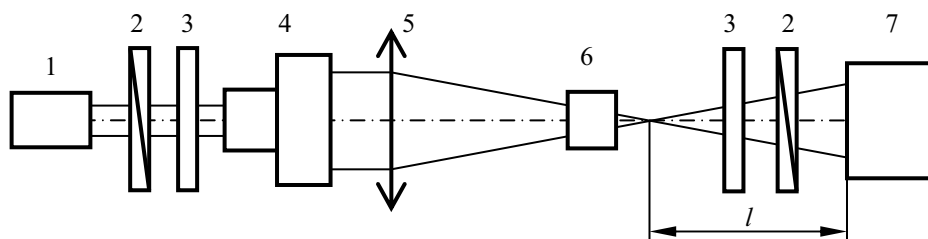


Рис. 1 – Оптическая схема для определения оптимальных с точки зрения преобразования в радиально поляризованное излучение углов конусности исходного пучка: 1 – лазер, 2 – поляризатор, 3 – пластинка $\lambda/4$, 4 – телескоп, 5 – линза, 6 – кристалл, 7 – камера.

Данная схема позволяет с точностью в одну сотую долю градуса находить угол конусности для максимально эффективного преобразования линейно поляризованного светового излучения в радиально поляризованное (см. рисунок 2). Непосредственно с точностью до миллиметра измеряются расстояние l от фокуса линзы до плоскости датчика CCD-камеры и расстояние от центра многокольцевого пучка до середины соответствующего кольцевого максимума в поперечном распределении интенсивности формируемого многокольцевого пучка.

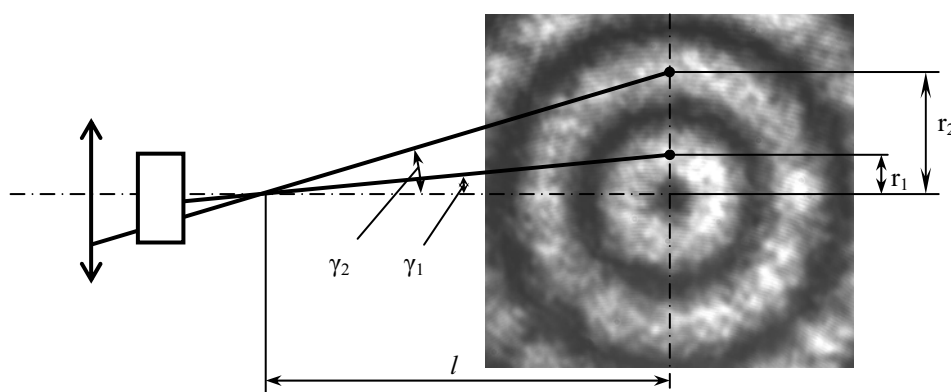


Рис. 2. Схема проведения измерений оптимальных углов конусности.

Использовались следующие параметры оптической схемы: лазер ГН-25-1, линза ($f=19\text{см}$ или 5см), кристалл (толщина $L = 12\text{мм}$ или $3,5\text{ мм}$), расстояние от фокуса линзы до камеры $l = 1\text{ м}$ или $0,5\text{ м}$, CCD-камера с квадратными пикселями размером $1\text{ pix} = 6,45\text{мкм}$. Определенные экспериментально значения оптимальных углов конусности приведены в Таблице.

Заключение

Разработанная методика определения оптимальных углов конусности будет полезна при серийном производстве генераторов радиально/азимутально поляризованного излучения, поскольку позволит существенно сократить издержки за счет сокращения количества используемых оптических элементов и объема дорогостоящих двусосных кристаллов.

Таблица. Расчет оптимальных углов конусности

S = 3,5 мм, f = 50 мм, l = 500 мм.	
кольцо 1	кольцо 2
$r_1 = 225\text{pix} = 1451,25\text{ мкм}$	$r_2 = 650\text{pix} = 4192,50\text{ мкм}$
$\text{tg}(\gamma_1) = 0,0029025$	$\text{tg}(\gamma_2) = 0,008385$
$\gamma_1 = 0,1663^\circ$	$\gamma_2 = 0,4804^\circ$

S = 3,5 мм, f = 190 мм, l = 500 мм.		
КОЛЬЦО 1	КОЛЬЦО 2	
$r_1 = 230\text{pix} = 1483,50 \text{ мкм}$ $\text{tg}(\gamma_1) = 0,002967$ $\gamma_1 = 0,1699^\circ$	$r_2 = 660\text{pix} = 4257,00\text{мкм}$ $\text{tg}(\gamma_2) = 0,008514$ $\gamma_2 = 0,4878^\circ$	
S = 12,0 мм, f = 50 мм, l = 500 мм.		
КОЛЬЦО 1	КОЛЬЦО 2	КОЛЬЦО 3
$r_1 = 65\text{pix} = 419,25 \text{ мкм}$ $\text{tg}(\gamma_1) = 0,0008385$ $\gamma_1 = 0,0480^\circ$	$r_2 = 188\text{pix} = 1212,60 \text{ мкм}$ $\text{tg}(\gamma_2) = 0,0024252$ $\gamma_2 = 0,1389^\circ$	$r_3 = 320\text{pix} = 2064,00 \text{ мкм}$ $\text{tg}(\gamma_3) = 0,004128$ $\gamma_3 = 0,2365^\circ$
S = 12,0 мм, f = 19 см, l = 1,0 м.		
КОЛЬЦО 1	КОЛЬЦО 2	КОЛЬЦО 3
$r_1 = 130\text{pix} = 838,50 \text{ мкм}$ $\text{tg}(\gamma_1) = 0,0008385$ $\gamma_1 = 0,0480^\circ$	$r_2 = 375\text{pix} = 2418,75 \text{ мкм}$ $\text{tg}(\gamma_2) = 0,002419$ $\gamma_2 = 0,1386^\circ$	$r_3 = 635\text{pix} = 4095,75 \text{ мкм}$ $\text{tg}(\gamma_3) = 0,004096$ $\gamma_3 = 0,2347^\circ$

Литература

1. Kozawa Y., Sato S. / Generation of a radially polarized laser beam by use of a conical Brewster prism // OPTICS LETTERS. – 2005. – Vol. 30, № 22. - P. 3063-3065.
2. Yonezawa K., Yuichi Y., Sato S. Generation of a radially polarized laser beam by use of the birefringence of a c-cut Nd:YVO4 crystal // OPTICS LETTERS. – 2006. - Vol. 31, №14. - / P. 2151-2153.
3. Khilo, N.A. A high-efficient method for generating radially and azimuthally polarized Bessel beams using biaxial crystals / N.A. Khilo, Turki S.M. Al-Saud, Soliman H. Al-Khowaiter, Muhanna K. Al-Muhanna, S.V. Solonevich, N.S. Kazak, A.A. Ryzhevich // Optics Communications. – 2012. – Vol. 285, № 24. – P. 4807-4810.
4. Казак Н.С., Катранжи Е.Г., Рыжевич А.А. Формирование и преобразование небесселевых многокольцевых световых пучков // ЖПС. – 2002. – Т. 69, №2. – С. 242–247

Determination of optimal parameters of optical scheme for generation of radially or azimuthally polarized laser radiation

S. V. Solonevich, N. A. Khilo, A. A. Ryzhevich,

Institute of Physics of NAS of Belarus, 220072 Minsk, Belarus

E-mail: a.ryzhevich@dragon.bas-net.by

We investigated the method of radially or athimuthally polarized laser beams formation using biaxial crystal under conditions of conical refraction. We developed a technique for optical elements parameters optimization for creation of a converter for generation of radially or athimuthally polarized laser radiation in dependence on material of using crystal.

Keywords: laser radiation, converter, radial and athimuthal polarization, biaxial crystal, optimization.

Формирование бесселевых световых пучков с помощью компьютерно-синтезированных дифракционных оптических элементов

Я. Д. Курапов, А. А. Казак, Д. В. Горбач, О. Г. Романов

Белорусский государственный университет, 220050 Минск, Беларусь

E-mail: romanov@bsu.by

Разработаны компьютерно-синтезированные дифракционные оптические элементы, позволяющие формировать бесселевые световые пучки различного порядка; определены параметры оптической схемы формирования бесселевых световых пучков высоких порядков; исследовано преобразование световых пучков различной пространственной и топологической структуры.

Ключевые слова: бесселев пучок, дифракционные оптические элементы, дифракция, преобразование световых пучков.

Введение

Бесселевы световые пучки (БСП) представляют класс «бездифракционных» световых полей и формируются при прохождении гауссовым световым пучком конической линзы (оптического аксикона) [1]. В последнее время БСП привлекают повышенный интерес исследователей в различных областях нелинейной оптики и находят широкое применение в оптических системах манипулирования микрочастицами и других приложениях [2-3]. Данная работа посвящена экспериментальному исследованию структуры световых пучков, формирующихся вследствие интерференционных и дифракционных эффектов в области за оптическими элементами со специальной фазовой и / или амплитудной структурой.

1. Экспериментальная схема

Для исследования пространственной структуры светового поля за оптическим аксиконом при его освещении световыми пучками со сложной модовой структурой была разработана экспериментальная оптическая схема (см. Рис. 1). Излучение *He-Ne* лазера 1 с помощью подвижных зеркал 2 и 3 проходило через аксикон 5 и фиксировалось с помощью CCD-камеры 6. Для получения более качественного преобразования исходный пучок расширялся с помощью рассеивающей линзы 4 с фокусным расстоянием $f = -10$ мм, расположенной на расстоянии $L = 670$ мм от аксикона. Фиксировалось несколько изображений поперечного распределения интенсивности при различных расстояниях C от аксикона до камеры. Данные изображения в дальнейшем использовались для оценки качества структуры БСП, формируемых другими методами.

Для проведения исследования пространственной структуры светового поля за оптическим аксиконом, формирующееся при освещении его световыми пучками со сложной модовой структурой, в качестве источника излучения для освещения использовался *He-Ne* лазер ЛГ-36, что было обусловлено возможностью плавной перестройки модовой структуры излучения данного лазера с помощью юстировочных винтов.

Поперечное распределение интенсивности, получаемое при прохождении световых пучков через аксикон, также фиксировалось по схеме, приведенной на рисунке 1. Излучение *He-Ne* лазера 1 с помощью подвижных зеркал 2 и 3 проходило через аксикон 4 с углом конусности 1° и фиксировалось с помощью CCD-камеры 6 и компьютера 7. Для получения более качественного преобразования исходный пучок расширялся с помощью собирающей линзы 5 с фокусным расстоянием $f = 120$ мм,

расположенной на расстоянии $L_1 = 190$ мм от аксикона. Изображение поперечного распределения интенсивности фиксировалось на расстоянии $L_2 = 250$ мм от аксикона до камеры. Для исследования структуры волнового фронта световых пучков применялся интерферометрический метод.

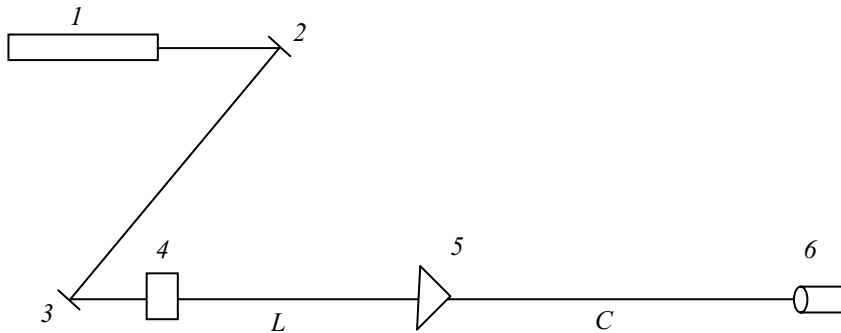


Рис. 1. Схема регистрации изображений поперечного распределения интенсивности пучка, получаемого с помощью аксикона.

2. Формирование БСП с помощью аксикона

Для получения БСП нулевого порядка аксикон освещался гауссовым световым пучком, проходящим строго через его центр и являющимся поперечной модой 0-0 используемого в работе *He-Ne* лазера ЛГ-36. С помощью оптической линзы изображение сформированного за аксиконом бесселева светового пучка переносилось с увеличением на экран CCD-камеры. На рисунке 2 представлены зафиксированные на камере профили падающего гауссового пучка (*a1*) и полученного БСП нулевого порядка (*a2*).

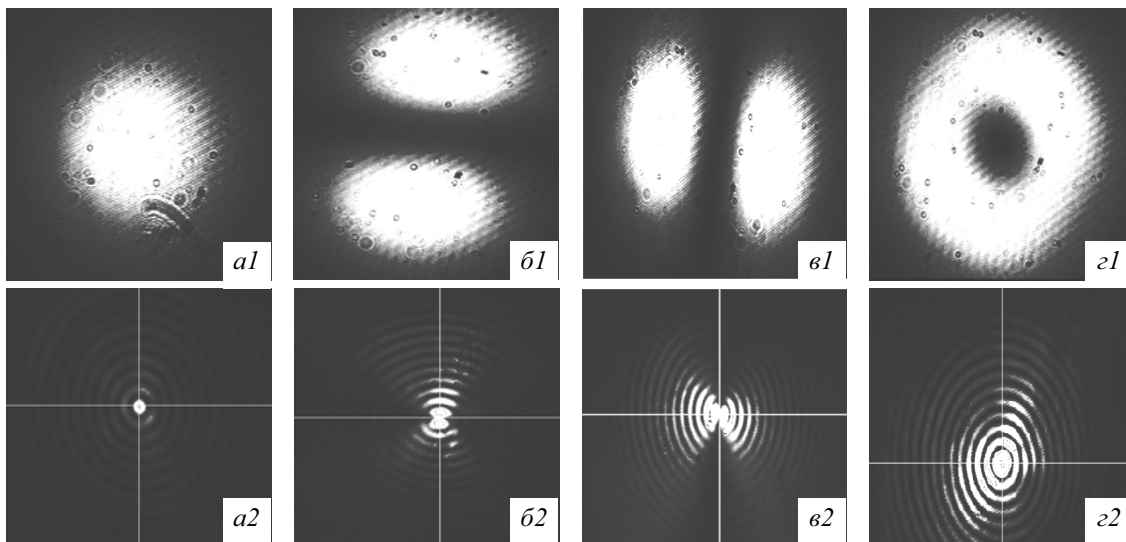


Рис. 2. Пространственная структура световых пучков до (*a1-z1*) и после (*a2-z2*) прохождения аксикона.

Выбор *He-Ne* лазера ЛГ-36 в качестве источника излучения для освещения оптического аксикона дал возможность исследовать структуру световых пучков, получаемых при освещении аксикона различными поперечными модами. Так,

освещение аксикона модами 0-1 и 1-0 может служить одним из способов формирования световых пучков с весьма необычной пространственной структурой, которые представлены на рисунке 2 б, в.

Возможность плавной перестройки мод излучения лазера ЛГ-36 с помощью юстировочных микровинтов, а также регулировка тока разряда позволяет получить генерацию суперпозиции мод 0-1 и 1-0 (оптический вихрь). Результирующий световой пучок на выходе лазера представлен на рисунке 2 з1. При освещении аксикона излучением оптического вихря в ближней зоне за аксиконом был получен и зафиксирован БСП первого порядка, характерным отличием которого является провал (нулевое значение) интенсивности на оси пучка.

3. Формирование БСП с помощью компьютерно-синтезированных ДОЭ

Экспериментальное исследование дифракции гауссового светового пучка на компьютерно-синтезированных ДОЭ было проведено по схеме, аналогичной представленной на рисунке 1, за исключением того, что вместо аксикона 5 использовались амплитудные транспаранты. Примеры рассчитанных транспарантов представлены на рисунке 3. С использованием данных расчетов, по электронно-лучевой технологии изготовления масок-шаблонов для фотолитографии на пластинах стекла К-8, покрытых слоем никеля, были созданы использованные в работе дифракционные транспаранты. Период структур варьировался от 7 до 29 мкм.

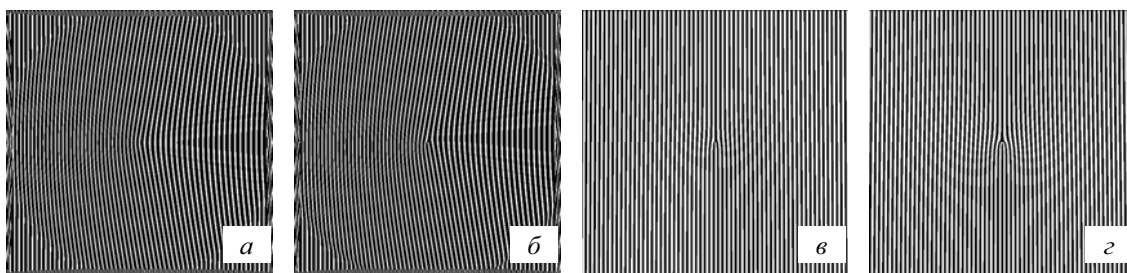


Рис. 3. Амплитудные транспаранты для формирования БСП нулевого порядка (а), БСП первого порядка (б), вихревого пучка первого порядка (в), вихревого пучка второго порядка (г).

На рисунке 4 представлены зафиксированные пространственные профили световых пучков, полученные при дифракции гауссового пучка на изготовленных ДОЭ. Варианты (а) и (б) демонстрируют профили пучков на расстоянии 27 мм от транспаранта с периодом дифракционной решетки порядка 7 мкм, в то время как варианты (в) и (г) соответствуют дифракционной решетке с периодом порядка 15 мкм и зафиксированы на расстоянии 47 мм от плоскости расположения транспаранта. Как видно, в обоих случаях формируются БСП нулевого (а, в) и первого (б, г) порядка с удовлетворительным качеством.

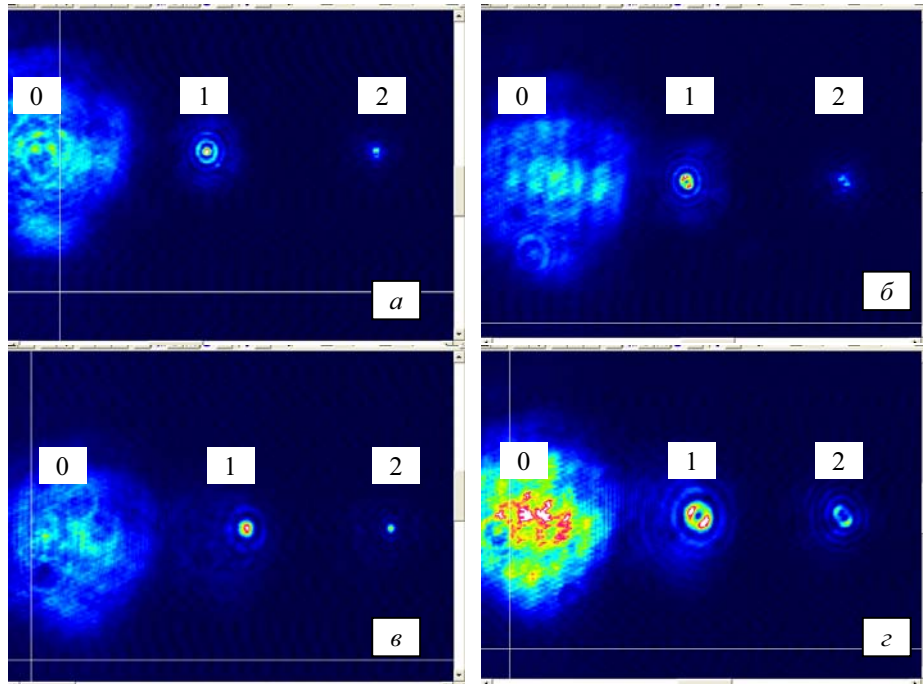


Рис. 4. Пространственные профили световых пучков в нулевом, первом и втором порядках дифракции гауссового пучка на ДОО, формирующим БСП нулевого (*а*, *в*) и первого (*б*, *г*) порядка.

Заключения

Таким образом, в работе проведено сравнение качества структуры получаемых бесселевых световых пучков со стандартными схемами с использованием оптического аксикона. Разработана теоретическая модель расчета параметров дифракционных оптических элементов для генерации непрерывных и импульсных вихревых световых пучков с различными топологическими зарядами и заданным распределением интенсивности в поперечном профиле. Предложены оптические схемы формирования вихревых световых пучков с трубчатым распределением интенсивности или распределением интенсивности в виде бесселевых световых пучков различных порядков. Рассчитанные характеристики дифракционных оптических элементов позволили определить оптимальные геометрические параметры оптических схем формирования вихревых световых пучков заданной топологической структуры и произвести эффективное преобразование светового пучка с гауссовым профилем распределения интенсивности в поперечном сечении пучка в сингулярные или бесселевы световые пучки.

Литература

1. J.Durnin / Exact solutions for nondiffracting beams. I. The scalar theory // J. Opt. Soc. Am. – 1987. Vol. A4. – P. 651-654.
2. Z.Bouchal / Nondiffracting optical beams: physical properties, experiments and applications // Czechoslovak journal of Physics. – 2003. – Vol. 53, №7. – P. 537-578.
3. Н.С.Казак, Е.Г.Катранжи, И.А.Уткин, А.А.Рыжевич, А.Н.Хило / Самодифракция бесселевых световых пучков в нелинейной среде // Журн. прикл. спектр. – 2004. – Т. 71, №5. – С. 640—643.

Formation of Bessel light beams by using computer-synthesized diffractive optical elements

Y. D. Kurapov, A. A. Kazak, D. V. Gorbach, O.G. Romanov

Belarusian State University, 220050 Minsk, Belarus

E-mail: romanov@bsu.by

Computer-synthesized diffractive optical elements allowing to form the Bessel light beams of different orders were developed. The parameters of optical scheme forming the Bessel beams of higher orders were defined; transformation of light beams of different spatial and topological structure was also investigated.

Keywords: Bessel beam, diffractive optical elements, diffraction, transformation of light beams.

Оптическая бистабильность в одномерных фотонных кристаллах с нелинейным дефектным слоем: численный анализ уравнений Максвелла

Н. Дадашзадех, О. Г. Романов

Белорусский государственный университет, 220030 Минск, Беларусь

E-mail: romanov@bsu.by

Разработана теоретическая модель явления оптической бистабильности в одномерных фотонных структурах с дефектным слоем, характеризующимся нелинейно-оптическим откликом керровского типа, при воздействии сверхкоротких световых импульсов. Проведено моделирование переходной динамики нелинейного микрорезонатора путем численного решения уравнений Максвелла методом конечно-разностной аппроксимации во временной области. Исследована пространственная и временная структура световых импульсов в режиме оптической бистабильности.

Ключевые слова: оптическая бистабильность, фотонные кристаллы, уравнения Максвелла.

Введение

Ярким событием в лазерной физике и нелинейной оптике явилось открытие в середине 1970-х годов явления оптической бистабильности, обнаруженного при распространении светового пучка в нелинейном интерферометре Фабри – Перо [1]. Исследования в этом направлении позволили создать трансфазор (оптический аналог транзистора), оптические ограничители, оптические логические элементы, а также развить системы оптической памяти. Развитие систем микро- и нанофотоники в последние годы привело к возобновлению интереса к явлениям оптической бистабильности, управления светом с помощью света, формирования диссипативных солитонов в нелинейных оптических системах на основе одномерных и двумерных фотонных кристаллов, микроструктурированных волноводов и др. [2-3].

Данная работа посвящена исследованию явления оптической бистабильности в одномерных фотонных кристаллах с нелинейным дефектным слоем. Основное внимание уделяется моделированию переходной динамики нелинейного микрорезонатора и исследованию закономерностей преобразования пространственно-временной структуры сверхкоротких световых импульсов в режиме оптической бистабильности. Проводится сравнение результатов, полученных путем прямого численного моделирования системы уравнений Максвелла, с моделью среднего поля, разработанной для случая одномодового нелинейного интерферометра с керровской нелинейностью.

1. Теоретическая модель

Для теоретического описания явления оптической бистабильности в нелинейных интерферометрах развиты модели различной сложности. В данной работе мы рассмотрим два основных подхода. Первый подход заключается в прямом численном решении уравнений Максвелла методом конечно-разностной аппроксимации во временной области [4]. Он позволяет смоделировать динамику распространения световых импульсов в микрорезонаторах «из первых принципов», исследовать закономерности преобразования пространственной, временной и спектральной структуры светового поля. Вторым подходом, рассматриваемым в данной работе, является теория среднего поля и позволяет изучить переходные процессы в нелинейных интерферометрах при длительностях световых импульсов много большей времени жизни фотона в резонаторе [5]. Он позволяет менее детально, однако проще с

точки зрения численного решения, проанализировать переходные и квазистационарные характеристики пропускания нелинейного интерферометра.

Рассмотрим общую постановку задачи о распространении электромагнитного излучения в оптически-неоднородной нелинейной среде с произвольным видом пространственной модуляции диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\mathbf{r}, t, \mathbf{E}) = \varepsilon_l(\mathbf{r}) + 4\pi\chi_{nl}(\mathbf{r}, t, \mathbf{E})$. При этом система уравнений Максвелла для векторов напряженности электрического и магнитного полей \mathbf{E} и \mathbf{H} выглядит следующим образом:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\mu}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, \quad (1)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}. \quad (2)$$

Для нелинейности керровского типа $\chi^{(3)}$ с учетом конечного времени отклика среды τ_{rel} соотношение между векторами электрического смещения \mathbf{D} и напряженности электрического поля \mathbf{E} задается уравнениями:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = [\varepsilon_{lin}(\mathbf{r}) + 4\pi\chi_{nl}(\mathbf{r}, t, \mathbf{E})] \mathbf{E}(\mathbf{r}, t), \quad (3)$$

$$\tau_{rel} \frac{\partial \chi_{nl}}{\partial t} + \chi_{nl} = \chi^{(3)} \mathbf{E}^2. \quad (4)$$

Для дальнейшего анализа удобно ввести безразмерные величины, используя формулы: $x = \tilde{x}\lambda_0$, $t = \tilde{t}T$, где λ_0 – длина волны в вакууме, $T = 1/\nu$ – период (ν – частота) электромагнитных колебаний. При этом система уравнений (1)–(2) для случая пространственно одномерной модуляции диэлектрической проницаемости $\varepsilon = \varepsilon(x)$ и $\mu = 1$ с учетом формулы $c = \nu\lambda_0$ переписется в виде:

$$\frac{\partial \tilde{H}_{\tilde{z}}}{\partial \tilde{t}} = -\frac{\partial \tilde{E}_{\tilde{y}}}{\partial \tilde{x}}, \quad (5)$$

$$\frac{\partial \tilde{D}_{\tilde{y}}}{\partial \tilde{t}} = -\frac{\partial \tilde{H}_{\tilde{z}}}{\partial \tilde{x}}, \quad (6)$$

где $\tilde{H}_{\tilde{z}} = H_{\tilde{z}}/E_0$, $\tilde{E}_{\tilde{y}} = E_{\tilde{y}}/E_0$, $\tilde{D}_{\tilde{y}} = D_{\tilde{y}}/E_0$, E_0 – максимальное значение амплитуды светового импульса на входе в нелинейную среду.

Согласно FDTD-методу, дифференциальные уравнения (5)–(6) заменяются следующими конечно-разностными уравнениями в пространстве и времени:

$$\tilde{H}_{\tilde{z}}^{l+1/2}(i+1/2) = \tilde{H}_{\tilde{z}}^{l-1/2}(i+1/2) - \frac{\Delta \tilde{t}}{\Delta \tilde{x}} [\tilde{D}_{\tilde{y}}^l(i+1) - \tilde{D}_{\tilde{y}}^l(i)], \quad (7)$$

$$\tilde{D}_{\tilde{y}}^{l+1}(i) = \tilde{D}_{\tilde{y}}^l(i) - \frac{\Delta \tilde{t}}{\Delta \tilde{x}} [\tilde{H}_{\tilde{z}}^{l+1/2}(i+1/2) - \tilde{H}_{\tilde{z}}^{l+1/2}(i-1/2)]. \quad (8)$$

В данных уравнениях $\Delta \tilde{x}$ – шаг пространственной сетки вдоль координаты \tilde{x} , $\Delta \tilde{t}$ – шаг временной сетки. Искомые функции аппроксимированы следующим образом:

$F(\tilde{x}, \tilde{t}) = F(i\Delta\tilde{x}, l\Delta\tilde{t}) = F^l(i)$. При проведении расчетов учитывалось условие Куранта для обеспечения стабильности численной схемы: $\Delta t \leq \Delta x/v$, где v – скорость света в среде. Для введенной нами безразмерной пространственно-временной сетки данное условие записывается следующим образом: $\Delta\tilde{t} \leq \Delta\tilde{x}/n$.

Уравнение (4) переписывается в виде:

$$\chi_{nl}^{l+1}(i) = \chi_{nl}^l(i) - \frac{\Delta\tilde{t}T}{\tau_{rel}}\chi_{nl}^l(i) + \frac{\Delta\tilde{t}T}{\tau_{rel}}[\chi^{(3)}E_0^2](\tilde{E}_{\tilde{y}}^l)^2, \quad (9)$$

а для нахождения напряженности электрического поля в следующий момент времени используется уравнение (3) в виде:

$$\tilde{E}_{\tilde{y}}^{l+1}(i) = \frac{\tilde{D}_{\tilde{y}}^{l+1}}{\varepsilon_{lin}(i) + 4\pi\chi_{nl}^{l+1}(i)}. \quad (10)$$

Таким образом, численное решение системы уравнений (7) – (10) позволяет описать процесс распространения светового импульса произвольной формы и длительности через оптически-неоднородную среду с учетом керровской нелинейности материала.

В рамках приближения среднего поля нелинейного интерферометра нахождение функции пропускания может быть также сведено к решению дифференциального уравнения для комплексной амплитуды светового поля A на выходе интерферометра [5]:

$$\tau_R \frac{\partial A}{\partial t} = A_0 - A + iA(2\Phi_0 + g|A|^2). \quad (11)$$

Данное уравнение получено для нелинейности керровского типа в случае, когда нелинейное изменение показателя преломления можно представить в виде: $\Delta n = n_2|A|^2$. Здесь A_0 – амплитуда световой волны на входе интерферометра; $\Phi_0 = (2\pi n_0 L / \lambda - m\pi)/(1 - R)$ – начальная отстройка интерферометра от резонанса; L – база; R – коэффициент отражения зеркал интерферометра; λ – длина волны лазерного излучения; m – целое число; коэффициент $g = 4\pi n_2 L / \lambda$ определяется нелинейными свойствами среды; $\tau_R = 2L / v(1 - R)$ – время установления поля в интерферометре; v – скорость света в среде.

2. Результаты моделирования и обсуждение

Нелинейный интерферометр, как и любая динамическая система, характеризуется определенным временем отклика. В качестве такого параметра целесообразно выбрать время установления поля в резонаторе τ_R , которое определяет возможность передачи модулированного сигнала без искажений, связанных с наличием переходных процессов. Параметр τ_R , характеризующий время жизни фотона в резонаторе, для микрорезонаторов изменяется в пределах от $10^{-10} \div 10^{-12}$ с. Численное решение кинетического уравнения (11) при подаче на вход светового импульса, длительность которого значительно превосходит время установления поля в резонаторе τ_R , позволяет смоделировать процессы переключения нелинейного интерферометра в состояния с различным пропусканием. В качестве примера на рис. 1 приведены результаты расчета временной структуры светового импульса с гауссовым временным профилем

$I_0(t) = A_0^2 \exp[-t^2/\tau_i^2]$ при прохождении через нелинейный интерферометр, характеризующийся параметрами, соответствующими реализации режима оптической бистабильности. Из рис. 1, б, в частности, следует, что ни в один момент времени интенсивность светового поля не принимает значения, соответствующие средней ветви теоретической кривой пропускания нелинейного интерферометра, что позволяет говорить именно об эффекте оптической бистабильности.

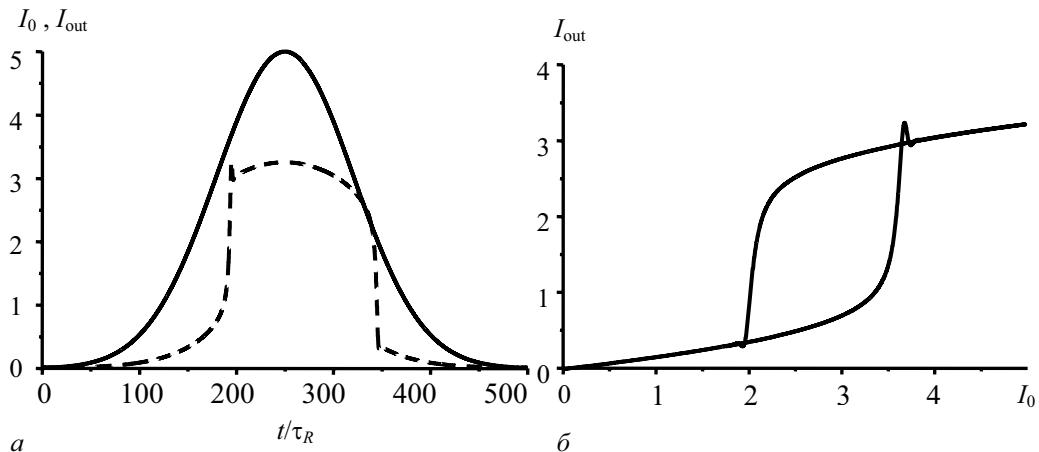


Рис. 1. *a* – кинетика пропускания нелинейного интерферометра (штриховая линия) при подаче широкого импульса на вход (сплошная линия); *б* – передаточные характеристики нелинейного интерферометра. $\tau_i = 200\tau_R$, $\Delta_0 = 2,5$.

Далее рассмотрим случай отражения сверхкороткого светового импульса длительностью $\tau_i = 100-200$ фс (длина волны $\lambda_0 = 1$ мкм) от многослойной диэлектрической структуры с дефектным слоем, характеризующимся нелинейностью керровского типа. Микрорезонатор состоит из двух зеркал, сформированных из чередующихся диэлектрических слоев с показателями преломления $n_1 = 1.45$ (SiO_2) и $n_2 = 2.28$ (TiO_2) толщиной $n_i L_i \approx \lambda_0/4$ и слоя внутрирезонаторного материала с показателем преломления $n_1 = 1.6$ и толщиной $n_1 L_c \approx (2m-1)\lambda_0/2$ ($m = 1, 2, \dots$). Вся структура расположена на подложке стекла ВК-7 ($n = 1.54$).

В результате проведенных численных экспериментов были рассчитаны спектры отражения микрорезонатора в зависимости от параметров диэлектрических слоев, зависимости интегрального пропускания от мощности падающего излучения, изучена структура светового поля отраженного и прошедшего сигналов, а также поля внутри резонатора (рис. 2). Отметим, что при выбранных параметрах вблизи частоты падающего излучения в спектре отражения микрорезонатора (рис. 2, *a*) наблюдается уединенный пик, характерный для одномодового приближения теории среднего поля; интегральная зависимость пропускания от мощности падающего излучения (рис. 2, *б*) характеризуется типичным для режима оптической бистабильности резким переходом между нижней и верхней ветвями бистабильной кривой. Временная структура отраженного (рис. 2, *в*) и прошедшего (рис. 2, *г*) через микрорезонатор оптических импульсов в целом похожа на нестационарные функции отражения и пропускания нелинейного интерферометра в режиме оптической бистабильности.

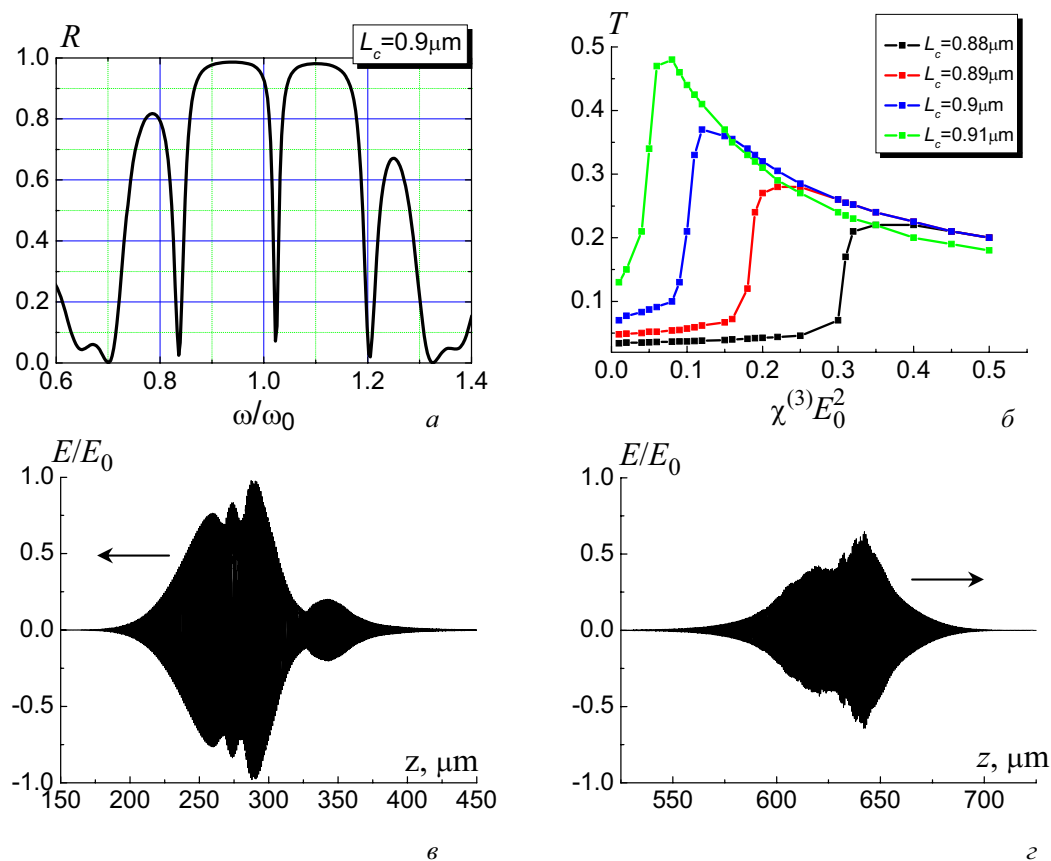


Рис. 2. Спектр отражения (а), интегральное пропускание (б) нелинейного микрорезонатора, структуры отраженного (в) и прошедшего (г) световых импульсов.

Заключение

Таким образом, проведенное путем численного решения уравнений Максвелла моделирование переходной динамики нелинейного микрорезонатора позволило выявить основные закономерности формирования пространственно-временной структуры сверхкоротких световых импульсов в режиме оптической бистабильности.

Литература

1. Гиббс, Х. М. Оптическая бистабильность. Управление светом с помощью света / Х. М. Гиббс. – М.: Мир, 1988. – 520 с.
2. Grieco A., Slutsky B., Tan D.T.H., Zamek St., Nezhad M.P., Fainman Y. / Optical bistability in a silicon waveguide distributed Bragg reflector Fabry-Perot Resonator // Journal of Lightwave Technology. – 2012. – V. 30. – P.2352-2355.
3. Etchrich Chr., Iliw R., Staliunas K., Lederer F., Egorov O.A. / Ab initio dissipative solitons in all-photonic crystal resonator // Physical Review A. – 2011. – V. 84. – P.021808(R).
4. Taflove, A. Computational Electrodynamics: the Finite-Difference Time-Domain Method / A.Taflove, S.C.Hagness. Norwood, MA: Artech. – 1995. – 599 p.
5. Романов, О.Г. Пространственно-временные структуры световых полей в нелинейных интерферометрах / О.Г. Романов, А.Л. Толстик. – Мн.: БГУ, 2009. – 191 с.

Optical bistability in one-dimensional photonic crystals with nonlinear defect layer: numerical analysis of Maxwell equations

N.Dadashzadeh, O. G. Romanov

Belarusian State University, 220030 Minsk, Belarus

E-mail: romanov@bsu.by

The theoretical model for optical bistability phenomena in one-dimensional photonic crystals with Kerr-like nonlinear defect under action of ultra-short light pulses has been developed. Numerical modeling of transient dynamics of nonlinear microresonator has been performed with the use of finite-difference time-domain solution of Maxwell equations. Spatial-temporal structure of the light pulses in the mode of optical bistability has been studied.

Keywords: optical bistability, photonic crystals, Maxwell equations.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

С		Д	
Choi Mi Jin.....	85	Давыдова Н. А.....	136, 228, 232
G		Дадашзадех Н.....	258
Galievsky V. A.....	85	Дернович О. П.....	150
J		Дубовик О.....	63
Jeong Jin Young.....	85	Е	
S		Екельчик М. Д.....	202
Stasheuski A. S.....	85	Ж	
T		Жарникова Е. С.....	130
Tanré D.....	63	Железнякова Т. А.....	207, 212
A		З	
Адамчук Д. В.....	91	Захаревич Г. Б.....	150
Андрухович И. М.....	182	Зорин В. П.....	197
Асимов М. М.....	58	И	
Асимов Р. М.....	58	Ивлиева И. В.....	136, 228
Б		К	
Бабков Л. М.....	136, 228, 232	Казак А. А.....	253
Баран А. В.....	27	Казмерчук К. В.....	32
Барышевский В. Г.....	21, 167	Карусейчик И. Л.....	42
Белевич Е. И.....	108	Кацаба А. В.....	113
Бойков В. А.....	232	Кириллов А. А.....	162
Болотина Л. Н.....	197	Кирис В. В.....	178
Бука В. В.....	118	Коваленко И. П.....	207
Буцень А. В.....	178	Колесенко В. М.....	37
В		Королёв Н. В.....	113, 118
Веко О. В.....	9	Король Я. А.....	63
Веренич П. И.....	191	Ксеневиц В. К.....	91
Вилейшикова Е. В.....	141	Кудряшов В. В.....	27
Владимиров Д. Б.....	58	Кузьмин В. С.....	37
Войнилович А. Г.....	73	Курапов Я. Д.....	253
Г		Л	
Гакович Б.....	78	Левчук Е. А.....	103
Гоголева С. Д.....	95	Лепарский В. Е.....	68
Горбач Д. В.....	253	Лойко П. А.....	141, 150
Горбачёв А. А.....	222	Луговский С. Н.....	124
Гребенюк А. А.....	243	Луценко Е. В.....	73
Гурневич Е. А.....	21	Луцкая И. К.....	207
		Люшкевич В. А.....	173

М		
Малый А. Б.	218	
Манько А. Ю.	47	
Мацукович А. С.	146	
Михальчев А. Б.	15, 42, 52	
Молчанов П. В.	167	
Н		
Никончук И. С.	78	
Новиков А. Н.	99	
Новицкий Д. В.	238	
О		
Овсюк Е. М.	32	
П		
Павлова А. В.	162	
Пархоц М. В.	130	
Паужайте Г.	173	
Перепелица А. С.	113	
Петрович В. А.	108	
Петрович С.	78	
Плавский В. Ю.	58	
Р		
Радченко С. Л.	141	
Рачковская Г. Е.	141, 150	
Ржеуцкий Н. В.	73	
Романов О. Г.	253, 258	
Рубинов А. Н.	58	
Рыжевич А. А.	68, 207, 212, 248	
Рябухо В. П.	243	
С		
Сакович А. А.	52	
Сафронов Е. А.	162	
Симончик Л. В.	156	
Скопцов Н. А.	150	
Смирнов А. Г.	68, 207	
Смирнов М. С.	113, 118	
Солоневич С. В.	68, 207, 212, 248	
Солоненко Т. Д.	124	
Сташевский А. С.	130	
Сушко Н. И.	218	
Т		
Третинников О. Н.	218	
Тртица М.	78	
У		
Усачёнок М. С.	156	
Успенский К. Е.	232	
Ф		
Филимоненко Д. С.	108, 191	
Х		
Хило Н. А.	248	
Ч		
Чайковский А. П.	63	
Чекан П. В.	124, 186	
Чумаков А. Н.	78	
Ш		
Шабуня-Клячковская Е. В.	146	
Шатских Т. С.	113, 118	
Шипило Н. В.	124	
Шкрабовская Л. В.	222	
Ю		
Юмашев К. В.	141, 150	
Я		
Яковец И. В.	197	
Янковский И. В.	197	

Сборник научных трудов
Международной школы-конференции
молодых учёных и специалистов

Современные проблемы физики

Минск, 11–13 июня 2014

Под редакцией В. В. Машко, Е. В. Шабунь-Клячковской, Е. А. Сафронова

Подписано к печати 27.05.2014 г.
Тип бумаги: офисная.
Объём: 15,9 уч.-изд. л., 30,7 усл. печ. л.
Заказ № 15

Формат 60×90 1/8.
Печать: ризография.
Тираж: 70 экз.

Институт физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси
220072 Минск, пр. Независимости, 68
Отпечатано на ризографе ИФ НАН Беларуси
