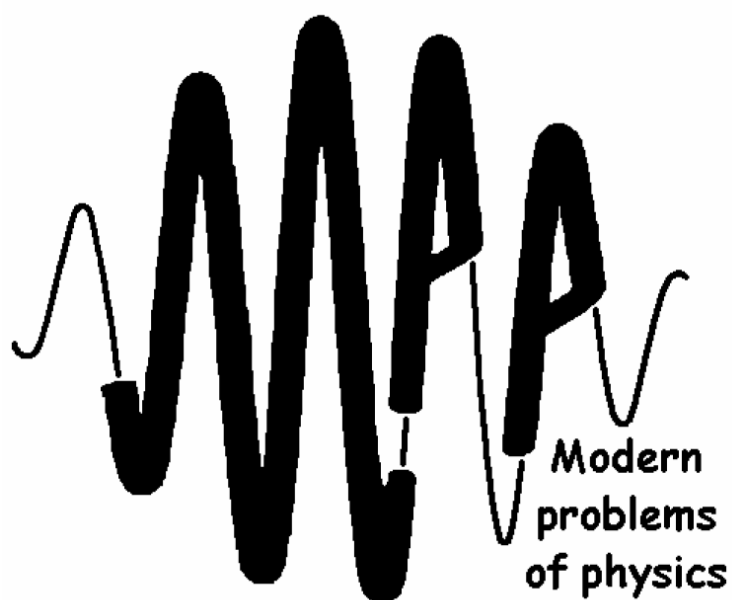


Национальная академия наук Беларуси
Институт физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси



Международная школа-конференция молодых учёных и специалистов

Современные проблемы физики

Минск, 13-15 июня 2012

Сборник научных трудов

Под редакцией

В.В. Машко

А.М. Лемезы

А.В. Буценя

Е.А. Невар

Минск, 2012

«Современные проблемы физики», междунар. школа-конф. молодых учёных и специалистов (2012; Минск). Международная школа-конференция молодых учёных и специалистов «Современные проблемы физики», 13 - 15 июня 2012 г. [Текст] : [сб. науч. тр.] / под ред. В.В. Машко, А.М. Лемезы, А.В. Буцень, Е.А. Невар. – Минск : Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, 2012. – 216 с. ; 21 см. – В надзаг. : Национальная академия наук Беларуси, Институт физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси. – 50 экз.

Издание включает материалы по докладам Международной школы-конференции молодых учёных и специалистов «Современные проблемы физики», прошедшей с 13 по 15 июня 2012 г. в Институте физики НАН Беларуси. Тематика конференции охватила следующие разделы физической науки: физическая и нелинейная оптика; лазерная физика и спектроскопия; теоретическая физика и физика фундаментальных взаимодействий; физика наноструктур; оптические приборы, материалы и технологии; лазеры в биологии и медицине; физика плазмы. Издание может представлять интерес для научных работников.

Международная школа-конференция молодых учёных и специалистов

Современные проблемы физики

Минск, 13 - 15 июня 2012

Программный комитет

Председатель: В.В. Кабанов, 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, ИФ НАН Беларуси
С.А. Малышев, ИФ НАН Беларуси
Н.В. Тарасенко, ИФ НАН Беларуси
С.А. Тихомиров, 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: А.М. Лемеза, Минск, ИФ НАН Беларуси

А.В. Буцень, Минск, ИФ НАН Беларуси
В.В. Кирис, Минск, ИФ НАН Беларуси
А.С. Сташевский, Минск, ИФ НАН Беларуси
М.С. Усачёнок, Минск, ИФ НАН Беларуси
Ю.А. Варакса, Минск, ИФ НАН Беларуси

С.Г. Русов, Минск, ИФ НАН Беларуси
Е.А. Невар, Минск, ИФ НАН Беларуси
Е.А. Сафронов, Минск, ИФ НАН Беларуси
Д.В. Новицкий, Минск, ИФ НАН Беларуси
Е.С. Жарникова, Минск, ИФ НАН Беларуси

ОГЛАВЛЕНИЕ

СЕКЦИЯ: ФИЗИЧЕСКАЯ И НЕЛИНЕЙНАЯ ОПТИКА.....	7
Асимметричное пропускание света в режиме самозахвата импульса в фотонном кристалле с инерционной кубической нелинейностью Д.В. Новицкий	8
Метод формирования мультихроматического бесселева светового пучка С.В. Солоневич, А.А. Рыжевич	13
Отражение линейно поляризованного лазерного излучения от грубообработанной металлической поверхности С.В. Солоневич, А.А. Рыжевич, В.Е. Лепарский.....	18
СЕКЦИЯ: ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ.....	24
Термо-оптические свойства разупорядоченных лазерных кристаллов $\text{Nd:Ca}_9\text{La(VO}_4)_7$.25 П.А. Лойко, А.С. Ясюкевич, А.Е. Гулевич, Н.В. Кулешов, К.В. Юмашев, М.Б. Космына, Б.П. Назаренко, В.М. Пузиков, А.Н. Шеховцов	25
Фотофизические свойства Zn-протопорфирина IX, встроенного в гемовый карман миоглобина. Фотосенсибилизированное образование синглетного кислорода Е.С. Жарникова, М.В. Пархоц, С.В. Лепешкевич, А.С. Сташевский	31
Теоретический анализ спектров РКР индола в изолированном состоянии и водном растворе М.Н. Нурлыгаянова, Т.Г. Бурова, Г.Н. Тен	37
Расчет структуры и ИК спектра метил- β -D-глюкопиранозида методом функционала плотности с учетом водородной связи Л.М. Бабков, М.В. Королевич, Е.А. Моисейкина.....	42
Проявление водородной связи и полиморфизма циклогексанола в колебательных спектрах Л.М. Бабков, Н.А. Давыдова, Е.А. Моисейкина.....	49
Влияние водородной связи на структуру и колебательный спектр 2,3-ди-O-нитро-метил- β -D-глюкопиранозида Л.М. Бабков, И.В. Ивлиева, М.В. Королевич	57
Использование профилированных лазерных пучков для повышения эффективности лазерной абляции материалов П.В. Чекан, П.Н. Малевич	61
СЕКЦИЯ: ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И ФИЗИКА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ.....	67
Учет согласованных колебаний атомов при расчете излучения каналирующей частицы В.Я. Эпп, М.А. Соседова	68
Движения заряженной частицы в поле прецессирующего магнитного дипольного момента М.А. Мастерова.....	73

Решение радиального уравнения Шрёдингера для модифицированного потенциала Пешля-Теллера в объединенном вариационно-квазиклассическом приближении В.В. Кудряшов, А.В. Баран	79
Двухфотонное рождение лептонных пар в адронных столкновениях А.Ю. Манько	85
СЕКЦИЯ: ОПТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ, МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ	92
Стеклокерамики на основе эрбия, неодима и хрома для датчиков температуры на основе отношения интенсивностей люминесценции М.А. Ходасевич, Г.В. Сеницын, Ю.А. Варакса	93
Спектральные приборы с многоканальными фотоприемными устройствами, разработанные на кафедре физической оптики БГУ Я.И. Дидковский, М.Н. Коваленко, А.А. Минько, М.Р. Последович	97
Определение уровня задымленности при сгорании различных материалов В.А. Горобец, Н.С. Лешенюк, В.О. Петухов, А.В. Суриков, Д.В. Шабров	102
Влияние условий получения компактов PbSe на их структуру и спектральные свойства А.Н. Шимко, Н.П. Осипович	108
Особенности юстировки твердотельных источников излучения В.А. Длугунович, В.А. Ждановский, А.А. Липлянин, С.В. Никоненко, О.Б. Тарасова	113
Аппаратура для проведения тепловых испытаний блоков бортовой научной аппаратуры космических аппаратов С.А. Гришин, В.А. Селянтьев, В.Н. Ильин, А.Л. Петюк	119
Спектральные зависимости коэффициентов когерентного пропускания и отражения многослойной структуры сферических частиц оксида алюминия А.А. Мискевич, В.А. Лойко	123
Исследование спектральных характеристик лазеров эталона для волоконно-оптические системы связи и передачи информации А.В. Холенков	129
СЕКЦИЯ: ФИЗИКА НАНОСТРУКТУР	134
Структура, магнитные и магнитотранспортные свойства нанокompозитов FeCoZr-CaF ₂ , синтезированных в атмосфере с переменным содержанием кислорода Ю.В. Касюк, Ю.А. Федотова, И.А. Свито, J. Przewoznik, Cz. Kapusta	135
Оптическая спектроскопия тонких пленок SnS С.А. Башкиров, В.Ф. Гременок	141
Механизмы декогерентизации в открытой сферической квантовой точке С.Е. Стародубцев	146
Декогеренция и поляризуемость открытой сферической квантовой точки Н.В. Королев	151
Спектрально-люминесцентные и структурные свойства наночастиц оксида церия в кремнезёмной оболочке Т.Г. Хотченкова, В. Кииск, И. Силдос	157

ИК спектры нанопористого Al_2O_3 , полученного в комбинированном электролите И.В. Гасенкова, Н.В. Богомазова, Е.В. Остапенко, И.М. Андрухович, А.Г. Кароза	161
Оптические свойства наночастиц золота, полученных методом лазерной абляции в жидкостях А.В. Буцень, Н.Н. Тарасенко, М. Мацюлевичус, А. Винчюнас	166
Оптические свойства наночастиц кремния, синтезированных в плазме электрического разряда в воде Е.А. Невар, М.М. Марданиан	171
СЕКЦИЯ: ФИЗИКА ПЛАЗМЫ	177
Анодные пятна и флуктуации в тлеющем разряде атмосферного давления И.М. Цуприк, Е.А. Сафронов, Л.В. Симончик	178
Управление пропусканием волноводного СВЧ фильтра с помощью тлеющих разрядов Е.А. Сафронов, М.С. Усачёнок	184
Перспективы использования миниатюрного магнитоплазменного компрессора в качестве двигателя для малых космических аппаратов А.А. Мищук, П.Н. Шоронов	190
СЕКЦИЯ: ЛАЗЕРЫ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ	196
Приповерхностный лазерофорез динамическими градиентными световыми полями С.В. Солоневич, Т.А. Железнякова, А.А. Рыжевич	197
Фототоксическое действие блеббистатина на здоровые и раковые клетки человека А.В. Микулич, S. Kavaliauskiene, В.Ю. Плавский, Р. Juzenas	203
Современные направления изучения люминесценции синглетного кислорода А.С. Сташевский, М.В. Пархоц, Е.С. Жарникова, В.А. Галиевский	209
АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ	214

СЕКЦИЯ:

ФИЗИЧЕСКАЯ И НЕЛИНЕЙНАЯ ОПТИКА

Асимметричное пропускание света в режиме самозахвата импульса в фотонном кристалле с инерционной кубической нелинейностью

Д.В. Новицкий

*Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси,
220072 Беларусь, Минск, пр. Независимости 68
e-mail: dvnovitsky@tut.by*

Как было показано ранее, в фотонном кристалле с инерционной кубической нелинейностью возможно наблюдение эффекта самозахвата сверхкороткого импульса света, при котором излучение локализуется в некоторой области структуры. В настоящей работе изучается влияние положения области локализации («ловушки») на распространение вторичных (зондирующих) импульсов через нелинейный фотонный кристалл. Целью исследования является определение условий, при которых пропускание зондирующих импульсов имеет асимметричный характер, то есть зависит от направления распространения импульсов.

Ключевые слова: Фотонный кристалл, инерционная нелинейность, локализация света, асимметричное пропускание.

Одномерный фотонный кристалл представляет собой набор периодически чередующихся диэлектрических слоев. В статье [1] было показано, что в одномерном фотонном кристалле с инерционной кубической нелинейностью возможно наблюдение эффекта самозахвата одиночного фемтосекундного импульса света, чья интенсивность превышает некоторое пороговое значение. Был определен механизм этого эффекта (формирование динамической нелинейной структуры внутри кристалла, подстраивающейся под изменения интенсивности света, – так называемой «ловушки») и установлены диапазоны длительностей импульса и времени релаксации нелинейности, в пределах которых наблюдается оптимальный захват импульса. Наконец, в работе [2] изучались изменения спектральных характеристик излучения в режиме самозахвата, а в статье [3] – влияние выбора параметров нелинейности на наблюдение этого эффекта.

В настоящей работе теоретически исследуется вопрос об асимметричном пропускании света через указанную нелинейную структуру. Проблема создания оптических систем, способных пропускать свет различным образом в зависимости от направления его распространения (включая оптический диодный эффект и создание «оптических изоляторов»), активно изучается в современной научной литературе. Исследователи связывают надежды в этой области с нелинейными многослойными структурами [4-6], метаматериалами [7, 8], системами нелинейных резонаторов [9, 10] и т.д. Поэтому развиваемая в данной работе идея может способствовать лучшему пониманию возможностей манипулирования излучением, предоставляемых нелинейными фотонными структурами.

Распространение света в одномерном фотонном кристалле описывается волновым уравнением для амплитуды электрического поля $A(t, z)$

$$\frac{\partial^2 A}{\partial \xi^2} - \frac{\partial^2 (n^2 A)}{\partial \tau^2} - 2i \frac{\partial A}{\partial \xi} - 2i \frac{\partial (n^2 A)}{\partial \tau} + (n^2 - 1)A = 0, \quad (1)$$

где $\tau = \omega t$ и $\xi = kz$ – безразмерные время и расстояние, нормированные на несущую (центральную) частоту ω и волновое число $k = \omega/c$, n – нелинейный показатель преломления среды:

$$n = n_0(z) + \delta n(I, t), \quad (2)$$

$n_0(z)$ – линейная часть показателя преломления, задающая последовательность слоев фотонного кристалла. Эволюция нелинейного члена $\delta n(I, t)$ определяется моделью Дебая:

$$t_{nl} \frac{d\delta n}{dt} + \delta n = n_2 I, \quad (3)$$

где n_2 – коэффициент кубической (керровской) нелинейности, t_{nl} – время релаксации нелинейности, $I = |A|^2$ – интенсивность излучения. Для численного решения системы уравнений (1)–(3) используется явная конечно-разностная схема, описанная в [1].

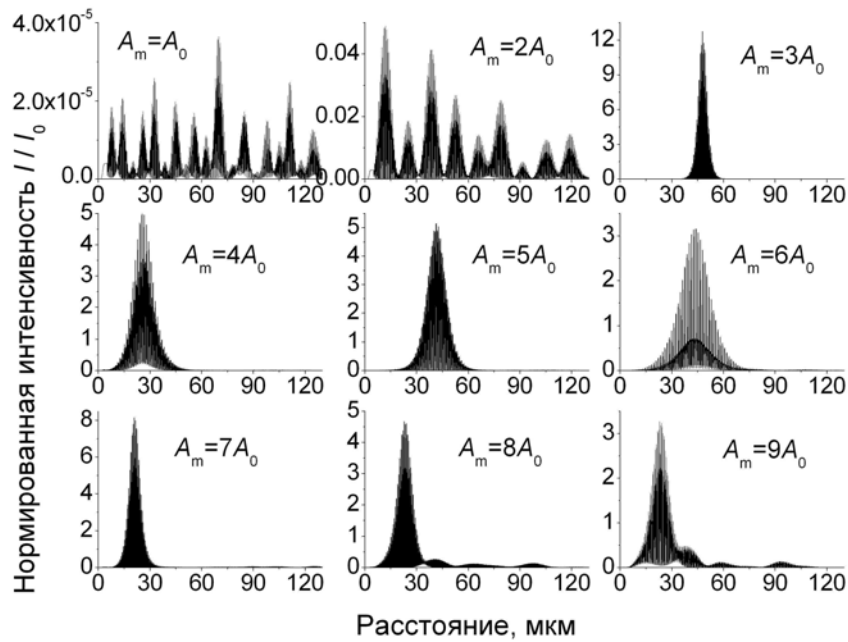


Рис. 1. Распределение интенсивности света в фотонном кристалле в момент времени $t = 200t_p$ при различных амплитудах импульса накачки.

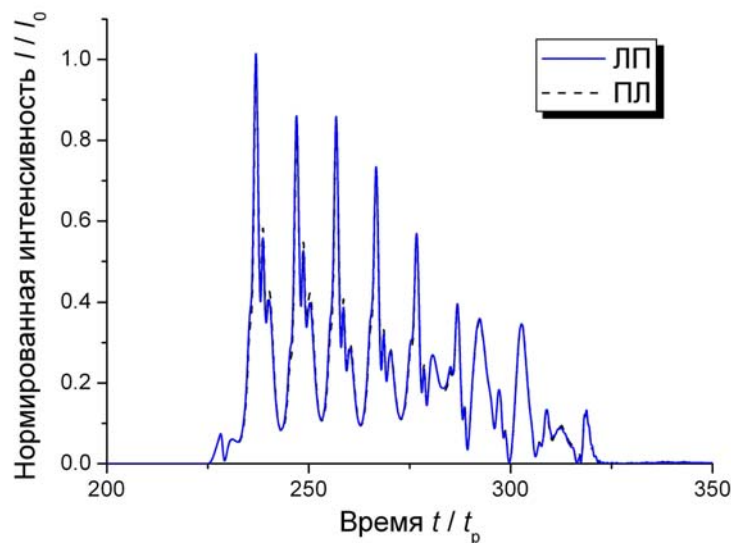


Рис. 2. Профили интенсивности зондирующих импульсов в отсутствие импульса накачки.

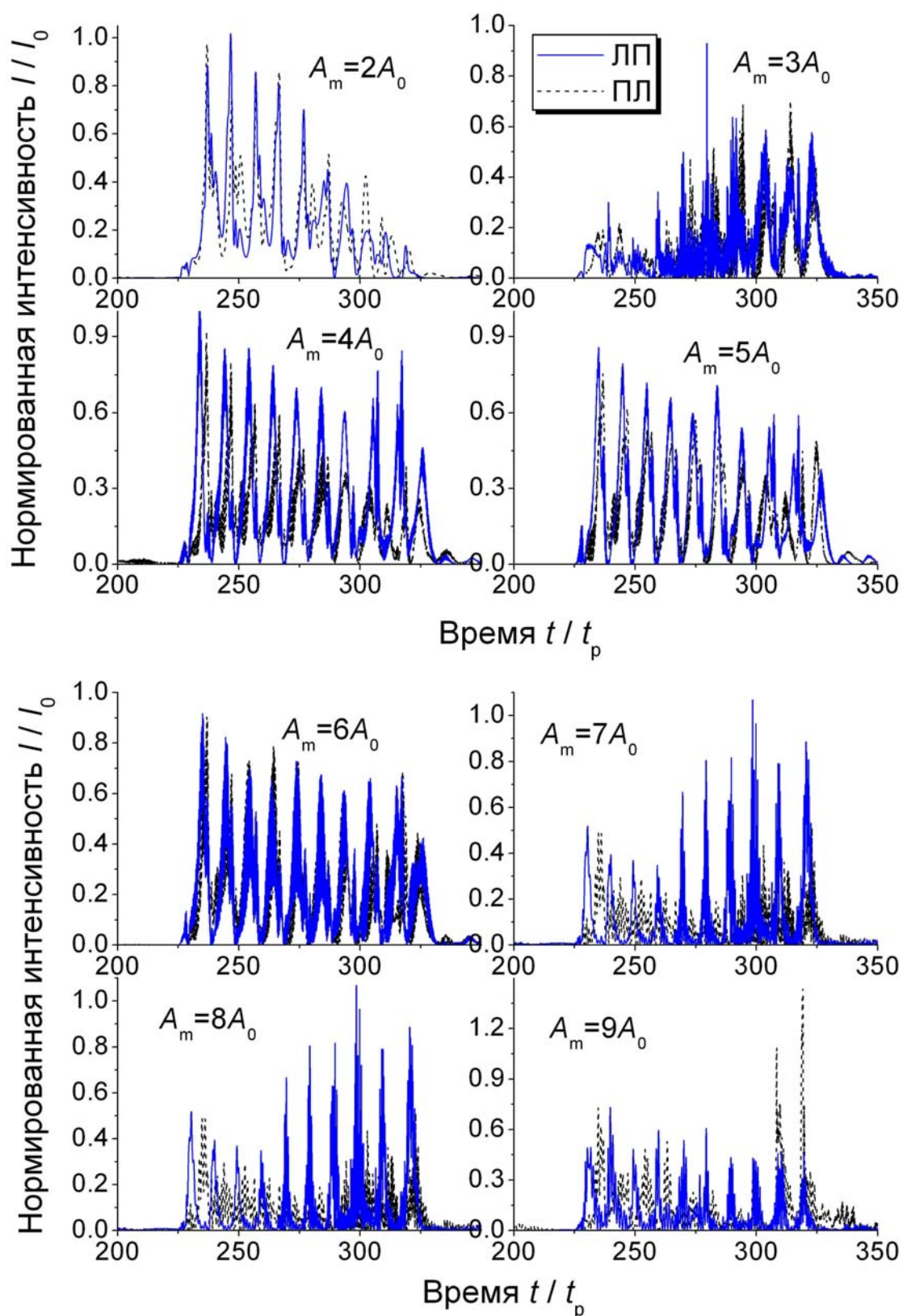


Рис. 3. Профили интенсивности зондирующих импульсов для различных амплитуд импульса накачки.

В расчетах используем следующие характеристики структуры: показатели преломления слоев $n_a = 2$ и $n_b = 1.5$, их толщина $a = 0.4$ и $b = 0.24$ мкм, число слоев

$N = 200$. Амплитуда волны нормирована на величину $A_0 = \sqrt{I_0}$, такую, что безразмерный коэффициент нелинейности (добавка к показателю преломления) материала равен $n_2 I_0 = 0.005$. Время релаксации нелинейности $t_{nl} = 10$ фс. Падающий на систему световой импульс характеризуется гауссовой огибающей $A = A_m \exp(-t^2/2t_p^2)$, где $t_p = 30$ фс. Несущая частота импульсов соответствует длине волны $\lambda = 1.064$ мкм.

Ситуация, с которой мы имеем дело в настоящей работе, включает исходный достаточно интенсивный импульс (назовем его импульсом накачки), испытывающий локализацию внутри нелинейного фотонного кристалла (при этом в нем образуется стабильное распределение излучения – «ловушка»), и низкоинтенсивные зондирующие импульсы, «прощупывающие» систему, находящуюся в режиме самозахвата. Возможность асимметричного пропускания зондирующих импульсов связана с тем, что взаимодействие зондирующего импульса с «ловушкой» может зависеть от ее положения, которое определяется амплитудой импульса накачки. Как показано на рис. 1, при увеличении интенсивности импульса накачки наблюдается тенденция смещения «ловушки» ближе к входной грани фотонного кристалла. Поэтому можно ожидать, что взаимодействие с «ловушкой» зондирующих импульсов, распространяющихся, условно говоря, справа налево (ПЛ) и слева направо (ЛП), будет приводить к различным результатам по мере сдвига распределения излучения к краю структуры.

Пусть импульс накачки, создающий «ловушку», падает на систему слева (ЛП-импульс). Через промежуток времени, равный $t = 200t_p$, в систему подается 10 зондирующих импульсов с относительно низкой амплитудой $A'_m = 2A_0$ и той же длительностью $t'_p = 30$ фс, которые взаимодействуют с установившимся внутри структуры распределением излучения. Возможны два варианта направления зондирующих импульсов – случаи ЛП- и ПЛ-импульсов. В качестве исходного пункта рассмотрим профили ПЛ- и ЛП-импульсов (рис. 2) в случае отсутствия импульса накачки ($A_m = 0$). Видно, что излучение проходит совершенно симметрично, независимо от направления распространения.

Совершенно иная ситуация имеет место при наличии накачивающего импульса, воздействующего на систему. Сравнение вариантов ЛП- и ПЛ-распространения, приведенное на рис. 3, свидетельствует, что даже при малой амплитуде импульса накачки ($A_m = 2A_0$), когда остаточная интенсивность внутри фотонного кристалла очень мала (см. рис. 1), идеальная симметрия между ЛП- и ПЛ-направлениями уже нарушена. Естественно, этот эффект в данном случае невелик: при малых значениях амплитуды исходного импульса (вплоть до $A_m = 6A_0$) прохождение импульсов остается более или менее симметричным, хотя зависимость от направления и возрастает для последних зондирующих импульсов. Это справедливо для всех вариантов, изображенных на рис. 3 и является следствием возмущения «ловушки» первыми зондирующими импульсами.

При более высоких значениях амплитуды накачки ($A_m = 7A_0$ и $A_m = 8A_0$) ярко выраженная зависимость от направления появляется даже для первых зондирующих импульсов: во-первых, время прохождения через фотонный кристалл перестает быть примерно одинаковым (ПЛ-импульсы выходят с некоторой задержкой относительно ЛП); во-вторых, появляется различие по интенсивности; в-третьих, начиная с 5-го импульса, наблюдается значительное увеличение интенсивности ЛП-импульсов относительно соответствующих ПЛ-импульсов. Отметим, что при $A_m = 9A_0$ наблюдается противоположная зависимость: 9-й и 10-й зондирующие импульсы более интенсивны в случае ПЛ-, нежели ЛП-направления. Впрочем, основной вывод об асимметрии, наиболее сильно проявляющейся для импульсов с высокими порядковыми номерами, остается неизменным. Причина этого, очевидно, состоит в том, что предыдущие импульсы

оказывают существенное влияние на состояние «ловушки», поэтому взаимодействие последующих импульсов приводит к более резким отличиям в характеристиках излучения.

Таким образом, запуская импульс накачки с той или иной стороны фотонной структуры и формируя «ловушку» ближе к одному из краев системы, можно управлять параметрами пропускания последующих низкоинтенсивных импульсов путем выбора направления их распространения. Эта асимметрия может быть использована, например, для реализации логических операций на полностью оптической основе.

Работа поддержана БРФФИ (проект Ф11М-008).

Литература

1. Novitsky D. V. / Pulse trapping inside a one-dimensional photonic crystal with relaxing cubic nonlinearity // *Phys. Rev. A.* – 2010. – Vol. 81. – P. 053814.
2. Novitsky D. V. / Spectral transformations in the regime of pulse self-trapping in a nonlinear photonic crystal // *Phys. Rev. A.* – 2011. – Vol. 84. – P. 053857.
3. Novitsky D. V. / Search for the optimal parameters of relaxing nonlinearity to obtain self-trapping of an ultrashort pulse in a photonic crystal // *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials.* – 2012. – Vol. 21. – P. 1250010.
4. The photonic band edge optical diode / M. Scalora [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 1994. – Vol. 76. – P. 2023-2026.
5. Zhukovsky S. V., Smirnov A. G. / All-optical diode action in asymmetric nonlinear photonic multilayers with perfect transmission resonances // *Phys. Rev. A.* – 2011. – Vol. 83. – P. 023818.
6. Tuz V. R., Prosvirnin S. L., Zhukovsky S. V. / Polarization switching and nonreciprocity in symmetric and asymmetric magnetophotonic multilayers with nonlinear defect // *Phys. Rev. A.* – 2012. – Vol. 85. – P. 043822.
7. Feise M. W., Shadrivov I. V., Kivshar Y. S. / Bistable diode action in left-handed periodic structures // *Phys. Rev. E.* – 2005. – Vol. 71. – P. 037602.
8. Plum E., Fedotov V. A., Zheludev N. I. / Planar metamaterial with transmission and reflection that depend on the direction of incidence // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 94. – P. 131901.
9. Grigoriev V., Biancalana F. / Nonreciprocal switching thresholds in coupled nonlinear microcavities // *Opt. Lett.* – 2011. – Vol. 36. – P. 2131-2133.
10. Ding W., Luk'yanchuk B., Qiu C.-W. / Ultrahigh-contrast-ratio silicon Fano diode // *Phys. Rev. A.* – 2012. – Vol. 85. – P. 025806.

Asymmetric light transmission in the regime of pulse self-trapping in a photonic crystal with relaxing cubic nonlinearity

D.V. Novitsky

*B.I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus,
68 Nezavisimosti Ave., Minsk, Belarus 220072
e-mail: dvnovitsky@tut.by*

As it was shown previously, one can obtain an effect of ultrashort pulse self-trapping inside a photonic crystal with relaxing cubic nonlinearity. This effect results in light localization in a certain region of the periodic structure. In the current work we study the influence of the location of the localization region (“the trap”) on propagation of secondary (probe) pulses through the nonlinear photonic crystal. The aim of the research is determination of the conditions when probe pulse transmission is asymmetric, i.e. depends on the propagation direction of the pulses.

Keywords: photonic crystal, relaxing nonlinearity, light localization, asymmetric transmission.

Метод формирования мультихроматического бесселева светового пучка

С.В. Солоневич, А.А. Рыжевич

*Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси,
220072 Беларусь, Минск, пр. Независимости 68
e-mail: tol@dragon.bas-net.by*

Предложен метод формирования светового пучка, содержащего излучение нескольких длин волн и обладающего распределением интенсивности, описываемым квадратом функции Бесселя нулевого порядка. Предусмотрена возможность независимой регулировки интенсивности монохроматических компонент, образующих выходной бесселев световой пучок. Экспериментально реализован и исследован бихроматический бесселев световой пучок. Метод перспективен для создания систем формирования и записи цветных изображений в формате RGB.

Ключевые слова: бесселев световой пучок, лазерное излучение, суперпозиция

Введение

С момента появления таких источников излучения, как лазеры, пристальное внимание специалистов, работающих с ними, обращается на конфигурацию лазерных световых пучков, являющихся своеобразными инструментами для работы. Особый практический интерес вызывают пучки, имеющие осевой максимум интенсивности с малыми поперечными, но при этом большими продольными размерами. Как раз такими свойствами обладают бесселевы световые пучки (БСП) нулевого порядка. Поперечное радиальное распределение интенсивности $I(\rho)$ в них описывается возведенной в квадрат функцией Бесселя соответствующего порядка ($I(\rho) \sim J_0^2(\rho q)$, где J_0 - функция Бесселя 0-го порядка, ρ - радиальная координата, $q = k \sin \gamma$, $k = 2\pi/\lambda$ - модуль волнового вектора, γ - угол конусности БСП, λ - длина волны излучения). В обычном БСП расположение минимумов и максимумов интенсивности не зависит от продольной координаты, а центральный максимум интенсивности сохраняет свои размеры практически неизменными во всей зоне существования БСП. В данной работе предложен и экспериментально реализован метод формирования мультихроматических БСП₀, содержащих излучение двух или большего конечного количества различных длин волн, а также описано устройство для реализации данного метода.

1. Формирование мультихроматического бесселева светового пучка

Широко известны устройства, служащие для формирования световых полей в виде БСП₀, например, конические оптические элементы [1]. Однако сами по себе данные устройства не позволяют формировать БСП₀, содержащий свет двух или большего конечного количества различных длин волн. Существует устройство для реализации способа формирования светового поля в виде суперпозиции бесселевых световых пучков [2], включающее два источника лазерного излучения с одинаковыми длинами волн и оптическую систему для формирования и совмещения вдоль одной оси двух когерентных неинтерферирующих между собой монохроматических бесселевых световых пучков первого и нулевого порядков с одинаковыми углами конусности и длинами волн. Однако это устройство формирует монохроматическое световое поле с радиальным распределением интенсивности, отличным от квадрата функции Бесселя нулевого порядка. Известно устройство для формирования светового поля в виде суперпозиции двух когерентных и при этом не интерферирующих между собой соосных бесселевых световых пучков одной длины волны и различных углов конусности [3], но данное устройство формирует выходное поле с радиальным распределением интенсивности, отличающимся от бесселева. Кроме того, выходное поле также является монохроматическим.

Задачей предложенного метода является формирование светового пучка, радиальное распределение интенсивности в котором описывается квадратом функции Бесселя нулевого порядка, содержащего свет двух либо большего конечного количества различных дискретных длин волн. Возможность решения поставленной задачи объясняется следующим. Интенсивность суперпозиции n неинтерферирующих БСП нулевого порядка различных длин волн $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ и различных углов конусности $\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n$ с различными пиковыми значениями осевых максимумов описывается функцией радиальной координаты ρ , представляющей собой сумму квадратов функций Бесселя нулевого порядка $A_1^2 J_0^2(2\pi \rho \sin \gamma_1 / \lambda_1) + A_2^2 J_0^2(2\pi \rho \sin \gamma_2 / \lambda_2) + \dots + A_n^2 J_0^2(2\pi \rho \sin \gamma_n / \lambda_n)$, где A_1, A_2, \dots, A_n – амплитуды полей n составляющих БСП₀. При выполнении условия $\gamma_1 / \lambda_1 = \gamma_2 / \lambda_2 = \dots = \gamma_n / \lambda_n = M$ интенсивность выходного поля будет описываться выражением $A_1^2 J_0^2(2\pi \rho \sin M) + A_2^2 J_0^2(2\pi \rho \sin M) + \dots + A_n^2 J_0^2(2\pi \rho \sin M) = (A_1^2 + A_2^2 + \dots + A_n^2) J_0^2(2\pi \rho \sin M)$, т.е. радиальное распределение выходного поля будет бесселевым. На практике для получения мультихроматического БСП₀ вполне допустимо выполнение приближенного равенства $\gamma_1 / \lambda_1 \approx \gamma_2 / \lambda_2 \approx \dots \approx \gamma_n / \lambda_n$.

Для решения поставленной задачи путем формирования суперпозиции БСП различных длин волн предложено устройство, которое состоит из конечного количества от 2 до n источников лазерного излучения, генерирующих световые пучки с различными длинами волн $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$, оптической системы для формирования n совмещенных вдоль одной оси бесселевых световых пучков с различными углами конусности $\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n$, удовлетворяющими условию $\gamma_1 / \lambda_1 \approx \gamma_2 / \lambda_2 \approx \dots \approx \gamma_n / \lambda_n$, и устройств для независимой вариации интенсивности излучения в каждом из совмещаемых бесселевых световых пучков в количестве, равном количеству источников лазерного излучения.

Устройство должно работать следующим образом: источники лазерного излучения в количестве от 2 до n генерируют световые пучки, имеющие различные длины волн $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$, оптическая система для формирования когерентных бесселевых световых пучков и совмещения их вдоль одной оси формирует некогерентную суперпозицию пучков с углами конусности $\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n$, удовлетворяющими условию $\gamma_1 / \lambda_1 \approx \gamma_2 / \lambda_2 \approx \dots \approx \gamma_n / \lambda_n$, имеющую бесселево радиальное распределение интенсивности, устройства для независимой вариации интенсивности излучения в каждом из совмещаемых бесселевых световых пучков регулируют цвет выходного мультихроматического бесселева светового пучка.

2. Экспериментальная реализация метода

Техническое воплощение предлагаемого устройства для реализации метода также вполне осуществимо. В настоящее время, в принципе, существует широкий выбор источников лазерного излучения различных длин волн, включая источники с выбором из нескольких длин волн генерации и даже с плавно перестраиваемой длиной волны излучения. В их числе всевозможные генераторы гармоник, параметрические генераторы света и перестраиваемые лазеры на красителях. Выпускаются лазерные диоды, генерирующие излучение на очень большом количестве длин волн в красном и ближнем ИК диапазонах, поэтому не составляет технической трудности выбрать источники лазерного излучения, обеспечивающие необходимое сочетание цветов совмещаемых БСП. Предпочтительно, чтобы лазерные пучки были коллимированными, т.е. имели как можно меньшую расходимость. Возможно создание различных вариантов оптической системы для формирования и совмещения вдоль одной оси нескольких БСП₀ с различными длинами волн $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ и соответствующими углами конусности $\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n$, в общем случае состоящей из установленных необходимым образом от 0 до n телескопических систем для уменьшения расходимости и подстройки диаметра пучков, $n-1$ поворотных зеркал или призм, $n-1$ селективных зеркал, светоделительных кубиков или пластин и от 1 до n оптических элементов или систем для раздельного либо совместного

формирования БСП, например, конических элементов или систем «кольцевая диафрагма - линза». Независимая регулировка интенсивности совмещаемых БСП₀ может осуществляться посредством n аттенуаторов (фильтров-ослабителей) для каждой из используемых длин волн излучения.

Возможность решения поставленной задачи подтверждена экспериментально. Для этого был собран вариант предлагаемого устройства с двумя источниками излучения различных длин волн, оптическая схема которого показана на рис. 1.

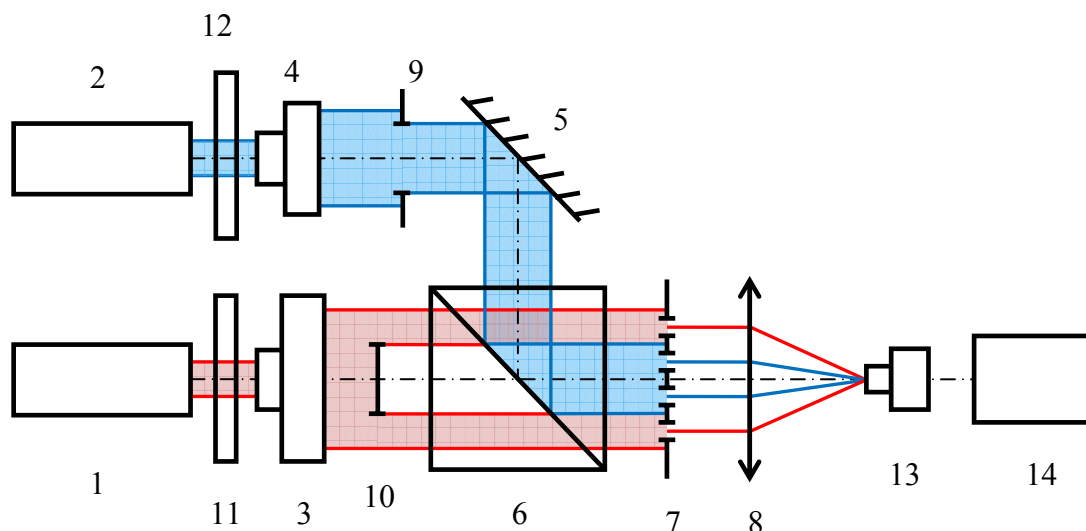


Рис. 1. Оптическая схема варианта устройства для формирования мультихроматического бесселева светового пучка с 2 источниками лазерного излучения

В качестве источников лазерного излучения 1 и 2 использовались соответственно гелий-неоновый лазер ГН-25-1 (длина волны $\lambda_1 = 632.8$ нм, производство «Плазма», Рязань, Россия) и гелий-кадмиевый лазер ГККЛ-25 (длина волны $\lambda_2 = 441.6$ нм, производство «Плазма», Рязань, Россия). Для уменьшения расходимости и подстройки диаметра пучков лазера 1 и лазера 2 использовались соответственно телескопы 3 и 4. Для совмещения пучков вдоль одной оси использовалось поворотное зеркало 5 и делительный кубик 6. Для формирования двух соосных БСП с различными длинами волн и углами конусности использовалась система из двухкольцевой диафрагмы 7 и собирающей сферической линзы 8. Кольца двухкольцевой диафрагмы 7 имели диаметры с отношением $D_1/D_2=1,472$. На большее кольцо падал красный свет с большей длиной волны, на меньшее кольцо падал синий свет с меньшей длиной волны. Большой диаметр кольца соответствует большему углу конусности БСП₀, формируемого системой из кольцевой диафрагмы и линзы ($D_1/D_2=\gamma_1/\gamma_2$). Поскольку соотношение длин волн λ_1/λ_2 было равно 1,430, то выполнялось приближенное равенство $\gamma_1/\gamma_2 \approx \lambda_1/\lambda_2$ и, соответственно, соблюдалось условие $\gamma_1/\lambda_1 \approx \gamma_2/\lambda_2$. Диафрагма 9 в виде круглого отверстия обеспечивала попадание излучения лазера 2 с меньшей длиной волны только на меньшее кольцо двухкольцевой диафрагмы 7, а диафрагма 10 в виде круглого диска обеспечивала попадание излучения лазера 1 с большей длиной волны только на большее кольцо диафрагмы 7. Аттенюаторы 11 и 12 использовались для вариации интенсивности световых пучков от источников лазерного излучения 1 и 2 соответственно. Вблизи фокусной плоскости линзы 8, производящей оптическое Фурье-преобразование кольцевых световых полей в БСП, с помощью микроскопа 13 и CCD-камеры 14 можно было наблюдать и регистрировать как парциальные монохроматические (при выключении какого-либо из источников лазерного

излучения), так и результирующий мультихроматический, в данном случае двухцветный (бихроматический) результирующий БСП₀. На рисунке 2 показано распределение интенсивности в синем и красном БСП₀, и в их бихроматической суперпозиции при расстоянии от линзы 8 до микроскопа 13, равном 19 см.

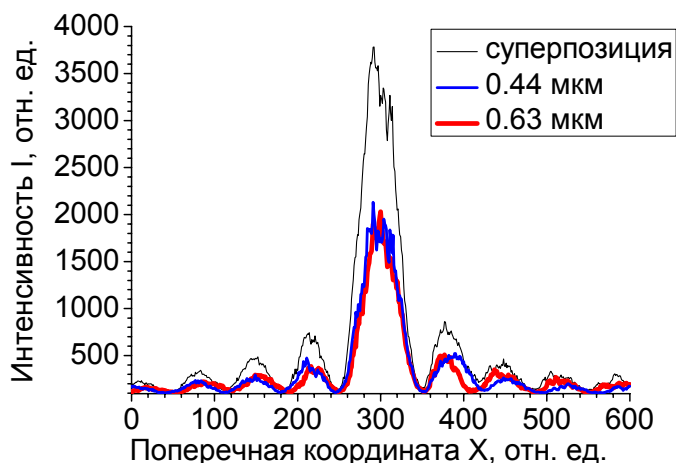


Рис. 2. Диаметральное распределение интенсивности в синем, красном и бихроматическом БСП₀

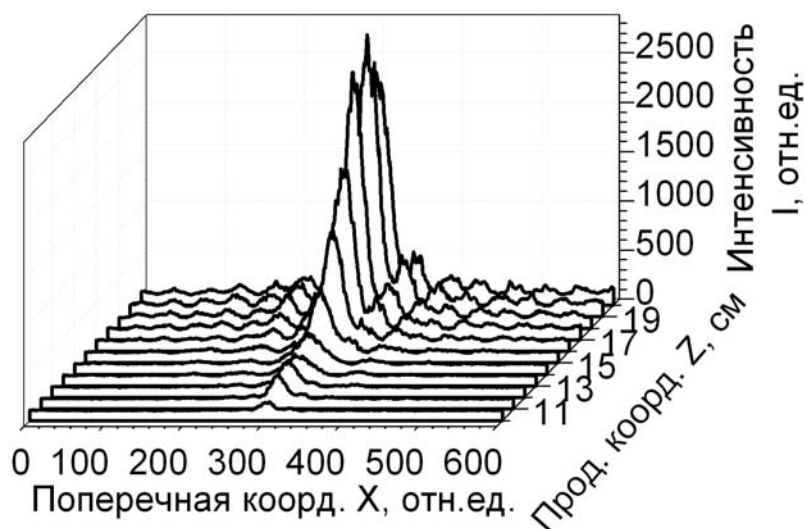


Рис. 3. Продольное распределение интенсивности в бихроматическом БСП₀

Исследовано продольное распределение интенсивности красного, синего и двухцветного БСП₀. На рисунке 3 показано распределение интенсивности на различных расстояниях от линзы 8 (от 10 до 20 см). Из результатов измерений следует, что равное соотношение парциальных интенсивностей двух волн в бихроматическом БСП₀ существует на довольно большом протяжении (не менее 4 см), поэтому данный тип пучков применим для создания т.н. лазерных карандашей. Применение третьего источника, генерирующего, например, зеленый свет с длиной волны меньшей, чем у красного, и большей, чем у синего излучения, и трехкольцевой диафрагмы с соответствующими диаметрами колец, позволит сформировать трехцветный результирующий БСП₀. Как известно, источников света трех различных длин волн в

красной, зеленой и синей областях спектра при условии независимой вариации их по интенсивности достаточно для синтеза полной гаммы цветов, различаемых человеческим глазом, в рамках аддитивной цветовой модели RGB (от английских слов Red, Green, Blue). Поэтому предлагаемое устройство в силу малого диаметра центрального максимума интенсивности можно использовать для непосредственного формирования высокоразрешающих цветных изображений либо создания т.н. лазерных карандашей с целью последующего нанесения изображений на цветочувствительные материалы, в том числе объемные.

Возможно также формирование мультихроматических БСП₀ с большим конечным количеством длин волн излучения.

Заключение

Применение двух- и более кольцевых диафрагм, обеспечивающих выполнение условия вида $\gamma_1/\lambda_1 = \gamma_2/\lambda_2 = \gamma_3/\lambda_3$, позволяет создать двух- и более компонентные световые поля, в том числе трехцветные, распределение интенсивности в которых полностью идентично обычному БСП, с длинами волн во всем видимом диапазоне. Метод позволяет получить протяженные цветные БСП с регулируемым соотношением интенсивностей составляющих его БСП различных длин волн на протяжении нескольких сантиметров. Многоцветные БСП перспективны для поточечного создания цветных оптических изображений методом «лазерного карандаша» в RGB-формате.

Литература

1. Белый В.Н., Казак Н.С., Хило Н.А. / Квазибездифракционные световые пучки: свойства и методы получения // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. – 2005. – №4. – С. 23.
2. Способ формирования светового поля в виде суперпозиции бесселевых световых пучков: пат. на изобр. 11394 Респ. Беларусь, МПК8 G 02 F 1/01 / А.А. Рыжевич, Ин-т физики НАН Беларуси ; заявитель ГНУ «Институт физики Б.И. Степанова НАН Беларуси» – № а20061191 ; заявл. 27.11.06 ; опубл. 31.12.08 // Афіцыйны бюл. / Дзярж. пат. камітэт Рэсп. Беларусь. – 2008. – №6. – С. 143-144.
3. Способ формирования светового поля в виде суперпозиции бесселевых световых пучков: пат. на изобр. 11522 Респ. Беларусь, МПК8 G 02 F 1/01 / А.А. Рыжевич, С.В. Солоневич ; заявитель ГНУ «Институт физики Б.И. Степанова НАН Беларуси» – № а20061205 ; заявл. 30.11.06 ; опубл. 27.10.08 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2009. – № 1. – С. 123-124.

Method for formation of multi-chromatic Bessel light beam

S.V. Solonevich, A.A. Ryzhevich

*B.I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus,
68 Nezavisimosti Ave., Minsk, Belarus 220072
e-mail: tol@dragon.bas-net.by*

We propose a method for formation of a light beam containing radiation of several wavelengths and having intensity distribution described by squared Bessel function of the zeroth order. Independent intensity regulation of monochromatic components forming output Bessel light beam is provided. Bichromatic Bessel light beam has been realized experimentally and investigated. The method is interest for creation of systems for formation and recording of colour images in the RGB format.

Keywords: bessel beam, laser radiation, superposition

Отражение линейно поляризованного лазерного излучения от грубообработанной металлической поверхности

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

*Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси,
220072 Беларусь, Минск, пр. Независимости 68
e-mail: tol@dragon.bas-net.by*

Экспериментально исследованы особенности отражения лазерного пучка от грубообработанной (неполированной) приближенно плоской металлической поверхности. Зарегистрированы зависимости распределения интенсивности в отраженном и диффузно рассеянном лазерном излучении от ориентации плоскости поляризации света и угла падения при различных типах неровностей поверхности металла. Обнаруженные закономерности использованы для усовершенствования методики определения отклонения от прямой образующей приближенно плоских грубообработанных металлических поверхностей.

Ключевые слова: лазерный пучок, лазерное излучение, отражение

Введение

Механическая обработка объекта и его последующая эксплуатация образуют специфическую геометрию объекта с наличием неровностей определенных видов, и в зависимости от назначения объекта, его роли в технологическом процессе в каждом конкретном случае выставляются определенные требования к качеству поверхности объекта. Профили поверхностей деталей, как правило, имеют неровности сложного характера, оказывающие существенное влияние на эксплуатационные показатели. Различают три вида неровностей, которые характеризуются значениями отклонений шага S неровностей к их высоте h : неровности с отношением $S/h < 50$ характеризуют шероховатость поверхности, с $1000 \geq S/h \geq 50$ – волнистость и при $S/h > 1000$ – отклонения формы [1]. Оптическую профилометрию чаще всего используют для контроля поверхностей, отполированных до оптической чистоты [2-4]. В то же время, в реальном производстве настолько гладкая поверхность имеется далеко не у всех деталей или изделий. Более того, методы, предложенные в [2-4], подразумевают небольшие габариты и массу объектов, а также возможность единомоментного оптического доступа сразу ко всей исследуемой поверхности, что не всегда технически осуществимо. Профилометр в [5], состоящий из импульсного источника лазерного излучения, генерирующего тонкую протяженную полосу света на поверхность объекта, закрепленного с возможностью вращения относительно оси его симметрии, и камеры, на которую последовательно проецируются и записываются полосы света, возникающие на поверхности объекта от каждого светового импульса, позволяет определять только отклонения формы. В [6] нами предложены методика и устройство для неразрушающего бесконтактного измерения всех трех видов неровностей на объектах, закрепленных с возможностью контролируемого перемещения, в том числе не дающих нормального зеркального отражения, шероховатых, крупногабаритных, с поверхностями, имеющими в качестве образующей прямую, т.е. цилиндрическими, коническими и плоскими. Отклонения поверхности объекта от прямолинейной образующей измеряются по изменению направления распространения светового пучка, отраженного поверхностью. Направление отраженного пучка определяется по местонахождению центра гауссовой огибающей распределения интенсивности света в его поперечном сечении. В настоящей работе показано, что отражение пучка линейно-поляризованного когерентного света от шероховатых поверхностей имеет некоторые особенности, которые можно использовать для усовершенствования предложенного в

[6] устройства с целью увеличения точности определения волнистости и отклонения формы поверхности объекта.

1. Исследование распределения интенсивности в световом пучке, отраженном от грубообработанной металлической поверхности

Закономерности отражения поляризованного света полированными поверхностями металлов достаточно хорошо изучены, однако отражение света грубо обработанными поверхностями проявляет дополнительные особенности. Излучение, отраженное и рассеянное от неполированной поверхности металла, имеет в своем поперечном сечении пятнистую структуру. Тем не менее, воспользовавшись соответствующим регистрирующим оборудованием, статистическими методами и специальным программным обеспечением, можно с большой точностью определить направления оси отраженного светового пучка в точках, лежащих вдоль направляющей объекта, и рассчитать по ним профиль поверхности объекта [6].

С помощью простейшей гониометрической установки, схема которой показана на рис. 1, нами была исследована зависимость распределения интенсивности в световом пучке, отраженном/рассеянном шероховатой поверхностью нержавеющей стали в зависимости угла падения лазерного излучения.

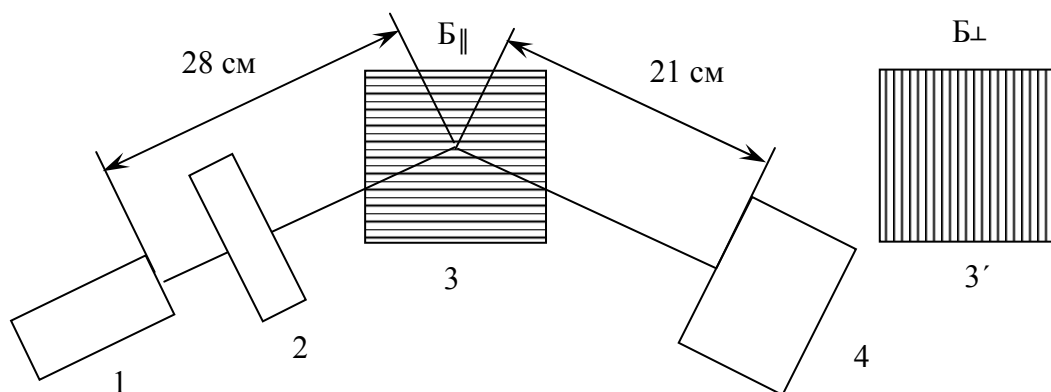


Рис. 1. Схема установки для исследования отражения света грубообработанной металлической поверхностью: 1 – He-Ne лазер, 2 – аттенюатор, 3 – образец с бороздками, параллельными плоскости падения, 3' – образец с бороздками, перпендикулярными плоскости падения, 4 – CCD-камера

На вид распределения интенсивности отраженного излучения большое влияние оказывает не только ориентация плоскости поляризации, но и наличие выделенных направлений в положении микронеровностей на металлической поверхности. Поскольку металлические листы во многих случаях изготавливаются прокатным методом, на них практически всегда имеются полосы и бороздки, направленные вдоль направления движения металлического листа. При наличии таких бороздок на поверхности свет сильнее рассеивается в стороны, перпендикулярные направлению бороздок.

Нами зарегистрирована зависимость распределения интенсивности в сечении лазерного пучка, отраженного шероховатой поверхностью (рис. 2), от угла его падения на поверхность (измерялся в градусах) при двух различных ориентациях бороздок на поверхности металла относительно плоскости падения света и при двух ориентациях плоскости поляризации лазерного излучения, падающего на образец – параллельной ($E_{||}$) и перпендикулярной (E_{\perp}) плоскости падения.

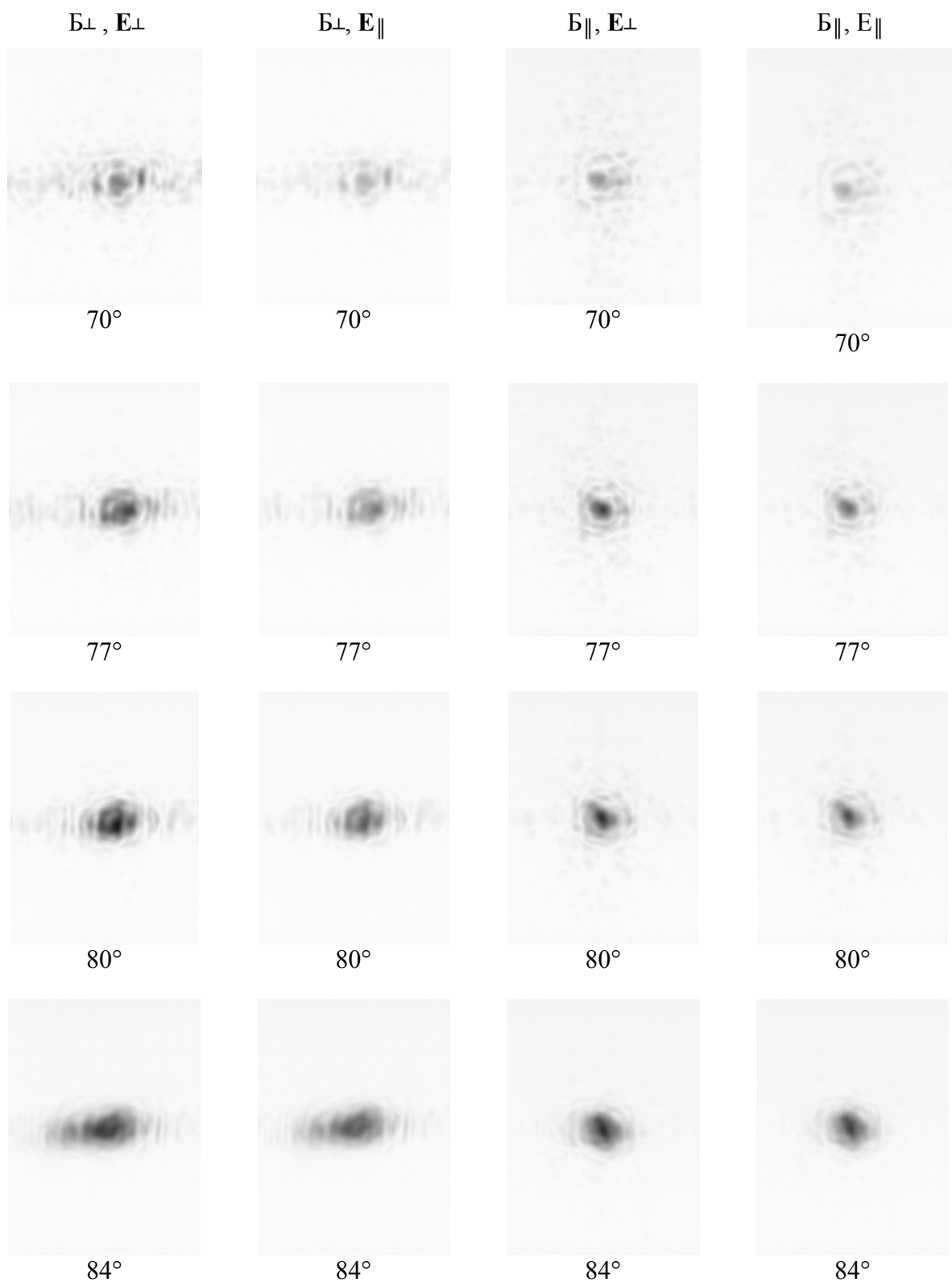


Рис. 2. Инвертированное распределение интенсивности света в поперечном сечении пучка, отраженного шероховатой поверхностью нержавеющей стали, при различных углах падения (указаны под кадрами в градусах) и при различных ориентациях относительно плоскости падения направлений технологических бороздок и электрического вектора световой волны (указаны сверху)

2. Анализ экспериментальных данных

Зарегистрированные распределения интенсивности при разных углах падения α показывают, что существуют оптимальные для создания профилометрических устройств углы падения, при которых диаметр отраженного пучка минимальный, а пиковое значение интенсивности максимальное (рис. 3). Диаметр пучка измерялся вдоль линий, параллельных нижним сторонам кадров на рис. 2.

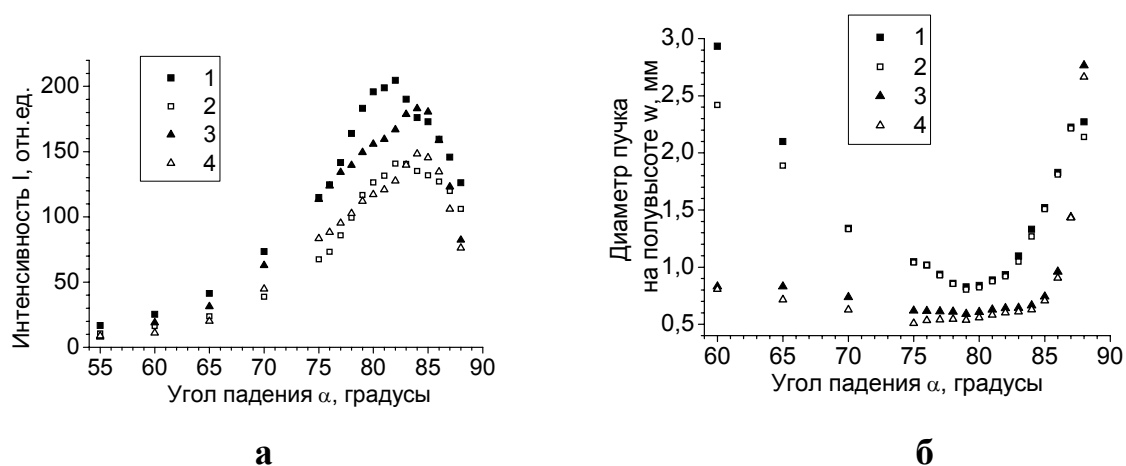


Рис. 3. Зависимость параметров отраженного пучка от угла отражения: а – диаметра пучка на полувысоте, б – амплитуды интенсивности, – при различных ориентациях бороздок и электрического вектора относительно плоскости падения (1 – B_{\perp} , E_{\perp} ; 2 – B_{\perp} , E_{\parallel} ; 3 – B_{\parallel} , E_{\perp} ; 4 – B_{\parallel} , E_{\parallel})

С одной стороны, в целях повышения точности измерения отклонения поверхности объекта от образующей прямой желательно делать угол падения света на объект как можно более острым. Дело в том, что чем больше угол падения, тем больший участок поверхности объекта освещается, а это уменьшает разрешение при определении волнистости. С другой стороны, при малых углах падения точность определения направления отраженного пучка существенно уменьшается из-за увеличения диаметра отраженного пучка и уменьшения его пиковой интенсивности. Из рис. 3 (а, б) видно, что вне зависимости от направления бороздок и ориентации наиболее приемлемые для определения направления отраженного света углы падения для данного образца лежат в диапазоне от 79 до 84 градусов, причем параллельная ориентация бороздок относительно плоскости падения обеспечивает более высокую точность по сравнению с перпендикулярной. Таким образом, перед измерением профиля объекта необходимо выбрать оптимальный угол падения пучка, обеспечивающий максимальную точность определения изменения направления отраженного пучка. Из полученных данных также следует, что при измерении отклонения профиля поверхности объекта от образующей целесообразно ориентировать образцы по направлению бороздок перпендикулярно плоскости падения и исследовать их профиль световым пучком, линейно поляризованным таким образом, чтобы электрический вектор был перпендикулярен плоскости падения. При использовании неполяризованного излучения зависимости диаметра и пиковой интенсивности отраженного пучка от угла падения имеют вид, аналогичный зависимостям на рис. 3 (а, б). Т.е. для неполяризованного излучения также существуют

оптимальные с точки зрения создания профилометрических устройств углы падения светового пучка.

Заключение

При отражении светового пучка грубообработанной металлической поверхностью существуют углы в диапазоне $79 \div 84^\circ$, обеспечивающие минимальный диаметр отраженного пучка и наибольшее пиковое значение интенсивности в его поперечном сечении. Данную закономерность целесообразно использовать при создании профилометрических устройств для контроля качества приближенно плоских шероховатых металлических поверхностей. При этом линейно поляризованное излучение с электрическим вектором, перпендикулярным плоскости падения, и параллельная относительно плоскости падения света ориентация технологических бороздок на прокатных изделиях обеспечивают большую точность при измерении отклонения поверхности объекта от прямолинейной образующей.

Литература

1. Глеч, Л.А. Контроль качества поверхностей деталей лазерным излучением / Л.А. Глеч // 3б. наук. пр. / Вид-во СевНТУ. – Севастополь, 2009. – Вип. 11 : Оптимізація виробничих процесів (Оптимизация производственных процессов). – С. 166-168.
2. Солоневич, С.В. Лазерный профилометр на основе конических световых пучков для определения качества цилиндрических поверхностей / С.В. Солоневич, А.А. Рыжевич // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. – 2006. – № 5. – С. 112–114.
3. Устройство измерения профиля цилиндрических и конических поверхностей: пат. на изобр. 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 Беларуси» – № а 20050262 ; заявл. 21.03.05 ; опубл. 30.08.07 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2007. – № 4. – С. 148-149.
4. Устройство для измерения профиля цилиндрических поверхностей: пат. на изобр. 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 Беларуси» – № а 20050761 ; заявл. 25.07.05 ; опубл. 30.10.07 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2007. – № 5. – С. 124-125.
5. Asundi, A. Novel Optical Sensors for Testing and Measurement / A. Asundi // NDT.net [Electronic resource]. – 2003. – Vol. 9, No.09. – Mode of access : <http://www.ndt.net/article/v08n09/asundi/asundi.htm>. – Date of access : 21.10.2011.
6. 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.

Reflection of linearly polarized laser radiation from rough-processed metal surface

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

*B.I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus,
68 Nezavisimosti Ave., Minsk, Belarus 220072
e-mail: tol@dragon.bas-net.by*

We investigated features of laser beam reflection from rough-processed metal (non-polished) approximately plane metal surface. We registered light intensity distribution dependences on the orientation of the plane of light polarization and on the light incidence angle at different types of metal surface asperities in reflected and diffused laser radiation. Obtained regularities can be used for improvement of the technique for determination of the derivation of the approximately plan rough-processed metal surfaces from a straight line generatrix.

Keywords: polarized light, reflection, surface quality testing.

СЕКЦИЯ:

ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

Термо-оптические свойства разупорядоченных лазерных кристаллов $\text{Nd:Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$

П.А. Лойко^a, А.С. Ясюкевич^a, А.Е. Гулевич^a, Н.В. Кулешов^a, К.В. Юмашев^a,
М.Б. Космына^b, Б.П. Назаренко^b, В.М. Пузиков^b, А.Н. Шеховцов^b

^a НИЦ оптических материалов и технологий Белорусского национального технического университета, 220013 Минск, Беларусь, ул. Я. Коласа, 22,
e-mail: kinetic@tut.by

^b Институт монокристаллов национальной академии наук Украины,
61001 Харьков, Украина, пр. Ленина 60
e-mail: shekhov@isc.krarkov.ua

Исследованы особенности роста, спектроскопические и термооптические свойства разупорядоченных кристаллов $\text{Nd:Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$. Установлено, что полуширина полосы поглощения, связанной с переходом $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$, составляет ~ 10 нм, пиковый коэффициент поглощения на длине волны излучения 810 нм равен 4.4 см^{-1} . Исследуемые кристаллы характеризуются интенсивными и широкими полосами в спектре люминесценции. Полуширина полос, соответствующих переходам $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ и $^4\text{I}_{13/2}$ составляет 30 и 45 нм (максимальная интенсивность люминесценции наблюдается на длинах волн излучения 1068 и 1347 нм). Измерены коэффициенты теплового расширения кристалла $\text{Nd:Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$ в направлениях осей a и c , $\alpha_a = 17.5$ и $\alpha_c = 9.3 [10^{-6} \text{ K}^{-1}]$. При помощи метода отклонения лазерного пучка в среде с линейным градиентом температуры определены температурные коэффициенты показателя преломления для поляризаций света $E \parallel a$ (dn_a/dT) и $E \parallel c$ (dn_c/dT). На длине волны излучения ~ 1 мкм $dn_a/dT = -12.0$ и $dn_c/dT = -13.1 [10^{-6} \text{ K}^{-1}]$.

Ключевые слова: монокристаллы ванадатов, спектроскопические свойства, эффект теплового расширения, температурная зависимость показателя преломления.

Введение

Кристаллы разупорядоченных кальциевых ванадатов $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$ (тригональная сингония, пр.гр. $R\bar{3}c$, $a=10.899 \text{ \AA}$, $c=38.147 \text{ \AA}$ [1]), активированные ионами Nd^{3+} , характеризуются широкими полосами в спектрах поглощения и вынужденного излучения [2]. Это определяет их потенциал как активных сред перестраиваемых лазеров с диодной накачкой, излучающих в ближнем ИК диапазоне спектра [3]. Целью настоящей работы является детальное исследование особенностей роста, спектроскопических и термо-оптических свойств данных кристаллов.

1. Выращивание монокристаллов

В качестве исходных реагентов выступали соединения CaCO_3 , La_2O_3 , Nd_2O_3 (чистота $> 99.99\%$) и V_2O_5 (чистота $> 99.95\%$), которые предварительно были обезвожены в течение 3-5 ч. Шихта формировалась при твердотельной реакции $18\text{CaCO}_3 + 7\text{V}_2\text{O}_5 + (1-x)\text{La}_2\text{O}_3 + x\text{Nd}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Ca}_9\text{La}_{(1-x)}\text{Nd}_x(\text{VO}_4)_7 + 18\text{CO}_2 \uparrow$, концентрация ионов Nd^{3+} в кристаллах $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$ составила 1 wt.%. Температура синтеза составляла $\sim 1000^\circ\text{C}$, длительность – 10 ч. Рост осуществлялся в Ir тиглях в инертной атмосфере (N_2 или Ar) методом Чохральского (температура плавления для указанных кристаллов составляет $\sim 1500^\circ\text{C}$). Градиенты температуры в тигле не превышали $7.5^\circ\text{C}/\text{мм}$, скорость вращения составляла 5–25 об/мин, скорость вытягивания из расплава – 1–5 мм/ч. После окончания процесса роста буля извлекалась из расплава и медленно охлаждалась до комнатной температуры. Полученные кристаллические були имели диаметр 25 мм и длину 60 мм, не содержали трещин и включений.

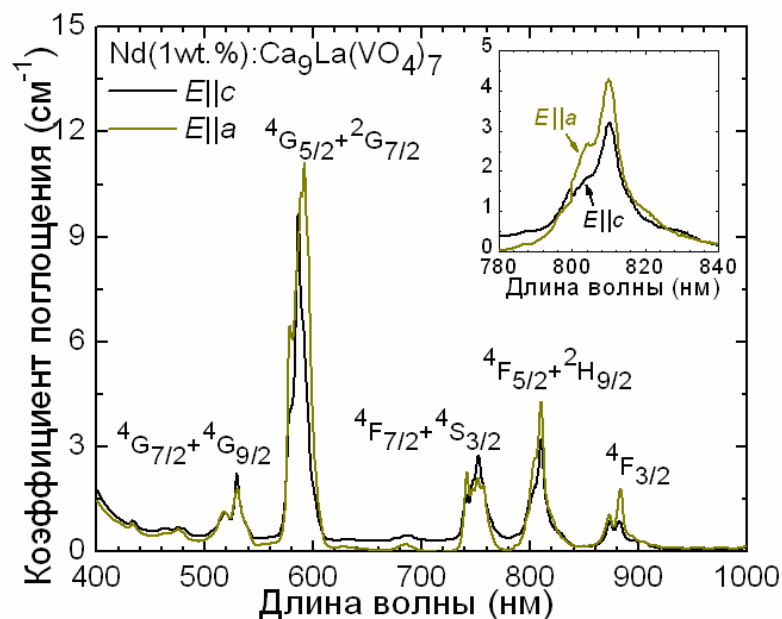


Рис. 1. Спектр поглощения кристалла $\text{Nd}:\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$: $E \parallel a$ и $E \parallel c$ – поляризация света, на вставке – полоса, соответствующая переходу ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2}$.

2. Спектр поглощения

Исследуемые образцы имели вид полированных пластинок размерами $5 \times 5 \times 1$ мм. Спектры поглощения регистрировались при помощи спектрофотометра CARY-5000 в диапазоне длин волн 400–1000 нм в поляризованном свете ($E \parallel a$ и $E \parallel c$). В спектре поглощения наблюдается ряд полос, связанных с поглощением из основного состояния ${}^4\text{I}_{9/2}$ ионов Nd^{3+} (Рис. 1). Полоса, соответствующая переходу ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2}$, характеризуется шириной на полувысоте (FWHM) в ~ 10 нм (коэффициент поглощения в максимуме полосы составляет 4.4 см^{-1} для поляризации света $E \parallel a$ и 3.1 см^{-1} для $E \parallel c$ – на длине волны излучения 810 нм). Это позволяет накачивать активные элементы из кристаллов $\text{Nd}:\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$ при помощи коммерческих AlGaAs лазерных диодов (для элемента длиной 3 мм поглощение излучения накачки с поляризацией $E \parallel c$ составит более 70%). При этом температурная зависимость длины волны выходного излучения диода не будет оказывать существенного влияния на поглощение излучения накачки.

3. Спектр люминесценции

Спектры люминесценции кристаллов $\text{Nd}:\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$ были зарегистрированы для спектральных диапазонов 1020–1140 нм (переход ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$) и 1300–1420 нм (переход ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$) в поляризованном свете ($E \parallel a$ и $E \parallel c$). Спектры нормированы таким образом, чтобы интенсивность люминесценции в максимумах полос составляла 1 отн. ед. (для сравнения формы полос) – Рис. 2. Для полосы, соответствующей переходу ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$, ширина на полувысоте (FWHM) составляет 30 нм (для поляризации света $E \parallel c$) и 16 нм (для $E \parallel a$). Для полосы, соответствующей переходу ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, величина FWHM составляет 45 нм (для $E \parallel c$) и 23 нм (для $E \parallel a$). Длины волн, соответствующие максимальной интенсивности люминесценции, равны 1068 нм и 1347 нм, соответственно. Это указывает на возможность реализовать лазеры на кристаллах $\text{Nd}:\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$ с диодной накачкой и широкополосной перестройкой длины волны выходного излучения в области длин волн $\sim 1.06 \text{ мкм}$ и $\sim 1.35 \text{ мкм}$.

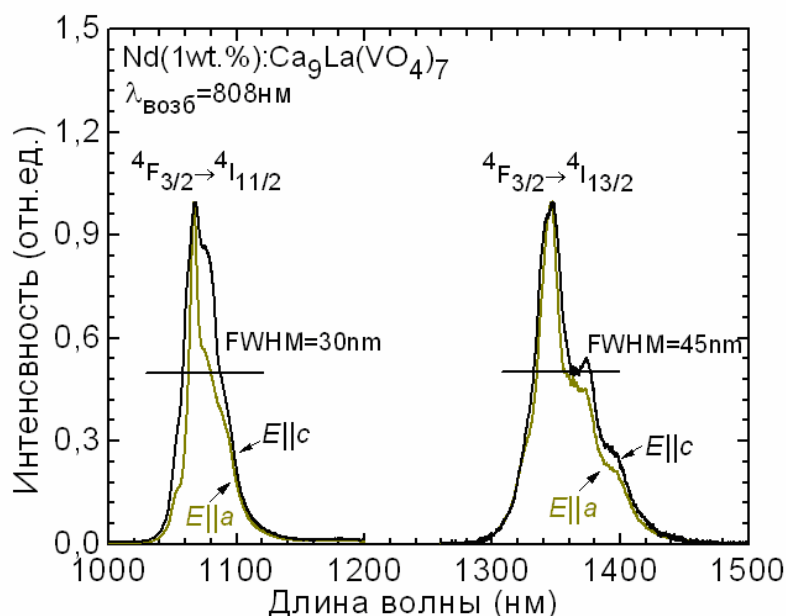


Рис. 2. Полосы в спектрах люминесценции кристалла $\text{Nd}:\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$, соответствующие переходам ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ и ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$: $E \parallel a$ и $E \parallel c$ – поляризация света.

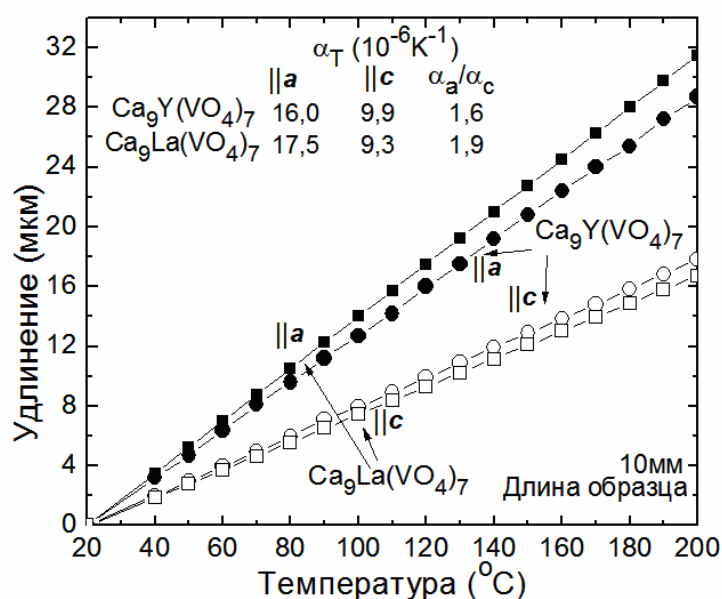


Рис. 3. Зависимость удлинения образцов из кристаллов $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$ и $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ от температуры в направлениях кристаллографических осей a и c .

4. Коэффициенты термического расширения

Исследуемые образцы из кристаллов $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$ имели вид прямоугольных параллелепипедов размерами $5 \times 5 \times 10$ мм, ребра длиной 10 мм были ориентированы вдоль направлений кристаллографических осей a или c . Для сравнения были приготовлены аналогичные образцы из изоструктурного кристалла $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$. Измерения проводились при помощи горизонтального дилатометра Netzch 402PC в диапазоне температур 20–200°C (удлинение образцов регистрировалось через каждые 10°C –

Рис. 3). Точность измерения удлинения образцов составила 0.1 мкм, скорость нагрева – 3°С/мин, точность определения коэффициентов термического расширения – $0.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Коэффициенты термического расширения равны $\alpha_a=16.0$ и $\alpha_c=9.9$ [10^{-6} K^{-1}] для кристалла $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$; $\alpha_a = 17.5$ и $\alpha_c = 9.3$ [10^{-6} K^{-1}] для $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$. Для второго кристалла, анизотропия коэффициентов термического расширения выражены сильнее ($\alpha_a/\alpha_c = 1.9$), чем для первого ($\alpha_a/\alpha_c = 1.6$). Коэффициенты объемного термического расширения $\alpha_{\text{vol}}=2\alpha_a+\alpha_c$ равны $44.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для кристалла $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$ и $41.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$.

5. Термические коэффициенты оптического пути

Для определения термических коэффициентов оптического пути W в кристаллах $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$ использовался метод отклонения зондирующего лазерного пучка в среде с линейным градиентом температуры. Измерения проводились для поляризаций света $E \parallel a$ и $E \parallel c$ в диапазоне длин волн 0.4–1.1 мкм. Был приготовлен один образец в форме параллелепипеда размерами 5мм($\parallel a$) \times 5мм($\parallel c$) \times 10мм($\parallel a$). Обе грани $5 \times 5 \text{ мм}^2$ образца были полированными, а остальные грани были шлифованными. Зондирующее лазерное излучение распространялось параллельно к ребру образца длиной 10мм (в направлении кристаллографической оси $a - k \parallel a$). Поляризация лазерного излучения была линейной. Исследуемые кристаллы являются оптически одноосными, направление оптической оси кристалла совпадает с направлением оси c . Поэтому поляризациям света $E \parallel a$ и $E \parallel c$ соответствует показатель преломления n_o и n_e (а также температурные коэффициенты показателя преломления dn_o/dT и dn_e/dT). При измерении величин W при помощи указанного метода коэффициент термического расширения определяется направлением распространения излучения ($k \parallel a$) и равен α_a . Поэтому для поляризаций излучения $E \parallel a$ и $E \parallel c$ термические коэффициенты оптического пути различны и составляют $W_1 = dn_o/dT + (n_o - 1)\alpha_a$, $W_2 = dn_e/dT + (n_e - 1)\alpha_a$, соответственно (см. Табл.). Точность определения величины W составила $0.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Таблица. Значения термических коэффициентов оптического пути $W = dn/dT + (n - 1)\alpha_T$ в кристалле $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$ для поляризаций света $E \parallel a$ и $E \parallel c$ в диапазоне длин волн излучения 0.3–1.1 мкм.

	$W = dn/dT + (n - 1)\alpha_T$ [10^{-6} K^{-1}]							
λ (нм)	405	532	633	652	780	810	980	1064
$W_1 (E \parallel a)$	16.6	5.5	3.6	3.5	2.8	2.6	2.2	1.9
$W_2 (E \parallel c)$	17.4	6.3	4.5	4.3	3.7	3.6	3.3	3.0

6. Температурные коэффициенты показателя преломления

Температурные коэффициенты показателя преломления определялись на основе измеренных величин W и α_T , а также литературных данных о показателях преломления кристаллов $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$ [4]. Ошибка определения величин dn/dT составила $0.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Кривые дисперсии коэффициентов dn/dT показаны на Рис. 4. Во всем исследованном спектральном диапазоне температурные коэффициенты показателя преломления dn/dT отрицательны; их абсолютные значения удовлетворяют соотношению $|dn_o/dT| > |dn_e/dT|$ и увеличиваются при увеличении длины волны излучения. На длине волны излучения ~ 1 мкм $dn_e/dT = -12.0$ и $dn_o/dT = -13.1$ [10^{-6} K^{-1}]. Зависимость величин dn/dT от длины волны излучения наиболее выражена вблизи края фундаментального поглощения кристалла $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$ (~ 0.3 мкм). На длине волны излучения 405 нм коэффициенты

dn/dT близки к нулю (показатель преломления кристалла остается почти неизменным при росте температуры).

Зависимости коэффициентов dn/dT от длины волны излучения (точки на Рис. 4) были промоделированы в рамках теории, учитывающей два вклада в температурную зависимость главных показателей преломления кристаллов, связанных с влиянием эффекта объемного термического расширения и температурной зависимости ширины запрещенной зоны E_g – кривые на Рис. 4. На основе данного моделирования были установлены значения ширины запрещенной зоны кристалла $E_g=4.5\pm0.1$ эВ (длина волны края фундаментального поглощения $\lambda_g=275\pm5$ нм) и ее температурного коэффициента $-dE_g/dT=1\pm0.1\times10^{-4}$ эВ/К.

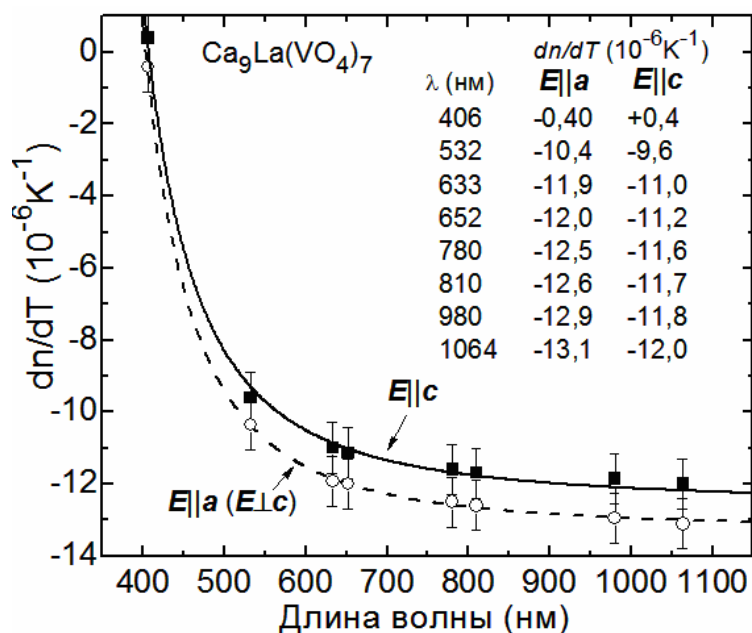


Рис. 4. Зависимость температурных коэффициентов показателя преломления в кристаллах $Ca_9La(VO_4)_7$ от длины волны излучения для поляризаций света $E \parallel a$ и $E \parallel c$.

Заключение

Впервые детально исследованы особенности выращивания, спектроскопические и термо-оптические свойства разупорядоченных лазерных кристаллов $Nd:Ca_9La(VO_4)_7$. Для выращивания буль без дефектов и включений использовался метод Чохральского (в условиях инертной атмосферы). Ширина на полувысоте полосы в спектре поглощения, связанной с переходом $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}+^2H_{9/2}$, составляет ~ 10 нм, при этом в максимуме полосы коэффициент поглощения равен 4.4 см^{-1} (на длине волны излучения 810 нм). $Nd:Ca_9La(VO_4)_7$ характеризуется интенсивными и широкими полосами в спектрах люминесценции, связанными с переходами $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (FWHM = 30 нм, максимум на длине волны 1068 нм) и $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (FWHM = 45 нм, максимум на длине волны 1347 нм). Коэффициенты теплового расширения были измерены в направлениях осей a и c : $\alpha_a = 17.5$, $\alpha_c = 9.3$ [$10^{-6} K^{-1}$]. Температурные коэффициенты показателя преломления были определены для поляризаций света $E \parallel a$ (dn_o/dT) и $E \parallel c$ (dn_o/dT), на длине волны излучения ~ 1 мкм они равны $dn_o/dT = -12.0$ и $dn_o/dT = -13.1$ [$10^{-6} K^{-1}$].

Литература

1. Белик А.А., Морозов В.А., Хасанов С.С., Лазорняк Б.И. / Кристаллические структуры двойных ванадатов $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$. I. R = La, Pr, Eu // Кристаллография. - 1997. - Т. 42. - С. 818–824.
2. Li L., Wang G., Huang Y., Zhang L., Lin Z., Wang G. / Crystal growth and spectral properties of $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7$ crystal // J. Cryst. Growth. -2011. - Vol. 314. - P. 331–335.
3. Hu X., Chen X., Zhuang N., Wang R., Chen J. / Growth, nonlinear frequency-doubling and spectral properties of $\text{Nd}:\text{Ca}_{8.53}\text{K}_{1.09}\text{La}_{0.95}(\text{VO}_4)_7$ crystal // J. Cryst. Growth. - 2008. - Vol. 310. - P. 5423–5427.
4. Huang L., Zhuang N., Zhang G., Chen J., Huang C., Zhao B., Wei Y., Hu X., Wei M. / Accurate measurement of refractive indices of $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$ crystal // Opt. Mater. - 2008. - Vol. 31. - P. 372–374.

Thermo-optical properties of disordered laser crystals $\text{Nd}:\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$

P.A. Loiko^a, A.S. Yasukevich^a, A.E. Gulevich^a, N.V. Kuleshov^a, K.V. Yumashev^a,
M.B. Kosmyna^b, B.P. Nazarenko^b, V.M. Puzikov^b, A.N. Shekhovtsov^b

^a Center for Optical Materials and Technologies, Belarusian National
Technical University, 22 Ya. Kolas str., Minsk, Belarus 220013
e-mail: kinetic@tut.by

^b Institute for Single Crystals, National Academy of Sciences of Ukraine, 60 Lenin ave.,
Kharkov, Ukraine 61001
e-mail: shekhov@isc.krarkov.ua

Growth, thermo-optical and spectroscopic properties of novel disordered Nd-doped $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$ laser crystals are investigated in details. Growth of crack- and inclusion-free crystal boules was performed by a conventional Czochralsky technique in the inert atmosphere. FWHM of the absorption band associated with the $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$ transition is ~ 10 nm, the corresponding maximum absorption coefficient is 4.4 cm^{-1} (at 810 nm). $\text{Nd}:\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$ demonstrates intense and wide luminescence bands associated with the $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ transition (FWHM = 30 nm, centered at 1068 nm) and $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ one (FWHM = 45 nm, centered at 1347 nm). Thermal expansion coefficients were measured along the *a* and *c* crystallographic axes, $\alpha_a = 17.5$ and $\alpha_c = 9.3$ [10^{-6} K^{-1}]. Thermo-optic coefficients were measured for light polarizations *E* || *a* (dn_a/dT) and *E* || *c* (dn_c/dT) by a laser beam deviation method for medium with linear temperature gradient. At the wavelength of $\sim 1 \mu\text{m}$ $dn_a/dT = -12.0$ and $dn_c/dT = -13.1$ [10^{-6} K^{-1}].

Keywords: vanadate single crystals, spectroscopic properties, thermal expansion effect, temperature dependence of the refractive index.

Фотофизические свойства Zn-протопорфирина IX, встроенного в гемовый карман миоглобина. Фотосенсибилизированное образование синглетного кислорода

Е.С. Жарникова, М.В. Пархоц, С.В. Лепешкевич, А.С. Сташевский

*Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси,
220072 Беларусь, Минск, пр. Независимости 68
e-mail: e.jarnikova@ifanbel.bas-net.by*

Методами люминесцентной и абсорбционной спектроскопии исследованы фотофизические характеристики цинк-протопорфирина IX встроенного в гемовый карман миоглобина в цитрат-фосфатном буферном растворе при значениях pH 4.9 и 7.4. Установлено, что время жизни возбужденных триплетного и синглетного состояний, а также квантовый выход флуоресценции цинк-замещенного миоглобина не зависят от концентрации протонов в растворителе. Показано, что цинк-протопорфирин IX хорошо генерирует синглетный кислород фотосенсибилизированным образом внутри белковой матрицы.

Ключевые слова: фотосенсибилизатор, фотодинамическая терапия, время жизни, генерация синглетного кислорода, Zn-замещенный миоглобин

Введение

Фотосенсибилизированное образование активных форм кислорода лежит в основе фотодинамической терапии (ФДТ). К настоящему моменту получены *in vitro* и *in vivo* доказательства участия синглетного молекулярного кислорода ($^1\text{O}_2$) в фотодинамических реакциях, приводящих к разрушению новообразований. Отличительной особенностью синглетного кислорода от других активных форм кислорода является его способность люминесцировать в ИК-области спектра (~ 1270 нм), что позволяет осуществлять контроль этого цитотоксического агента в различных средах. Для успешного использования люминесценции $^1\text{O}_2$ в качестве дозиметрического метода необходимо знание спектральных и кинетических характеристик $^1\text{O}_2$ в биологических средах [1].

Одним из перспективных фотосенсибилизаторов (ФС) для лечения онкологических заболеваний может стать цинк-протопорфирин IX (Zn-ПП), который обладает фотосенсибилизирующим свойством, необходимым при проведении ФДТ рака. В процессе интеркомбинационной конверсии происходит заселение долгоживущего первого возбужденного триплетного состояния. Из этого состояния, энергия эффективно передается молекуле кислорода, что в свою очередь приводит к образованию реакционной формы синглетного молекулярного кислорода ($^1\text{O}_2$), что в свою очередь может приводить к прямой или косвенной гибели клеток [2].

До настоящего времени проводились исследования Zn-ПП в водных растворах в свободном состоянии, либо в комплексе с полимером – полиэтиленгликолем, либо в суспензии липидов. Ранее рассматривалось лишь поведение данного ФС, его комплексообразование, встраивание в гемовый карман белковой матрицы миоглобина, но оставался нерешенным вопрос касательно взаимодействия возбужденных молекул Zn-ПП, находящегося в первом возбужденном триплетном состоянии, с молекулами кислорода внутри белковой матрицы миоглобина.

Использование такой модельной системы позволит проследить влияние природных тушителей синглетного кислорода, а также гидрофобного микроокружения гемового кармана на динамику и эффективность фотосенсибилизированного образования синглетного кислорода.

1. Методика эксперимента.

1.1 Материалы

Объектами исследования являлись Zn-ПП встроенный в гемовый карман миоглобина в насыщенном воздухом 50 мМ цитрат-фосфатном буферном растворе при значениях pH 4.9 и 7.4. Миоглобин сердца лошади (Mb) был приобретен у компании Sigma-Aldrich. Для приготовления апо-формы миоглобина, гем удаляли при помощи кислотно-бутанового метода, который подробно описан в литературе [3]. Раствор апопротеина при температуре 4°C реконструировали с Zn-ПП (Sigma-Aldrich). Полученный препарат хранили при температуре -20°C. Непосредственно перед измерением цинк-замещенный миоглобин (ZnPP-Mb) пропускали через колонку с сефадексом G-25, уравновешенную 50 мМ цитрат-фосфатным буфером с определенным значением pH (4.9 и 7.4). Для определения концентрации белка применяли спектрофотометрический метод, используя соответствующие коэффициенты экстинкции: $\varepsilon_{428}=153\,000\text{ см}^{-1}\text{М}^{-1}$, $\varepsilon_{554}=10\,400\text{ см}^{-1}\text{М}^{-1}$, $\varepsilon_{597}=8\,100\text{ см}^{-1}\text{М}^{-1}$ [4-5].

1.2 Методы

Спектры поглощения ФС в различных растворителях регистрировались на спектрофотометре CARY-500 SCAN (VARIAN). Длительность флуоресценции (τ_s) измерялась на модифицированном спектрофлуориметре PRA 3000, работающем в режиме счета одиночных фотонов. Зарегистрированный сигнал представлял собой свертку кинетики флуоресценции и аппаратной функции флуорометра. Спектры флуоресценции регистрировались на лабораторном автоматизированном спектрофлуориметре. Длина волны возбуждения составляла 408 нм. Квантовый выход флуоресценции (φ_{fl}) исследуемых образцов определялся относительным методом:

$$\varphi_{fl} = \varphi_{fl}^{эм} \frac{S}{S_{эм}} \cdot \frac{1 - 10^{-D_{эм}}}{1 - 10^{-D}} \cdot \frac{n^2}{n_{эм}^2} \quad (1)$$

где S и $S_{эм}$ – площади под кривой спектра флуоресценции исследуемого соединения и эталона, D и $D_{эм}$ – оптическая плотность исследуемого соединения и эталона на длине волны возбуждения, n и $n_{эм}^2$ – показатели преломления исследуемого соединения и эталона. Погрешность измерений квантовых выходов флуоресценции не превышала 5%. В качестве эталона использовался Zn-тетрафенилпорфирин (Zn-ТФП) в толуоле, для которого $\varphi_{fl} = 0.03$.

Исследования фотоиндуцированного триплет-триплетного поглощения проводились на стандартной лабораторной установке флеш-фотолиза с временным разрешением 15 нс. Люминесценция синглетного кислорода $\lambda=1270\text{ нм}$ регистрировалась на созданном в Институте физики НАН Беларуси лазерном дозиметре синглетного кислорода с рабочим спектральным диапазоном 950 – 1400 нм. Возбуждение ФС осуществлялось на длине волны 532 нм [6].

2. Результаты и обсуждение

Спектры поглощения и флуоресценции ZnPP-Mb при различных значениях pH, а также спектры эталонного соединения Zn-ТФП в толуоле представлены на рисунке 1.

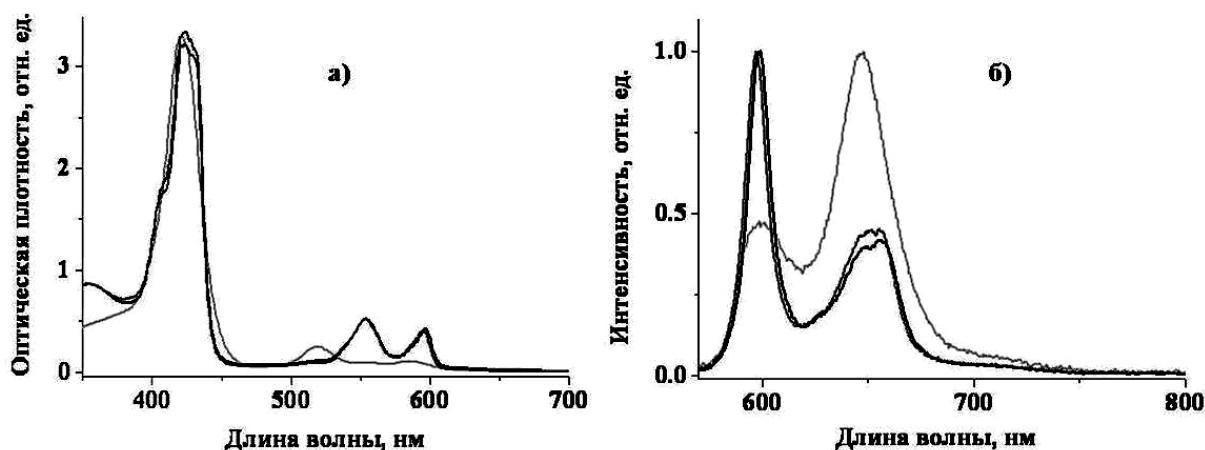


Рис. 1. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б): ZnPP-Mb в буферном растворе рН 4.9 (черный), рН 7.4 (серый); Zn-ТФП в толуоле (светло-серый).

Показано, что при уменьшении значения рН буферного раствора происходит незначительное коротковолновое смещение полос поглощения и флуоресценции, что может быть связано с конформационными перестройками внутри белковой глобулы.

Исследования спектрально-кинетических характеристик возбужденного S_1 -состояния ZnPP-Mb показали, что увеличение концентрации протонов в растворителе не приводит к изменению времени жизни первого возбужденного синглетного состояния (τ_s) ZnPP-Mb, которое составляет $\tau_s = 2.3 \pm 0.2$ нс (Табл. 1).

Таблица 1. Времена жизни синглетного и триплетного возбужденных состояний и квантовые выходы флуоресценции ZnPP-Mb в 50 мМ цитрат-фосфатном буферном растворе рН 4.9 и 7.4; время жизни синглетного состояния кислорода фотосенсибилизированного ZnPP-Mb в 50 мМ цитрат-фосфатном буферном растворе рН 4.9 и 7.4.

Образец	τ_T , мкс	τ_Δ , мкс	τ_T , мкс (Т-Т-поглощение)	τ_s , нс	Φ_f
Zn-замещенный миоглобин рН 4.9	24.5 ± 2.2	2.8 ± 0.2	24.2 ± 2.2	2.3 ± 0.2	0.029 ± 0.002
Zn-замещенный миоглобин рН 7.4	24.8 ± 2.2	2.7 ± 0.2	24.4 ± 2.2	2.3 ± 0.2	0.030 ± 0.002

Кинетические абсорбционные исследования, которые показали, что кинетика затухания Т-Т поглощения ZnPP-Mb (Рис. 2) хорошо аппроксимируется моноэкспоненциальной зависимостью. При проведении данных экспериментов концентрация белка составляла 10 мкМ. Такая концентрация была выбрана оптимальной, так как не происходит сильное выгорание кислорода, и кинетика Т-Т поглощения, отображает реальное время жизни триплетного состояния ФС (Табл. 1).

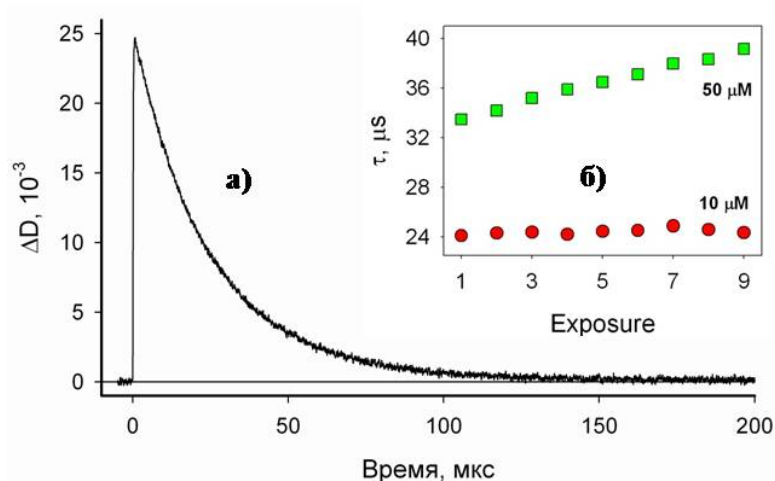


Рис. 2. Кинетика затухания триплет-триплетного поглощения ZnPP-Mb в цитрат-фосфатном буферном растворе pH 7.4 с концентрацией 10 мкМ (а) и влияние времени облучения на время жизни возбужденного триплетного состояния ZnPP-Mb в зависимости от концентрации белка (б)

Кинетики люминесценции синглетного кислорода (Рис. 3) показали, что ZnPP-Mb хорошо фотосенсибилизированным образом генерирует синглетный кислород вне зависимости от концентрации протонов в растворителе.

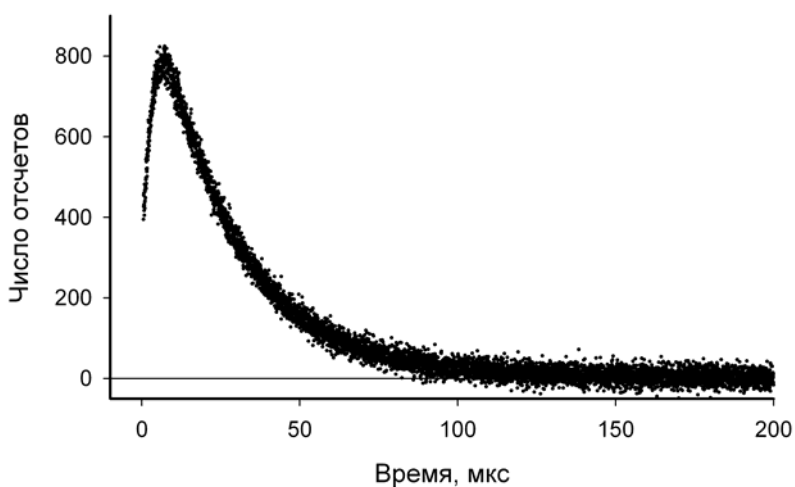


Рис. 3. Кинетика люминесценции синглетного кислорода фотосенсибилизированного ZnPP-Mb в цитрат-фосфатном буферном растворе pH 7.4 с концентрацией 50 мкМ. Длина волны возбуждения и регистрации, соответственно, 532 и 1270 нм.

Анализ кинетических кривых показал, что время затухания сигнала свечения соответствует времени жизни триплетного состояния ZnPP-Mb и составляет величину $\tau_T = 24.6 \pm 2.2$ мкс, в свою очередь время жизни возбужденного синглетного состояния молекулярного кислорода – $\tau_A = 2.8 \pm 0.2$ мкс (Табл. 1). При проведении данных экспериментов концентрация белка составляла 50 мкМ.

Заключение

Исследованы спектральные и кинетические характеристики возбужденных состояний ZnPP-Mb. Анализ полученных спектральных характеристик ZnPP-Mb показал, что увеличение концентрации протонов в растворе приводит к коротковолновому смещению спектров поглощения и флуоресценции. При этом квантовый выход флуоресценции и время жизни синглетного возбужденного состояния не изменяются и составляют 0.030 ± 0.002 и 2.3 нс, соответственно. Кинетические абсорбционные исследования показали, что при изменении pH время жизни триплетного возбужденного состояния остается неизменным и равным 24 ± 2 мкс. Кроме того, были проведены исследования фотосенсибилизированного образования синглетного кислорода ZnPP-Mb. Было обнаружено, что данный белок генерирует синглетный кислород. Анализ кинетических кривых люминесценции синглетного кислорода показал, что время затухания сигнала свечения соответствует времени жизни триплетного состояния ZnPP-Mb.

При выбранных концентрациях белка значения τ_T и τ_D не зависят от pH раствора. Полученные результаты могут быть использованы для прогнозирования фотодинамической активности ФС в биологических средах.

Литература

1. Лепешкевич С.В. Фотофизические характеристики и фотосенсибилизированное образование синглетного кислорода Zn-замещенным миоглобином / Лепешкевич С.В., Сташевский А.С., Жарникова Е.С., Пархоц М.В., Бритиков В.В., Янцевич А.В., Усанов С.А., Джагаров Б.М.// Сб. статей X междун. науч. конф. «Молекулярные, мембранные и клеточные основы функционирования биосистем», Минск.– 2012. – Т. 1. – С. 331
2. Жарникова Е.С. Лазерный дозиметр синглетного кислорода в биологических тканях/ Жарникова Е.С., Сташевский А.С., Пархоц М.В. // Сб. тезисов II Научно-практическая конференция молодых ученых РАН «Фундаментальная и прикладная наука глазами молодых ученых. Успехи, перспективы и пути их решения», Санкт-Петербург.– 2012. – С. 12
3. N. Barboy Diffusion of small molecules through the structure of myoglobin. Environmental effects / N. Barboy and J. Feitelson // Biochemistry–1989.–28.–P.5450
4. A.Ch.Shosheva PH-dependence of photo-induced electron transfer in zinc-substituted sperm whale myoglobin / A.Ch.Shosheva, P.K.Chistova and B.P.Atanasov // Biochimica et Biophysica Acta – 1988.– 957.–P.202
5. Keiichi Tsukahara Stereoselective photoinduced electron-transfer reactions of zinc myoglobin with optically active viologens / Keiichi Tsukahara, Chieko Kimura, Junko Kaneko, Kaya Abe, Miho Matsui, and Tomoko Hara // Inorg. Chem. –1997.–36.–P. 3520
6. Пархоц М.В. Влияние компонентов мази фотолон на динамику фотосенсибилизированного образования синглетного кислорода и фотофизические характеристики хлорина е6 /Пархоц М.В., Галиевский В.А., Жарникова Е.С., Кнюкшто В.Н., Лепешкевич С.В., Сташевский А.С., Трухачева Т.В., Джагаров Б.М.// ЖПС– 2011.– Т.78.– №1.– С.299

Photophysical properties of Zn-protoporphyrin IX complex with myoglobin. Photosensitized formation of singlet oxygen

E.S. Jarnikova, M.V. Parkhats, S.V. Lepeshkevich, A.S. Stasheuski

*B.I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus,
68 Nezavisimosti Ave., Minsk, Belarus 220072
e-mail: e.jarnikova@ifanbel.bas-net.by*

Fluorescence and absorption spectroscopy was used to investigate photophysical properties of Zn-substituted myoglobin in a citrate- phosphate buffer solution pH 4.9 and 7.4. It has been shown that Zn-substituted myoglobin triplet and singlet lifetimes and fluorescence yields do not depend on hydrogen ion concentration in the solvent. It has been found that zinc protoporphyrin IX generates singlet oxygen in the complex with protein matrix.

Keywords: photosensitizer, photodynamic therapy, lifetime, singlet oxygen generation, ZnPP-substituted myoglobin

Теоретический анализ спектров РКР индола в изолированном состоянии и водном растворе

М.Н. Нурлыгаянова^а, Т.Г. Бурова^а, Г.Н. Тен^а

*Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского,
410012 Россия, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
e-mail: mnnurlygayanova@gmail.com*

Проведен квантово-механический расчет спектров РКР индола в приближении Герцберга-Теллера. Проанализировано влияние водородной связи на спектры РКР индола.

Ключевые слова: индол, структура электронно-возбужденных состояний, РКР спектры, влияние водородной связи.

Введение

Индол является молекулой большой биологической значимости. В организме человека индол (рис.1) появляется при распаде триптофана, что делает актуальным исследование влияния воды на его свойства. Основной целью работы является изучение влияния водородных связей на спектр резонансного комбинационного рассеяния (РКР).

Для описания распределения интенсивностей в спектрах РКР был использован метод прямого квантово-механического расчета спектров на основе адиабатической модели в приближении Герцберга-Теллера [1-2], позволяющий объяснить или предсказать основные закономерности распределения интенсивности в названных спектрах и обосновать проявление в них линий, соответствующих возбуждению колебаний различных типов. Основная идея метода состоит в едином подходе к описанию спектров РКР и электронно-колебательных спектров поглощения. Как известно [3], интенсивности линий спектров РКР пропорциональны сумме квадратов компонент тензора рассеяния, определяемых формулой Крамерса-Гайзенберга [4-5]. Интенсивность линии в спектре РКР при этом будет зависеть от матричных элементов дипольных моментов переходов между колебательными подуровнями различных электронных состояний. В работе [1] было предложено распространить на описание спектров РКР методику расчета матричных элементов переходного дипольного момента в приближении Герцберга-Теллера, обычно используемую для расчетов распределения интенсивностей в электронно-колебательных спектрах поглощения. Таким образом, создается возможность описания спектров РКР и электронно-колебательных спектров поглощения с единых позиций на основе одного набора параметров. Использование представления переходного дипольного момента в приближении Герцберга-Теллера означает, что применительно к стоксовой линии РКР, соответствующей возбуждению колебательного уровня с

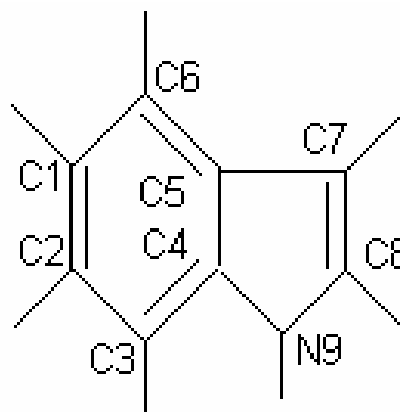


Рис. 1. Молекулярная структура индола с обозначением и нумерацией атомов.

набором квантовых чисел v с нулевого колебательного уровня основного электронного состояния, компоненты тензора рассеяния можно представить в виде:

$$R_{\sigma\rho} = \frac{1}{h} \sum_e \left\{ \begin{aligned} & \langle g | p_\sigma | e \rangle \langle e | p_\rho | g \rangle \sum_{v^{(e)}} \frac{\langle v | v^{(e)} \rangle \langle v^{(e)} | 0 \rangle}{\Delta\omega + \sum_K v_K^{(e)} \omega_K^{(e)}} + \\ & \langle g | p_\sigma | e \rangle \sum_{m \neq e} \frac{\langle m | p_\sigma | g \rangle}{E_e - E_m} \sum_\lambda \langle e | A_\lambda | m \rangle \sum_{v^{(e)}} \frac{\langle v | v^{(e)} \rangle \langle v^{(e)} | Q_\lambda | 0 \rangle}{\Delta\omega + \sum_K v_K^{(e)} \omega_K^{(e)}} + \\ & \langle e | p_\rho | g \rangle \sum_{n \neq e} \frac{\langle n | p_\sigma | g \rangle}{E_e - E_n} \sum_\lambda \langle e | A_\lambda | n \rangle \sum_{v^{(e)}} \frac{\langle v | Q_\lambda | v^{(e)} \rangle \langle v^{(e)} | 0 \rangle}{\Delta\omega + \sum_K v_K^{(e)} \omega_K^{(e)}} + \\ & \sum_{m, n \neq e} \frac{\langle g | p_\sigma | m \rangle \langle n | p_\rho | g \rangle}{(E_e - E_m)(E_e - E_n)} \sum_{\lambda, \lambda^\circ} \langle e | A_\lambda | m \rangle \langle n | A_{\lambda^\circ} | e \rangle \times \\ & \sum_{v^{(e)}} \frac{\langle v | Q_\lambda | v^{(e)} \rangle \langle v^{(e)} | Q_{\lambda^\circ} | 0 \rangle}{\Delta\omega + \sum_K v_K^{(e)} \omega_K^{(e)}} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где $\langle e |$ и E_e - волновая функция и энергия e -го электронного состояния соответственно, v и $v^{(e)}$ - колебательные квантовые числа в основном и возбужденном электронных состояниях, $\Delta\omega$ - разность частоты 0-0 перехода в "резонансное" электронное состояние и частоты возбуждающего излучения, p_s - компонента дипольного момента, $\omega_k^{(e)}$ - частота колебания номера k в e -ом электронном состоянии, $\langle e | A_k | m \rangle$ - матричный элемент оператора электронно-колебательного взаимодействия, Q_k - нормальная координата номера k .

Первый член в (1) представляет собой значение компоненты тензора рассеяния в кондоновском приближении, а остальные являются поправками за счет эффекта Герцберга-Теллера. Расчет сумм по колебательным квантовым числам возбужденных электронных состояний (матричных элементов функции Грина многомерного осциллятора), входящих в выражение (1), проводился с помощью метода [2], исключающего прямое суммирование и позволяющего представить названные матричные элементы как функции частот колебаний и параметров преобразования Душинского. При расчетах распределения интенсивностей использованы значения матричных элементов дипольного момента и оператора электронно-колебательного взаимодействия, энергии возбужденных электронных состояний, интегралы Франка-Кондона и частоты колебаний, полученные ранее при расчёте ИК и электронных спектров поглощения.

Таблица 1. Вычисленные и экспериментальные [6] значения относительных интенсивностей линий спектров РКР индола, возбуждаемых лазерным излучением с длинами волн 257 нм и 230 нм

Изолированное состояние				Водный раствор			
Частота, (см ⁻¹) расчет	Относительная интенсивность			Частота, (см ⁻¹) Расчет	Относительная интенсивность		
	Расчет 257 нм	Расчет 230 нм	Эксп. 230 нм [6]		Расчет 257 нм	Расчет 230 нм	Эксп. 230 нм [6]
1657	0.61	0.30	0.3	1656	0.42	0.31	0.4
1615	0.15	0.11	-	1615	0.12	0.14	
				1583 (1031+552)	0.24	0.13	
1548 (2x774)	0.34	0.52	0.4	1550 (2x775)	0.42	0.51	0.4
1546	0.76	0.21		1542	0.50	0.33	
1523	0.16	0.05	-	1528	0.09	0.12	-
1478	0.12	0.17	0.1	1481	0.11	0.17	0.1
1443	0.32	0.13	0.1	1459	0.10	0.04	0.05
1381	0.10	0.15	-	1383	0.09	0.09	0.1
1363	0.11	0.34	0.4	1366	0.18	0.31	0.5
				1327 (775+552)	0.19	0.29	
1295	0.09	0	-	1299	0.07	0.05	-
1267	0.19	0.11	0.1	1274	0.15	0.15	0.1
1221	0.10	0.25	0.2	1226	0.10	0.19	0.2
1174	0.14	0.09	0.1	1172	0.14	0.13	0.1
1141	0.13	0.11	0.1	1141	0.13	0.14	0.1
1108	0.18	0.09	-	1121	0.09	0.07	-
				1104 (2x552)	0.09	0.10	0.1
1086	0.60	0.23	0.1	1087	0.47	0.14	
1032	1.0	0.61	0.5	1031	1.0	0.58	0.6
910	0.19	0.24	0.1	912	0.17	0.18	0.1
886	0.10	0.10	0.1	887	0.08	0.07	0.1
774	0.72	1.0	1.0	775	0.74	1.0	1.0
618	0.15	0.16	-	619	0.19	0.23	-
551	0.18	0.12	-	552	0.35	0.36	-
404	0.01	0.02	-	407	0.03	0.02	-

Результаты и обсуждения

Получены значения относительных интенсивностей линий колебательной структуры спектров, возбуждаемых лазерным излучением с длинами волн 257 нм и 230 нм. Расчет относительных интенсивностей выполнен как для линий, соответствующих возбуждению плоских одноквантовых колебаний, так и их обертонов и составных колебаний. При расчете учитывался вклад пяти возбужденных электронных состояний в величину компонент тензора рассеяния, что обусловлено как малой разностью энергии возбуждающего излучения и энергий переходов в данные состояния, так и существенной величиной сил осцилляторов переходов.

Результаты расчета представлены в таблице 1 вместе с данными экспериментальных исследований из работы [6]. Т.к. экспериментальные данные охватывают лишь область $700\text{--}1650\text{ см}^{-1}$, в таблицу включены наиболее интенсивные линии с частотами до 1650 см^{-1} .

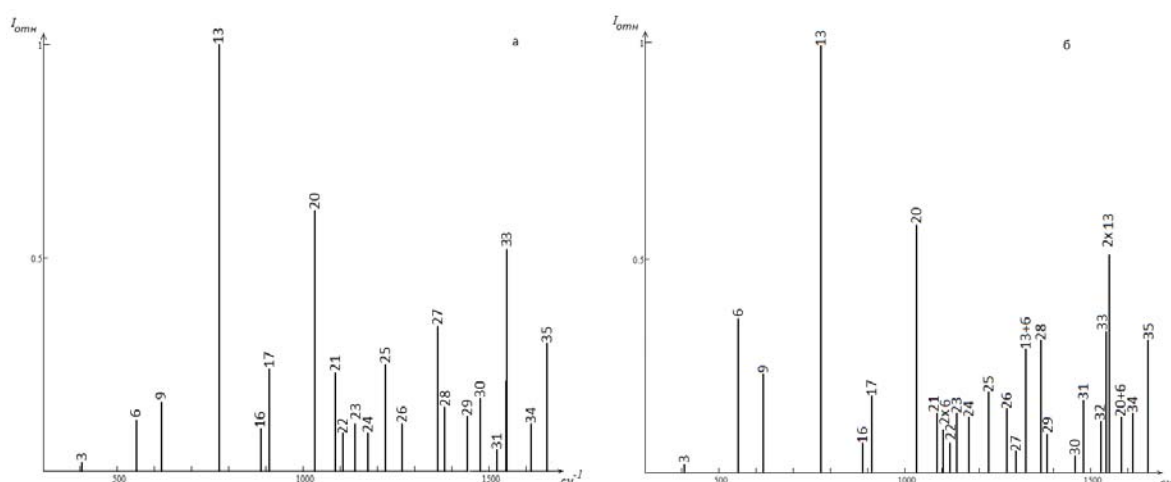


Рис. 2. Относительные интенсивности спектров РКР индола в изолированном состоянии (а) и в водном растворе (б), $\lambda_{\text{возб}} = 230\text{ нм}$

Следует отметить, что распределение интенсивности существенно меняется при переходе от спектра, возбуждаемого излучением с длиной волны 257 нм, к спектру, возбуждаемому излучением с длиной волны 230 нм. Эта особенность прослеживается как для изолированного индола, так и для индола в водном растворе. Если же сравнивать спектры изолированной молекулы и водного раствора при одной и той же длине волны возбуждающего излучения, то качественный характер распределения интенсивности практически не меняется. Линии, наиболее интенсивные в спектре изолированной молекулы, остаются интенсивными и в спектре водного раствора. Вместе с тем, при сохранении общей картины распределения интенсивностей для отдельных линий наблюдаются количественные различия значений относительных интенсивностей. Наиболее существенные изменения отмечены в значениях относительных интенсивностей линий, соответствующих возбуждению колебаний 6, 21, 30, 33 (рис. 2).

Заключение

Итак, проведенный расчет продемонстрировал качественное соответствие результатов имеющимся экспериментальным данным, а также позволил

интерпретировать спектры РКР индола в изолированном состоянии и в водном растворе и выявить колебания, испытывающие наибольшее воздействие со стороны растворителя.

Литература

1. Приютов М.В., Бурова Т.Г. // Опт.и спектр. 1988. Т.64,В.1.С.182-185.
2. Бурова Т.Г.// Хим. физика. 1994. Т.13,№3. С.29-35.
3. Берестецкий В.Б., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Релятивистская квантовая теория / М.:Наука. 1968. ч.1. 480с.
4. Брандмюллер И., Мозер Г. Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света / М.: Мир. 1964. 628с.
5. Суцинский М.М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов // М.: Наука. 1969. 576с.
6. Schlamadinger D.E., Gable J.E., Kim J. E. // J. Phys. Chem. B. 2009. V.113. P.14769–14778.

The theoretical analysis resonance Raman spectra of isolated indol and indol in water solution

M. N. Nurlygayanova, T.G. Burova, G.N. Ten

*Saratov State University n.b. N.G. Chernyshevsk
83 Astrahanskaya str., Saratov, Russia, 410012
e-mail: mnnurlygayanova@gmail.com*

Quantum-mechanical analysis of resonance Raman spectra of indol was performed in Herzberg-Teller approximation. The influence of hydrogen bonds on structure and Raman resonance spectra of indol was analysed.

Keywords: indole, structure of electron-excited states, resonance Raman spectra, influence of hydrogen bond.

Расчет структуры и ИК спектра метил-β-D-глюкопиранозидом методом функционала плотности с учетом водородной связи

Л.М. Бабков ^а, М.В. Королевич ^б, Е.А. Моисейкина ^а

^а *Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского,
410012 Россия, г. Саратов, ул. Астраханская, 83*

^б *Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси,
220072 Беларусь, Минск, пр. Независимости 68
e-mail: moisejkinaelena2007@rambler.ru*

Проведено теоретическое исследование ИК спектра и строения метил-β-D-глюкопиранозидом с учетом влияния на них водородной связи, реализующейся в образце. Методом теории функционала плотности с использованием функционала B3LYP в базисе 6-31G(d) построены структурно-динамические модели отдельной молекулы метил-β-D-глюкопиранозидом и простейших Н-комплексов, представляющих собой димеры различного строения: минимизированы энергии, рассчитаны структуры, электрооптические параметры, силовые постоянные, частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении и распределение интенсивностей в ИК спектрах, оценены энергии водородных связей. На основе расчета сделаны выводы о строении образца метил-β-D-глюкопиранозидом, формировании и интерпретации его ИК спектра, о возможностях использованного метода теории функционала плотности.

Ключевые слова: метил-β-D-глюкопиранозид; Н-комплекс; молекулярное моделирование; метод теории функционала плотности; ИК спектр.

Введение

Метил-β-D-глюкопиранозид принадлежит классу углеводов - моносахаридов, уникальные свойства которых обеспечили им широкое применение в различных отраслях человеческой деятельности. В частности, метил-β-D-глюкопиранозид широко используется в производстве лекарственных и косметических препаратов, ряде клеевых композиций, предлагается в качестве лигандов для никелевых комплексов в водно-органических средах [1-4]. Его ИК спектр, подобно спектрам других моносахаридов, имеет диффузный вид из-за перекрывания большого числа близко расположенных полос, интерпретация из-за этого затруднена, а математическая обработка с целью разрешения полос является самостоятельной проблемой.

Впервые интерпретация ИК спектра метил-β-D-глюкопиранозидом, измеренного при комнатной температуре, была дана на основе расчета частот нормальных колебаний и абсолютных интенсивностей ИК полос поглощения для квазиизолированной молекулы [5,6] в рамках комбинированного подхода [7] с использованием методов CNDO/2 и классического валентно-силового. В результате были установлены типичные спектроскопические признаки оксиметильного замещения гидроксильной группы у атома углерода пиранозного цикла. В работах [8,9] для исследования структуры и колебательного спектра молекулы впервые апробирован метод теории функционала плотности (ТФП) с использованием функционала B3LYP в базисе 6-31G(d), реализованный в комплексе программ GAUSSIAN'03 для Windows [10]. Результаты совпали с результатами работ [5,6] в пределах ошибки расчета, но хуже воспроизвелись некоторые аналитически важные полосы в диапазоне 800 – 1500 см⁻¹, плохо – полосы валентных колебаний связей О-Н в области 3200 - 3800 см⁻¹ из-за ограниченности модели свободной молекулы.

Результаты работ [5,6, 8, 9] улучшены, при учете Н-связи. При этом оценено её влияние на спектр молекулы и строение образца.

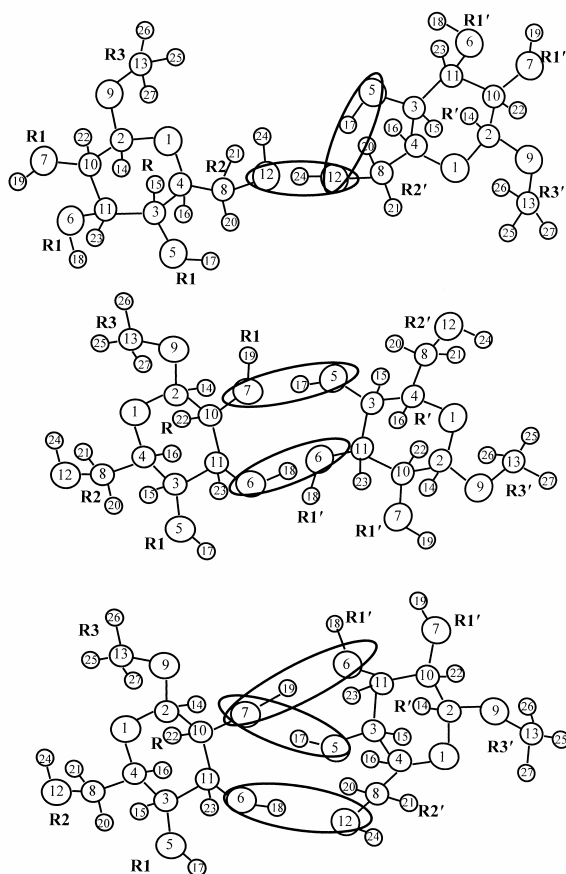


Рис. 1. Строение Н-комплексов молекул метил-β-D-глюкопиранозида

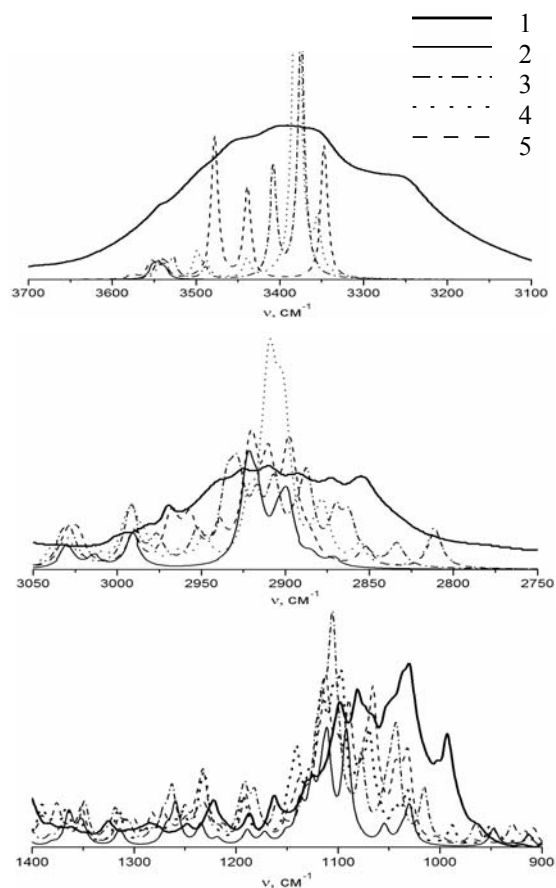


Рис. 2. ИК спектры метил-β-D-глюкопиранозида: эксперимент (1), теория (2 - молекула, 3 - Н-комплекс I, 4 - Н-комплекс II, 5- Н-комплекс III)

1. Моделирование

Моделирование проведено методом ТФП с использованием функционала B3LYP и базиса 6-31G(d), описанных в работах [11,12], и программного комплекса GAUSSIAN'03 для Windows [10] аналогично [8,9]. Построены структурно-динамические модели молекулы метил-β-D-глюкопиранозида и трех простейших наиболее вероятных Н-комплексов: димеров, ассоциированных различными способами через гидроксильные группы. Комплекс I сформирован Н-связью между $\text{CH}_2\text{—OH}$ группами молекул, комплекс II - Н-связью между OH— группами, комплекс III - Н-связью между $\text{CH}_2\text{—OH}$ и OH— группами. Образование димеров с участием атомов кислорода группы O—CH_3 и кольца, маловероятно из-за стерических затруднений. Возможно образование ассоциатов из большого числа молекул.

Минимизированы энергии моделей молекулы и Н-комплексов, оптимизированы их структуры, вычислены дипольные моменты, в гармоническом приближения рассчитаны силовые постоянные, частоты нормальных колебаний и их интенсивности в ИК спектрах. В высокочастотной области ИК спектра ($2700\text{--}3700\text{ см}^{-1}$) рассчитанные частоты валентных колебаний связей C—H и O—H оказались завышенными по сравнению с измеренными на 4 - 5% из-за ограниченности гармонического приближения. Эти расхождения устранены масштабированием частот. В области ниже 1600 см^{-1} , где расхождения частот не более 2%, масштабирования не проводилось.

2.Обсуждение результатов

Результаты моделирования, необходимые для анализа и установления корреляции между структурой метил-β-D-глюкопиранозида и его ИК спектром, приведены в табл. 1-3. Строение Н-комплексов приведено на рис.1, измеренный и рассчитанные ИК спектры приведены на рис. 2. Для удобства анализа результатов расчета геометрий и ИК спектров использованы обозначения: R – для атомов пиранозного цикла, R1 – для атомов группы OH, R2 – для атомов группы CH₂-OH, R3 – для атомов группы O-CH₃. В димерах атомы одной из двух молекул отмечены штрихом.

Таблица 1. Рассчитанные геометрические параметры Н-комплексов молекул метил-β-D-глюкопиранозида

Н-комплекс I		Н-комплекс II		Н-комплекс III	
Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
C ₈ -O ₁₂	1,428	C' ₃ -O' ₅	1,414	C' ₈ -O' ₁₂	1,429
O ₁₂ -H ₂₄	0,972	O' ₅ -H' ₁₇	0,98	O' ₁₂ -H' ₂₄	0,972
C' ₈ -O' ₁₂	1,426	C ₁₀ -O ₇	1,426	C ₁₁ -O ₆	1,42
O' ₁₂ -H' ₂₄	0,98	O ₇ -H ₁₉	0,975	O ₆ -H ₁₈	0,978
O ₁₂ - - - H' ₂₄	1,808	O ₇ - - - H' ₁₇	1,794	O' ₁₂ - - - H ₁₈	1,991
C' ₃ -O' ₅	1,422	C' ₁₁ -O' ₆	1,432	O ₇ -H ₁₉	0,976
O' ₅ -H' ₁₇	0,981	O' ₆ -H' ₁₈	0,972	O ₇ ---H' ₁₇	1,833
O' ₁₂ - - - H' ₁₇	1,859	C ₁₁ -O ₆	1,42	O' ₅ -H' ₁₇	0,982
		O ₆ -H ₁₈	0,982	O' ₆ -H' ₁₈	0,971
		O' ₆ - - - H ₁₈	1,826	O' ₆ ---H ₁₉	1,968
Угол	Значение, °	Угол	Значение, °	Угол	Значение, °
O ₁₂ -C ₈ -H ₂₀	107,2	O' ₅ -C' ₃ -H' ₁₅	111,1	O' ₁₂ -C' ₈ -H' ₂₀	106,9
O ₁₂ -C ₈ -H ₂₁	110,1	C' ₃ -O' ₅ -H' ₁₇	107,5	O' ₁₂ -C' ₈ -H' ₂₁	110,1
C ₈ -O ₁₂ -H ₂₄	106,5	H ₂₂ -C ₁₀ -O ₇	109,7	C' ₈ -O' ₁₂ -H' ₂₄	106,1
O' ₁₂ -C' ₈ -H' ₂₀	111,3	C ₁₀ -O ₇ -H ₁₉	107,1	O ₆ -C ₁₁ -H ₂₃	110,5
O' ₁₂ -C' ₈ -H' ₂₁	111,3	O' ₅ -H' ₁₇ --O ₇	168,5	C ₁₁ -O ₆ -H ₁₈	109,1
C' ₈ -O' ₁₂ -H' ₂₄	108,0	O' ₆ -C' ₁₁ -H' ₂₃	109,4	O ₆ -H ₁₈ --O' ₁₂	109,1
O ₁₂ --H' ₂₄ -O' ₁₂	172	C' ₁₁ -O' ₆ -H' ₁₈	106,3	O ₇ -H ₁₉ --O' ₆	144,2
H' ₁₅ -C' ₃ -O' ₅	111,1	H ₂₃ -C ₁₁ -O ₆	110,9	O ₇ --H' ₁₇ -O' ₅	160,4
C' ₃ -O' ₅ -H' ₁₇	105,6	C ₁₁ -O ₆ -H ₁₈	107,9		
O' ₁₂ --H' ₁₇ -O' ₅	145,2	O' ₆ --H ₁₈ -O ₆	160,7		

Минимизированная энергия молекулы составила -726,452274, Н-комплексов I, II, III - 1452,913476, -1452,923290, -1452,923280 Хартри соответственно. У молекулы нет симметрии, пиранозное кольцо имеет конформацию «кресло». Дипольный момент

молекулы равен 2,81 D. Дипольные моменты Н-комплексов I, II и III равны 9,42, 1,01 и 2,07D соответственно. Геометрические параметры Н-комплексов даны в табл.1. При комплексообразовании, геометрия молекулы изменяется незначительно, пиранозные кольца сохраняют конформацию «кресло». Изменения длин связей, примыкающих к водородному мостику О-Н....О, не превышают 0,004 Å, длины связей О-Н увеличиваются в пределах 0,004 - 0,010 Å. В таблице 2 приведены рассчитанные параметры свободной молекулы и Н-комплексов: длины связей О-Н (R_{OH}), длины водородных мостиков О-Н...О ($R_{OH...O}$), частоты (ν_{OH}) и интенсивности (I_{IR}) валентных колебаний связей О-Н в ИК спектре, их частотные сдвиги ($\Delta\nu$) при комплексообразовании, энергии водородных связей (ΔH). В димерах образуются внутримолекулярные и дополнительные межмолекулярные Н-связи (рис.1). Значения углов О-Н...О водородных мостиков лежат в пределах 109,1° - 172°.

Таблица 2. Рассчитанные параметры метил-β-D-глюкопиранозида

Объект	R_{OH} , Å	$R_{OH...O}$, Å	ν_{OH} , см ⁻¹	I_{IR} , Км/моль	$\Delta\nu$, см ⁻¹	ΔH , Ккал/моль
молекула	0,971	—	3537	31,5	—	—
	0,972		3544	39,6		
	0,971		3547	17,4		
	0,972		3552	40,7		
Н-комплекс I	0,981	2,839*	3374	991,1	170	3,42
	0,980	2,787	3408	418,7	139	2,99
Н-комплекс II	0,982	2,808	3354	192,2	198	3,77
	0,980	2,774	3380	1762,3	164	3,34
Н-комплекс III	0,982	2,815	3347	504,7	197	3,76
	0,978	2,969	3439	344,1	113	2,56
	0,976	2,944	3478	535,6	59	1,31
* - внутримолекулярная водородная связь I						

В таблице 3 представлены результаты расчета ИК спектров Н-комплексов I, II, III, необходимые для иллюстрации обсуждаемых положений: частоты нормальных колебаний, отнесение наблюдаемых полос ИК спектра по коэффициентам форм нормальных колебаний молекулы и их интенсивностям.

При димеризации частоты изолированной молекулы расщепляются, появляются частоты колебаний водородного мостика О-Н....О. Спектры усложняются, становясь ближе к экспериментальному, есть небольшие различия по областям, определяемые различиями в строении димеров. Интенсивности валентных колебаний связей О-Н, протон которых обобществляется при комплексообразовании, сильно возрастают, а частоты сдвигаются в длинноволновую сторону (табл. 2 ,3): в Н-комплексе I они равны 3374 и 3408 см⁻¹ (в свободной молекуле - 3544 и 3547 см⁻¹), в Н-комплексе II - 3354, 3380 см⁻¹ (в свободной молекуле 3552, 3544 см⁻¹), в Н-комплексе III – 3347, 3439, 3478 см⁻¹ (в свободной молекуле 3544, 3552, 3537 см⁻¹). Энергии Н-связей оценены по эмпирической формуле Иогансена [13], типичны для Н-связей средней силы, лежат в интервале от 1,3 до 3,8 ккал/моль.

Таблица 3. Измеренные и вычисленные частоты (см⁻¹) метил-β-D-глюкопиранозид

№	V _{изм}	V _м	V _{кI}	V _{кII}	V _{кIII}	Формы колебаний
29	992 1002	1030	998 1016	988 1031	966 1003	Q _{R3} (CO), Q _{R1 R} (OC), β _{R R1} (COH), Q _{R2} (CO), χ _R (HCCH)
30	1030	1038	1042 1047	1032 1044	1031 1035 1039	β _{R R1} (COH), χ _{R R2} (HCCC), χ _R (HCCH)
41		1218	1198 1217	1221 1231	1212 1220	χ _{R R2} (HCCH), β _R (CCH), χ _{R1 R} (HOCH), χ _{R R1} (HCOH)
42	1222	1235	1230 1235	1235 1245	1232 1234	β _{R3} (OCH), χ _{R R3} (COCH), Q _{R R3} (CO)
43	1240	1259	1239 1249	1253 1263	1239 1250 1263	χ _R (HCCH), β _R (CCH), β _{R R2} (CCH)
51	1401	1403	1395 1402	1391 1406	1390 1401	χ _{RR3} (HCOC), β _{R2} (OCH), β _{RR2} (CCH), β _R (OCH)
52		1410	1408 1411 1416	1411 1412 1422	1411 1416	χ _R (CCCH), χ _{R1 R} (OCCH)
62	2855	2871	2834 2887	2893 2964	2890 2896	q _R CH)
63	2875	2885	2887 2908	2856 2883	2852 2884	q _R (CH)
64		2890	2851 2977	2811 2890	2889 2964	q _R (CH)
65	2893	2899	2894 2935	2900 2985	2919 2940	q _{R2} (CH)
66		2904	2870 2952	2878 2908	2811 2910	q _R (CH)
67	2911	2916	2862 2906	2910 2948	2949 2957	q _R (CH)
68		2922	2917 2927	2911 2922	2896 2922	q _{R3} (CH)
69	2980	2991	2991 2992	2991 2995	2968 2990	q _{R3} (CH)
70	3000	3013	2929 3028	2902 3013	2898 3034	q _{R2} (CH)
71		3030	3028 3033	3030 3038	3023 3029	q _{R3} (CH)
72		3537	3526 3536	3499 3540	3478 3536	q _{R1} (OH)
73		3544	3374 3547	3380 3439	3347 3550	q _{R1} (OH)
74		3547	3408 3540	3488 3546	3541 3576	q _{R2} (OH)
75		3552	3489 3528	3354 3537	3439 3555	q _R (OH)

Частоты валентных колебаний связей С-Н (рис.2) расщепляются относительно частот свободной молекулы (табл.3) и сдвигаются. Расщепление и сдвиг для некоторых достигают 100 см^{-1} и более (в табл.3 выделены курсивом).

Экспериментальный ИК спектр в этой области сложен, отнесение полос, данное на основании результатов моделирования спектра изолированной молекулы, дополняется и уточняется на основе результатов для комплексов, но по-прежнему отнесение остается неоднозначным. Частоты, соответствующие аналитически важным полосам, выделены в табл.3 жирным шрифтом.

Заключение

Из анализа результатов моделирования структуры и ИК спектров метил- β -D-глюкопиранозида следует, что его молекула не обладает симметрией, ее пиранозное кольцо имеет конформацию «кресло». Комплексообразование не сказывается на его конформации, но заметно влияет на геометрию ядра Н-комплекса, состоящего из водородного мостика и смежных с ним фрагментов молекул. Учет образования водородных связей в его простейшем варианте позволил улучшить результаты расчета ИК спектров, приблизив их к экспериментальным, и уточнить интерпретацию измеренного ИК спектра в областях проявления валентных колебаний связей О-Н, С-Н и некоторых аналитически важных полос. Измеренный ИК спектр является суперпозицией спектров Н-комплексов, различного строения, полосы которых перекрываются. Это объясняет диффузный характер измеренного ИК спектра и связанные с этим трудности его интерпретации. Однозначное отнесение полос колебанию какого-то одного структурного элемента затруднено. В этом причина, из-за которой до сих пор отсутствует полная и однозначная интерпретация ИК спектра глюкозы и ее производных.

Проведенные исследования и полученные результаты свидетельствует о целесообразности использования метода ТФП в моделировании моносахаридов.

Литература

1. Кульневич В.Г. // Соросовский образовательный журнал. Химия.– 1996.- № 8.- С. 41.
2. Fico G., Braca A., Bilia A.R., Tomè F., Morelli I. // *Planta Med.* – 2001. – 67. С. 287.
3. Aubert S., Choler P., Prat J., Douzet R., Gout E., Bligny R. // *J. Experimental Botany.* – 2004. - 55, № 406. – С. 2179.
4. Herdin S., Kettenbach G., Kluefers P. // *Zeitschrift fuer Naturforschungs. B: Chemical Sciences.* – 2004. - 59, № 2. – С. 134.
5. Королевич М.В., Жбанкова М.Р. // *Журнал прикл. спектр.* - 2006. - 73, №6. – С. 721.
6. Королевич М.В., Жбанкова М.Р., Пиоттух-Пелецкий, В.Н., Жбанков Р.Г. // *Журн. структур. химии.* – 2007. - 48, № 5. С. 880.
7. Королевич М.В., Пиоттух-Пелецкий В.Н., Жбанкова М.Р. // *Журн. структур. химии.* – 2008.- 49, № 1. - С. 37.
8. Бабков Л.М., Королевич М.В., Моисейкина Е.А. // *Изв. Саратовского Университета. Новая серия. Серия физика.* – 2009. – 9, вып. 2. – С. 13.
9. Бабков Л.М., Королевич М.В., Моисейкина Е.А. // *Журн. прикл. спектр.*– 2010.- 77, № 2. – С. 179.
10. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. *Gaussian03, Revision B.03; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003).*
11. Кон В. // *УФН.* – 2002. - 172, №3. - С. 336.
12. Попл Дж. // *УФН.* – 2002. - 172, №3. - С. 349.

13. Иогансен А. В. В: Водородная связь / Ред. Н.Д. Соколов.— М.: Наука, 1981.—С. 112-155.

**The calculation of the structure and IR spectrum
of methyl- β -D-glucopyranoside by density functional method taking into
account the hydrogen bond**

L.M. Babkov ^a, M.V. Korolevich ^b, E.A. Moiseikina ^a

^a *Saratov State University n.b. N.G. Chernyshevsk
83 Astrahanskaya str., Saratov, Russia, 410012*

^b *B.I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus,
68 Nezavisimosti Ave., Minsk, Belarus 220072
e-mail:moisejkinaelena2007@rambler.ru*

A theoretical study has been made of the structure and IR spectrum of methyl- β -D-glucopyranoside with allowance for the influence of a hydrogen bond on them. Structural dynamic models of a free methyl- β -D-glucopyranoside molecule and its simplest complexes with the hydrogen bond, which represent variously structured dimers, have been constructed by a density-functional method using a B3LYP functional in a 6-31G (d) basis. Energies have been minimized; structures, electrooptical parameters, force constants, and frequencies of normal modes in a harmonic approximation and their intensities in IR spectra have been calculated; hydrogen-bond energy has been evaluated. From the calculation results, the IR spectrum of a methyl- β -D-glucopyranoside sample has been interpreted and the conclusions on its structure and spectrum formation, and also on the capabilities of the employed method of density-functional theory have been drawn.

Keywords: methyl- β -D-glucopyranoside, H-complex, molecular modeling, density functional method, IR spectrum.

Проявление водородной связи и полиморфизма циклогексанола в колебательных спектрах

Л.М. Бабков ^а, Н.А. Давыдова ^б, Е.А. Моисейкина ^а

^а *Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского, 410012 Россия, г. Саратов, ул. Астраханская, 83*

^б *Институт физики НАН Украины, 03028 Украина, Киев, пр. Науки, 46
e-mail:moisejkinaelena2007@rambler.ru*

Методом теории функционала плотности с использованием функционала B3LYP в базисе 6-31G (d) построены структурно-динамические модели конформеров и Н-комплексов циклогексанола. Минимизированы энергии, оптимизированы структуры, рассчитаны механические и электрооптические параметры, частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении и распределение интенсивностей в колебательных спектрах. На основании анализа рассчитанных и измеренных спектров дана их предварительная интерпретация. Определены спектрально-структурные признаки (частоты) конформеров и Н-комплексов различного строения. Установлено соответствие между кристаллическими фазами II, III и Н-комплексами, реализующимися в образце.

Ключевые слова: циклогексанол, Н-комплекс; молекулярное моделирование; метод теории функционала плотности; ИК спектр.

Введение

Одной из фундаментальных задач квантовой физики молекулярных систем и физической химии является изучение пространственной структуры соединений, и установление ее взаимосвязи с их химическими и физическими свойствами. Это - актуальная задача в приложении к соединениям, представляющим интерес для их практического использования и для фундаментальной науки.

Циклогексанол ($C_6H_{11}OH$) принадлежит к числу таких соединений. Он давно является объектом всесторонних научных исследований [1-9]. Его используют в пищевой промышленности, в химической, в фармацевтической и т.д. Он обладает полиморфизмом [3, 4, 8]: образует несколько стабильных при определенных внешних условиях кристаллических структур с различным конформационным составом молекул. Его молекула обладает конформационной мобильностью [5-8] и реализуется в виде четырех конформеров, различающихся ориентацией гидроксильной группы [8]. Полиморфизм циклогексанола в значительной степени обусловлен влиянием водородной связи [7, 8]. Перечисленные свойства циклогексанола стимулируют интерес к нему со стороны фундаментальной науки, одной из основных проблем которой является установление связи спектр – структура – свойства.

Цель проводимых нами исследований состоит в теоретическом обосновании экспериментальных данных по структуре циклогексанола, ее особенностей и проявления их в колебательных спектрах, полная их интерпретация на основе методов квантовой теории. Поставленная цель предполагает измерение его колебательных спектров при различных температурах и в разных фазовых состояниях, моделирование структуры и спектров конформеров молекулы и их комплексов с Н- связью и интерпретацию измеренных спектров на основе результатов моделирования.

Эксперимент и моделирование

ИК спектры циклогексанола при разных температурах, в пластической (I), и кристаллических (II, III) фазах, измерены на Фурье-спектрометре IFS-88 фирмы Bruker. Различие ИК спектров полиморфных модификаций определяется различием упаковок, на формирование которых влияет водородная связь, и конформационным составом

образца. Это положение стало рабочей гипотезой при моделировании структуры и колебательных спектров циклогексанола.

Моделирование проведено на основе квантово-механического метода теории функционала плотности (ТФП), реализованного в комплексе программ GAUSSIAN'03 для Windows, с использованием функционала B3LYP в базе 6-31G(d) [10-12]. Построены модели молекулы циклогексана, конформеров молекулы циклогексанола, различающихся ориентацией гидроксильной группы, и Н-комплексов молекул циклогексанола, представляющих собой тример и тетрамеры различного строения. Минимизированы их энергии, рассчитаны геометрические параметры, дипольные моменты, поляризуемости, частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении и их интенсивности в колебательных спектрах.

Результаты и выводы.

Строение конформеров циклогексанола, полученное оптимизацией их геометрий, представлено на рис.1. Рассчитаны значения энергии -311,090870 (конформер 1), -311,091238 (конформер 2), -311,090331 (конформера 3), -311,088713 (конформер 4) Хартри; значения дипольных моментов: 1,71 (конформер 1); 1,91 (конформер 2); 1,59 (конформер 3); 1,85 (конформер 4) D. Молекула не симметрична, циклогексановое кольцо имеет конформацию "кресло". Его геометрия в конформерах практически одинакова. Конформеры различаются положением гидроксильной группы ОН относительно углеродного остова молекулы (экваториальное для конформеров 1, 2, или аксиальное для конформеров 3, 4) и величиной двугранного угла $H_8-O_7-C_1-H_9$, который приблизительно равен 60° для конформеров 1, 3 и 180° - для конформеров 2, 4.

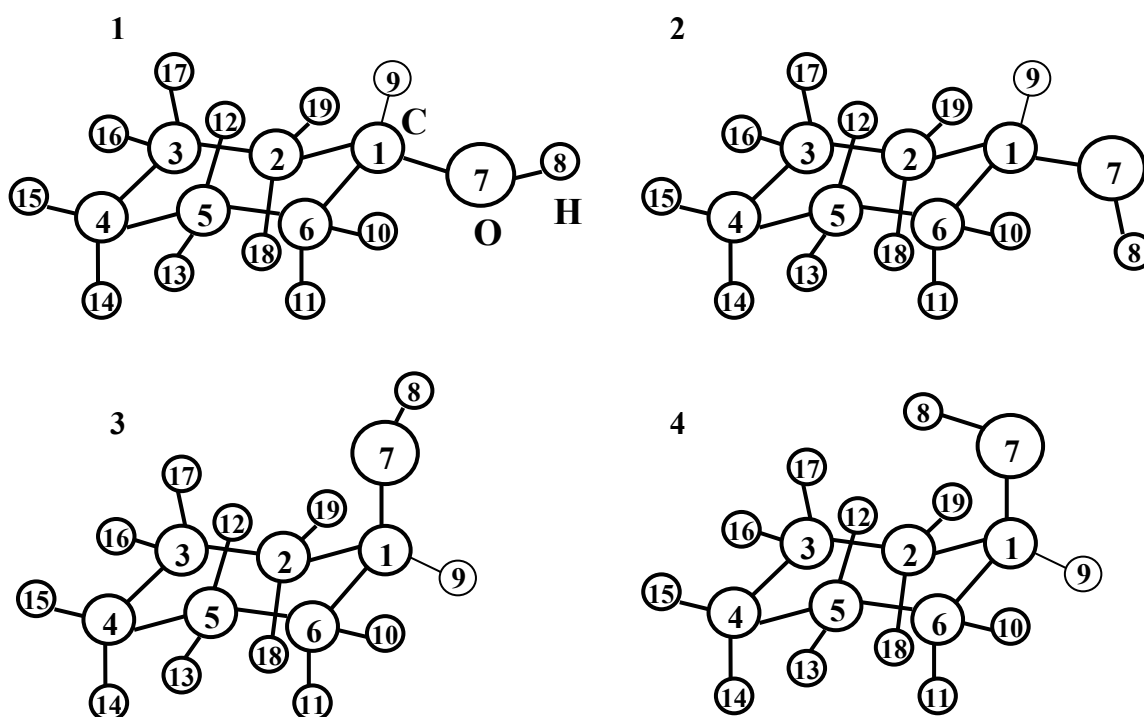


Рис. 1. Строение конформеров молекулы циклогексанола

Таблица 1. Рассчитанные частоты фундаментальных колебаний ИК спектров циклогексана и конформеров циклогексанола.

№	Циклогексан $\nu, \text{см}^{-1}$	Циклогексанол, $\nu, \text{см}^{-1}$				Циклогексанол
		1	2	3	4	Формы
10	788				770	$Q(C_2C_1), Q(C_1C_6), Q(C_3C_2), Q(C_6C_5), \chi(H_{17}C_3C_4H_{15})$
				778		$\chi(H_{17}C_3C_4H_{14}), \chi(H_{16}C_3C_4H_{14}), \chi(H_{17}C_3C_4H_{15})$
		787	783			$\chi(H_{17}C_3C_2H_{18}), \chi(H_{11}C_6C_5H_{12}), \chi(H_{11}C_6C_5H_{13}), \chi(H_{16}C_3C_2H_8)$
11	797	790	788	786	770	$\chi(H_{12}C_5C_4H_{14}), \chi(H_{17}C_3C_4H_{14}), \chi(H_{12}C_2C_3H_{16}), \chi(H_{16}C_3C_4H_{14})$
12	857 859	842	840			$Q(C_3C_4), Q(C_4C_5), \chi(H_{17}C_3C_4H_{14}), \chi(H_{14}C_4C_5H_{12})$
				835	832	$Q(C_3C_4), Q(C_4C_5), \chi(H_{17}C_3C_2H_{18}), \chi(H_{11}C_6C_5H_{12})$
				859	857	$Q(C_3C_2), Q(C_6C_5), \chi(H_9C_1O_7H_8), Q(C_3C_4), Q(C_5C_4)$
13	912	887	885	868	860	$\chi(H_{15}C_4C_5H_{12}), \chi(H_{17}C_3C_4H_{15}), \chi(H_{15}C_4C_5H_{13}), \chi(H_{17}C_3C_4H_{14}), \chi(H_{16}C_3C_4H_{15})$
14	914	890	891	938	932	$\chi(H_{11}C_6C_5H_{12}), \chi(H_{16}C_2C_3H_{17}), \chi(H_{11}C_6C_5H_{13}), \chi(H_{17}C_3C_2H_{19}), \chi(H_{10}C_6C_5H_{12}), \chi(H_{16}C_3C_2H_{18})$
15		928	924			$\chi(H_{19}C_2C_3H_{16}), \chi(H_{10}C_6C_5H_{13}), \chi(H_{17}C_3C_2H_{19}), \chi(H_{10}C_6C_5H_{12})$
16		975	977			$Q(C_1O_7), \chi(H_{18}C_2C_1H_9), \chi(H_{11}C_6C_1H_9), \chi(H_{17}C_3C_4C_5)$
				977	976	$Q(C_1O_7), \chi(H_{13}C_5C_4H_{15}), \chi(H_{16}C_3C_4H_{15}), \chi(H_{16}C_3C_4H_{14})$
17	1027	1024	1021			$Q(C_3C_2), Q(C_6C_5), \beta(C_2C_3H_{16}), \beta(C_6C_5H_{13}), \chi(H_{16}C_3C_4C_5)$
				1020	1018	$\chi(H_{18}C_2C_1C_6), \chi(H_{17}C_3C_4C_5), \chi(H_{18}C_2C_1H_9), \chi(H_{16}C_3C_2C_1)$
18	1027				1027	$\chi(H_9C_1O_7H_8), Q(C_3C_4), Q(C_5C_4), Q(C_2C_1), Q(C_1C_6), \beta(C_3C_4H_{15})$
				1029		$\chi(C_2C_1C_6H_{11}), \chi(H_{12}C_5C_4C_3), \beta(C_3C_4H_{15}), \chi(H_9C_1C_6H_{11}), \chi(C_1C_6C_5H_{13})$
		1043				$Q(C_1C_2), \beta(C_4C_5H_{13}), Q(C_6C_1), \beta(C_4C_3H_{16}), \beta(C_1O_7H_8), \chi(C_1C_6C_5H_{13})$
			1054			$\beta(C_4C_3H_{16}), \beta(C_4C_5H_{13}), \chi(H_9C_1O_7H_8), \beta(C_3C_4H_{14}), \beta(C_5C_4H_{14}), Q(C_3C_4)$
19	1034			1035	1030	$Q(C_3C_2), Q(C_6C_5), \chi(H_{16}C_3C_2C_{19}), \chi(H_{10}C_6C_5C_{13}), Q(C_1C_7), \beta(C_1C_2H_{19})$
		1073	1077			$\beta(C_2C_3H_{17}), \beta(C_3C_2H_{18}), \beta(C_3C_2H_{19}), \beta(C_1C_2H_{18}), \chi(H_9C_1O_7H_8)$
20	1067	1082	1089	1073	1071	$Q(C_3C_4), Q(C_5C_4), Q(C_3C_2), Q(C_6C_5), \beta(C_1C_2H_{18}), \beta(C_5C_4H_{15})$
21	1090*	1094	1074			$Q(C_1O_7), \beta(C_1O_7H_8), \chi(H_{18}C_2C_1C_6), \chi(C_2C_1C_6H_{11}), \chi(H_{17}C_3C_2H_{19})$
				1121	1126	$\beta(C_1C_2H_{19}), \beta(C_1O_7H_8), \chi(H_{16}C_3C_2H_{19}), \chi(H_{19}C_2C_1H_9), \chi(H_{10}C_6C_5H_{13})$
22	1123	1149	1135	1158	1133	$\chi(H_{16}C_3C_4H_{15}), \chi(H_{17}C_3C_4H_{15}), \chi(H_{16}C_3C_4H_{14})$
23	1177	1175	1198	1131	1152	$\chi(H_{15}C_4C_5H_{13}), \chi(H_{16}C_3C_4H_{15}), \chi(H_{15}C_4C_5H_{12}), \beta(C_2C_3H_{16}), \beta(C_6C_5H_{13})$
34	1489	1436	1425	1427	1423	$\chi(H_{10}C_6C_1H_9), \chi(C_5C_6C_1H_9), \beta(C_2C_1H_9), \beta(H_9C_1O_7), \chi(H_9C_1C_2H_{19})$
39	1516	1517	1515	1513	1517	$\alpha(H_{14}C_4H_{15}), \alpha(H_{19}C_2H_{18}), \alpha(H_{11}C_6H_{10}), \alpha(H_{13}C_5H_{12}), \alpha(H_{17}C_3H_{16})$
40	2865	2804	2897	2829	2884	$q(C_1H_9)$
41	2866	2869	2850	2886	2879	$q(C_6H_{10}), q(C_6H_{11})$
42	2868	2872	2870	2864	2860	$q(C_3H_{17}), q(C_4H_{14}), q(C_5H_{12})$
43	2871	2874	2875	2892	2862	$q(C_5H_{12}), q(C_4H_{14}), q(C_3H_{17})$
51		3548	3536	3553	3561	$q(O_7H_8)$
* Данной частоте в спектре циклогексана соответствуют колебания $Q(CC), \chi(HCCN)$						

В таблице 1 приведены аналитически важные частоты нормальных колебаний конформеров циклогексанола и циклогексана для установления спектрально-структурных признаков конформеров.

По колебаниям ν_9 , ν_{16} , ν_{14} , ν_{15} можно установить аксиальное или экваториальное положение гидроксильной группы относительно углеродного кольца молекулы. По колебаниям $\nu_{17} - \nu_{19}$, ν_{34} - геометрическое положение атома водорода гидроксильной группы в двугранном угле $H_8-O_7-C_1-H_9$.

На рисунке 2 представлены теоретические спектры конформеров и экспериментальные спектры циклогексанола в различных фазовых состояниях: пластичная фаза I, кристаллические фазы II, III.

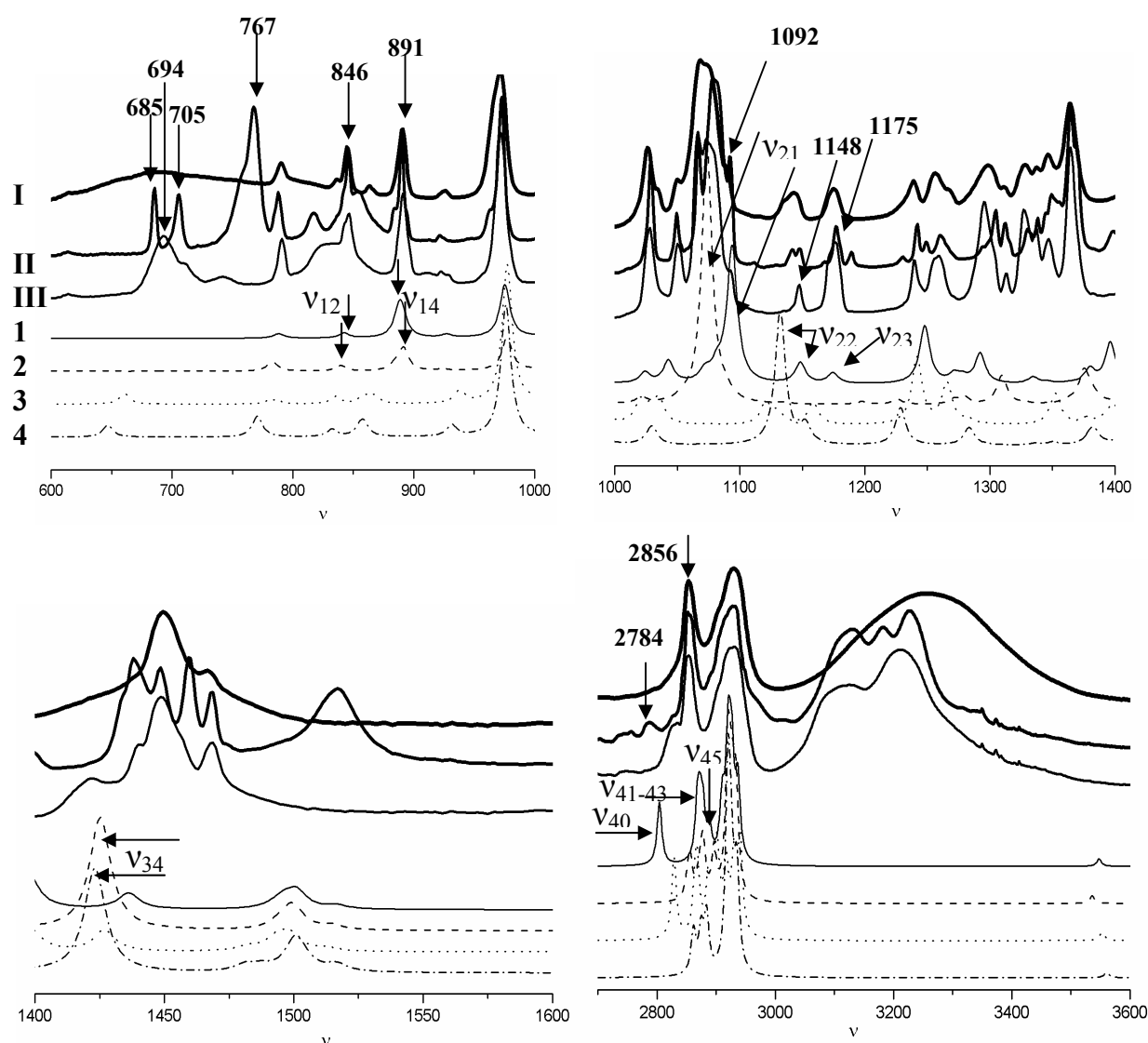


Рис. 2. ИК спектры циклогексанола. Экспериментальные спектры: I – пластическая фаза; II – кристаллическая фаза II; III – кристаллическая фаза III. Теоретические спектры конформеров (1-4).

Из анализа спектров в области $600-1000\text{ см}^{-1}$ можно сделать предположение о реализации в кристаллических фазах II и III конформеров 1, 2, т.к. лучшее согласие частот ν_{12} , ν_{14} с экспериментальными частотами 846 и 894 cm^{-1} получено для них. В

спектре фазы II имеет характерный пик на частоте 767 см^{-1} , которого не наблюдается в спектре фазы III, и два спектрально различимых пика с максимумами 685 и 705 см^{-1} , которые объединены в общий контур с центром тяжести полосы на частоте 694 см^{-1} в спектре фазы III.

В области $1000\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ полоса с частотой ν_{22} конформера 4 не ложится на измеренные полосы кристаллических фаз. Колебание ν_{21} конформера 1 соответствует полосе с максимумом 1092 см^{-1} в экспериментальном спектре кристаллической фазы II. Колебания ν_{21} конформера 2 и ν_{22} , ν_{23} конформера 1 близки к экспериментальным полосам с пиками 1080 , 1148 и 1175 см^{-1} в спектрах фаз II, III и могут им соответствовать.

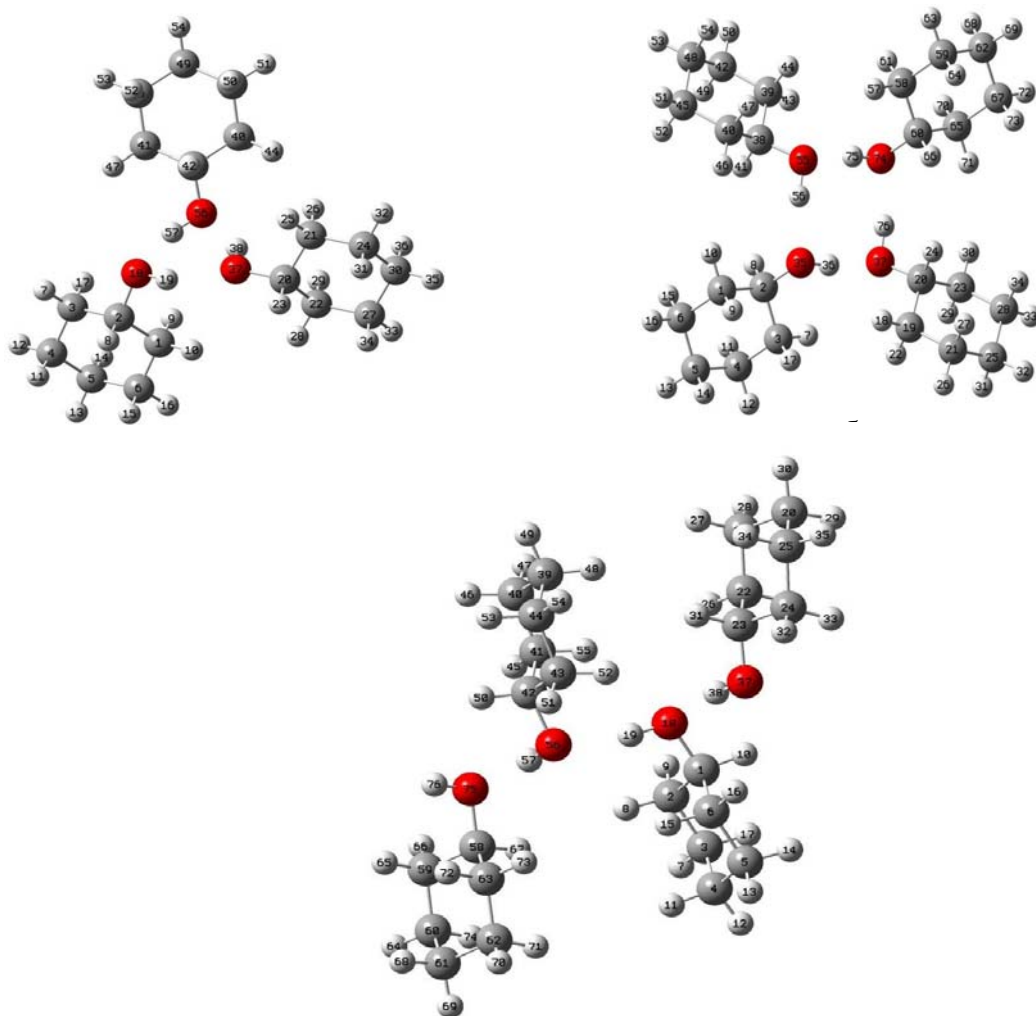


Рис. 3. Структура Н-комплексов циклогексанола: а) тример, б)тетрамер1, в)тетрамер2

Анализ спектров в области $1400\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ позволил выделить в экспериментальном спектре характерный для фазы II пик на частоте 1517 см^{-1} ножничного колебания $\alpha(\text{HCH})$. Экспериментальный спектр в этой области имеет более сложную структуру по сравнению с теоретическими спектрами конформеров. В результате анализа ИК спектров конформеров циклогексанола в области $2800\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ установлено, что наилучшее согласие с экспериментальными спектрами кристаллических фаз II, III по частотам и интенсивностям валентных колебаний $\nu(\text{CH})$ $\nu_{40} - \nu_{43}$ достигнуто для конформера 1. Экспериментальный спектр пластической фазы

имеет более сглаженный контур, что позволяет предположить существование в данной фазе конформеров различного строения.

Анализ высокочастотной области ИК спектров, где проявляются валентные колебания связей О–Н показал, что результаты моделирования циклогексанола в приближении изолированной молекулы не могут адекватно описать эту область.

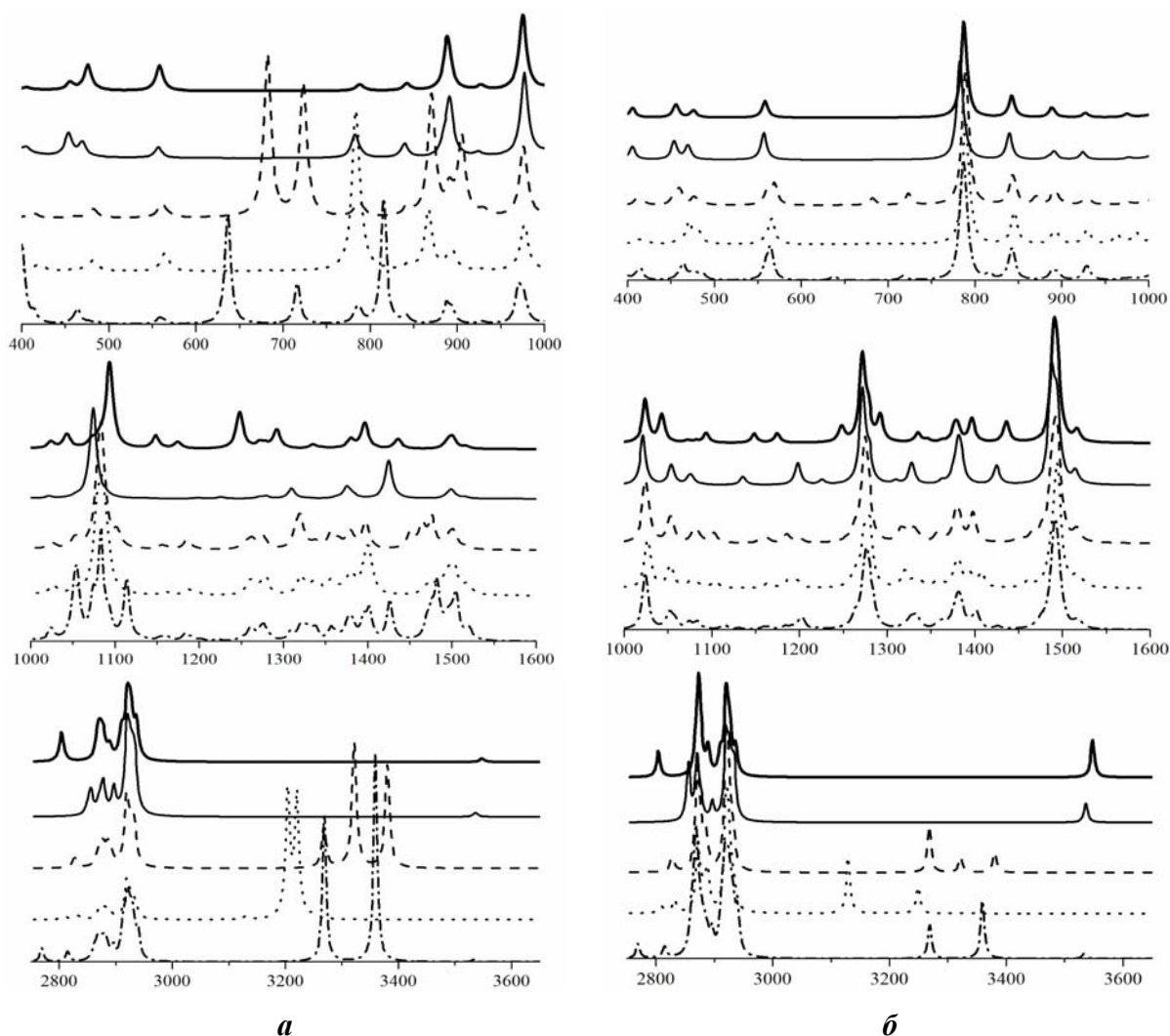


Рис. 4. Рассчитанные спектры комбинационного рассеяния (а) и инфракрасного поглощения (б) конформеров 1 (—), 2 (---) и Н-комплексов (тример (---), тетрамер 1 (····), тетрамер 2 (---)) циклогексанола

Рассчитанные частоты ν_{51} валентных колебаний связей О–Н конформеров находятся в интервале $3500\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, а центр тяжести полосы измеренного спектра соответствует 3200 см^{-1} , т.е. сдвиг частотных положений полос составляет свыше 300 см^{-1} . Этот сдвиг является одним из главных признаков образования в образце водородных связей. Аномально большие интенсивность, ширина и сложная форма соответствующей полосы в измеренном спектре - еще один признак образования в образце комплексов с водородной связью. Учитывая наилучшее согласие рассчитанных спектров конформеров 1,2 с экспериментальными спектрами кристаллических фаз II, III, для уточнения интерпретации спектров было проведено моделирование Н-

комплексов, состоящих из конформеров 1 и 2 и представляющих собой тример и тетрамеры. Строение Н-комплексов, полученное оптимизацией геометрий приведено на рисунке 3.

На рисунке 4 для сравнения приведены рассчитанные колебательные спектры Н-комплексов и конформеров 1,2. При комплексообразовании изменяется геометрия фрагментов молекулы, образующих ядро Н-комплекса, конформация «кресло» углеводородного кольца сохраняется. В кристаллических фазах II, III реализуются конформеры с экваториальной ориентацией гидроксильной группы; в пластической фазе - конформеры с её различной ориентацией. Фаза II образована циклическими тетрамерами, а III, III' - бесконечными цепочками, звенья которых представляют собой Н-комплексы: цепочечный тетрамер ("wave-like" chain) – в фазе III и тример – в фазе III'. Пластическая фаза может содержать в себе все указанные Н-комплексы: её ИК спектр в области 3200-3700 см⁻¹ представлен широкой бесструктурной полосой.

Литература

1. Kelley K.K. Cyclohexanol and the third law of thermodynamics // J.Am.Chem.Soc. 1929. V. 51. P.1400-1406.
2. Neelakantan R. Raman spectra of cyclohexanol // Proceeding Mathematical Sciences. 1963. V.57. P.94-102.
3. Green J.R. & Griffith W.T. Phase transformations in solid cyclohexanol // J. Phys. Chem. Solids. 1965.V.26. P.631-637.
4. Adachi K., Suga H. & Seki S. Phase changes in crystalline and glassy-crystalline cyclohexanol // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1968. V.41. P.1073-1087.
5. Wunderlich B. The detection of conformational disorder by thermal analysis // Pure & Appl. Chem. 1989. V.61, №8. P. 1347-1351.
6. Inscore F., Gift A., Maksymiuk P., Farquharson S. Characterization of chemical warfare G-agent hydrolysis products by surface - enhanced Raman spectroscopy // SPIE. 2004.V.5585. P.46-52.
7. Bonnet A., Chisholm J., Sam Motherwell W.D. & Jones W. Hydrogen bonding preference of equatorial versus axial hydroxyl groups in pyran and cyclohexane rings in organic crystals // Cryst. Eng. Comm. 2005. V.7, №9. P.71-75.
8. Ibberson R. M., Parsons S., Allan D.R., Bell T. Polymorphism in cyclohexanol // Acta Cryst. 2008. B.64. P. 573–582.
9. Элькин П.М., Шальнова Т.А., Гордеев И.И. Структурно-динамические модели конформеров циклогексанола // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. 2010. Т.11, №3. С. 41-45.
10. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // Успехи физ.наук. 2002. Т.172, №3. С. 336–348.
11. Попл Дж.А. Квантово-химические модели // Успехи физ.наук. 2002. Т.172, №3. С. 349–356.
12. Frisch J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian03, Revision B.03; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 2003. 302 p.

The manifestation of Hydrogen Bonding and Polymorphism of cyclohexanol in the vibrational spectra

L.M. Babkov ^a, N.A. Davydova ^b, E.A. Moiseikina ^a

^a *Saratov State University n.b. N.G. Chernyshevsk*

83 Astrahanskaya str., Saratov, Russia, 410012

^b *Institute of Physics NAS of Ukraine, 46 Nauki ave., Kyiv, Ukraine, 03028*

e-mail: moisejkinaelena2007@rambler.ru

By density functional method using the functional B3LYP in the basis 6-31G (d) structural-dynamic models of conformers of cyclohexanol molecule and its H-complexes were constructed. Energies were minimized, structures were optimized, mechanical and electro - optical parameters, the normal modes frequencies in the harmonic approximation and the intensity distribution in the vibrational spectra were calculated. On the basis of the analysis of calculated and the measured spectra their preliminary interpretation was given. The spectral and structural characteristics (frequencies) allowing to distinguish between conformers and H-complexes with different structures were determined. The correspondence between the crystalline phases II, III of cyclohexanol and H-complexes that are implemented in the sample was established.

Keywords: cyclohexanol, H-complex, molecular modeling, density functional method, IR spectrum.

Влияние водородной связи на структуру и колебательный спектр 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида

Л.М. Бабков^a, И.В. Ивлиева^a, М.В. Королевич^b

^a*Саратовский государственный университет 410026, Россия, Саратов
ул. Астраханская, 83,*

^b*Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси,
220072 Беларусь, Минск, пр. Независимости 68
e-mail: irine09@yandex.ru*

Анализ ИК спектра 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида при комнатной температуре в области 3100 – 3700 см⁻¹ указывает на реализацию в образце водородной связи, влияющей на его структуру и спектр. Для оценки этого влияния методом теории функционала плотности (B3LYP, 6-31G(d)) проведено моделирование структуры и ИК спектров молекулы и её простейших Н-комплексов: минимизированы их энергии, оптимизированы структуры, вычислены механические и электрооптические параметры, рассчитаны спектры. Оценены энергии Н-связей, сдвиги частот валентных колебаний О-Н связей при комплексообразовании

Ключевые слова: моносахарид, ИК спектр, молекулярное моделирование, Н-комплекс

1. Введение

Установление связи спектр-структура-свойства и сегодня остается одной из главных проблем, постоянно требующих своего решения. Решению этой проблемы в приложении к моносахаридам, играющим важную роль в живой природе и широко используемым в различных областях производства и технологии, были посвящены многочисленные исследования, проведенные группой авторов из Института физики НАН Беларуси под руководством Р.Г. Жбанкова [1-4]. Трудности, возникающие в данном случае при решении указанной проблемы, связаны со сложной структурой моносахаридов, которая до настоящего времени не определена экспериментально, и диффузностью измеренных ИК спектров, возникающей из-за перекрывания большинства полос. Без опоры на результаты теоретического расчета интерпретация таких спектров не может быть исчерпывающей.

2. Моделирование

Моделирование структуры и ИК спектров было проведено для изолированной молекулы и ее комплексов с водородной связью, в частности димеров. Число димеров, которые могут быть реализованы, по-видимому, невелико, что определяется стерическими затруднениями. Моделируемыми объектами стали циклический димер с Н-связями между гидроксильной группой и группой CH₂-ОН (I), димер, образованный Н-связью между группами CH₂-ОН (II), и димер, образованный Н-связью между гидроксильными группами (III) (рис.1).

Моделирование произведено методом теории функционала плотности (ТФП), реализованным в комплексе программ GAUSSIAN'03 для Windows [6,7,8]. При этом использован функционал B3LYP в базисе 6-31G(d). Комплексы I, II и III—громоздкие системы, с числом колебательных степеней свободы, равным 180.

Программный комплекс GAUSSIAN'03 может осуществлять расчет спектров молекулярных систем с числом колебательных степеней свободы, не превышающим 160. В связи с этим для выяснения одного из основных вопросов: о влиянии водородной связи на ИК спектр 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида - использованы комплексы, образованные молекулой и этиловым спиртом. В частности, это – комплекс Па, в котором протон 31' обобществлен между атомом кислорода 30'

молекулы 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида и атомом кислорода этилового спирта и комплекс IIIa, в котором протон 26' обобществлен между атомом кислорода 25' молекулы 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида и атомом кислорода этилового спирта. Результаты такого расчета, на наш взгляд, могут помочь в выяснении вопроса о влиянии Н-связи на ИК спектр молекулы.

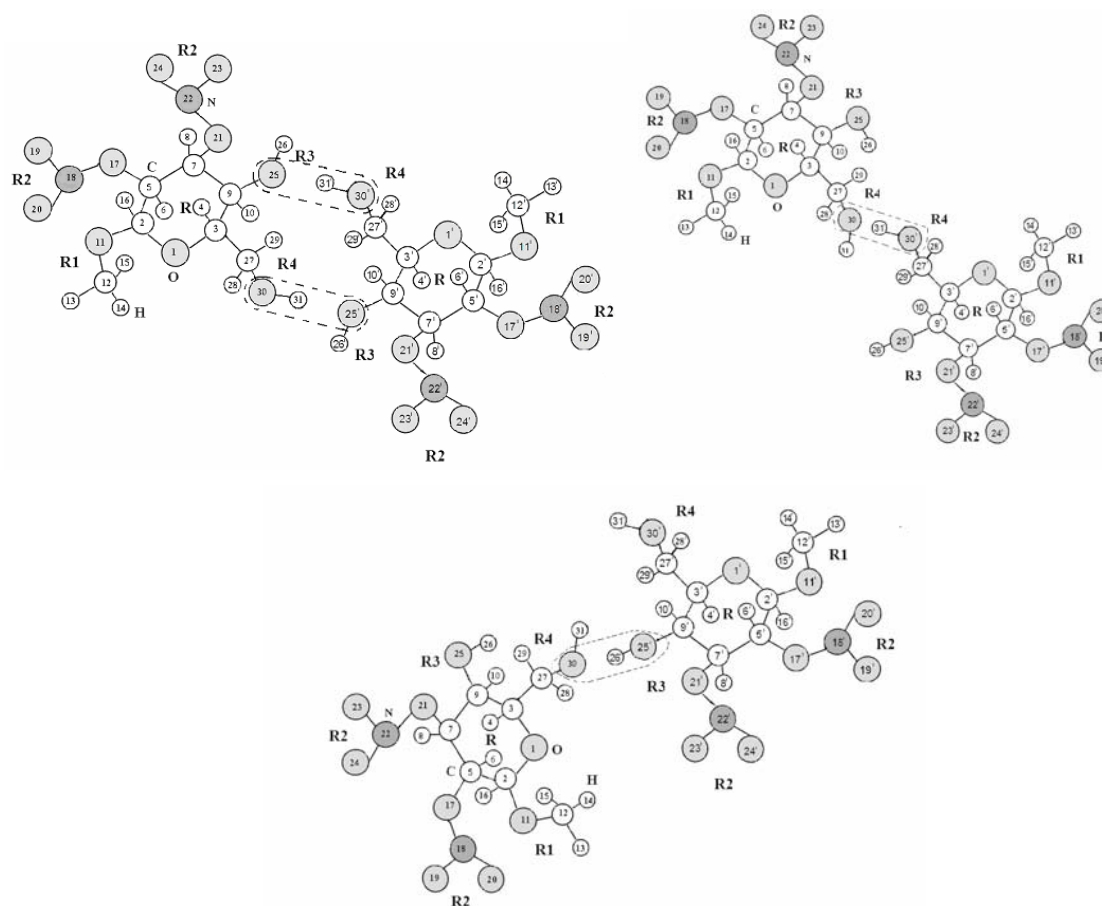


Рис.1. Н-комплексы I, II, III

3. Обсуждение результатов

В результате проведенных квантово-химических расчетов получены значения минимальной энергии, геометрических параметров, силовых постоянных и дипольных моментов молекулы и ее Н-комплексов.

Геометрические параметры фрагментов молекулы и Н-комплексов, составляющих ядро Н-комплекса, приведены в таблице 1. Все прочие геометрические параметры при комплексообразовании остаются неизменными. Длины водородных связей 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида, близки к длинам водородных связей в метил-β-D-глюкопиранозиде [5].

Результаты по минимальным энергиям, длинам водородных мостиков, спектроскопическим и электрооптическим параметрам молекул и комплексов с водородной связью, приведены в таблице 2. Анализ таблицы 2 показывает, что геометрия водородных мостиков, дипольные моменты, энергии водородных связей близки для комплексов II, IIa и III, IIIa, что делает обоснованным использование в расчетах комплексов IIa и IIIa для выяснения влияния водородной связи на ИК спектр 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида.

Таблица 1. Длины связей ядер Н-комплексов 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозид

Длины связей, Å						
Связь	Комплекс I	Комплекс II	Комплекс IIa	Комплекс III	Комплекс IIIa	Молекула
O ₂₅ –H' ₃₁	1,94					
O' ₂₅ –H ₃₁	1,85					
O ₃₀ –H' ₃₁		1,83	1,86			
O ₃₀ –H' ₂₆				1,85	1,82	
O ₃₀ –H ₃₁	0,98	0,98				0,97
O' ₃₀ –H' ₃₁	0,98		0,98			
O' ₂₅ –H' ₂₆				0,98	0,98	0,97
C ₂₇ –O ₃₀	1,41	1,43		1,43		1,42
C' ₂₇ –O' ₃₀	1,41	1,41	1,41			
C ₉ –O ₂₅	1,43					1,42
C' ₉ –O' ₂₅	1,43			1,41	1,41	

Таблица 2. Рассчитанные параметры молекулы 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозид и её комплексов с водородной связью.

Объект	E, Хартри	R _{ОН} , Å	R _{ОН-О} , Å	μ, D	ν _{ОН} , см ⁻¹	I _{IR} , КМ/МОЛЬ	Δν, см ⁻¹	ΔH, Ккал/МОЛЬ
Свободная молекула	–1135,374277	0,97 0,97	–	3,70	3538 3540	40,1 25,7	–	–
Молекула этанола	–155,035224	0,97	–	1,76	3551	7,7	–	–
Комплекс I	–2270,762427	0,98 0,98	2,92 2,83	2,81	–	–	–	– 8,7
Комплекс II	–2270,760333	0,98	2,81	3,77	–	–	–	–7,4
Комплекс IIa	–1290,418563	0,98	2,84	2,83	3432 3538	477,2	108	– 5,7
Комплекс III	–2270,764421	0,98	2,83	5,64	–	–	–	–10
Комплекс IIIa	–1290,425821	0,98	2,80	5,36	3322 3508	631,9	216	– 10,2

Колебания в моделируемых системах сильно делокализованы. При этом колебания Н-связи активно проявляются в большинстве нормальных колебаний.

В комплексе IIa колебание 3540 см⁻¹ уменьшается на 108 см⁻¹ и его интенсивность резко возрастает. В комплексе IIIa колебание гидроксильной группы смещается на 216 см⁻¹ и интенсивность также сильно увеличивается.

Колебания фрагментов молекул, примыкающих к водородному мостику, изменяются по частоте, но не столь значительно. Частоты фрагментов молекул удаленных от ядра Н-комплекса практически не изменяются.

Колебания нитрогрупп, формирующие так называемые спектрально—структурные полосы при комплексообразовании практически не изменяются ни по частотам, ни по интенсивностям.

Заключение

При образовании Н-комплекса изменяется геометрия водородного мостика и смежных с ним фрагментов молекул. Пиранозное кольцо, имеющее конформацию «кресло», не изменяется.

При комплексообразовании валентные колебания О-Н (область 3100–3600 см⁻¹) смещаются по частоте на величину 108 и 216 см⁻¹, при этом интенсивность возрастает на порядок. Анализ сдвига и энтальпии водородных связей позволяет отнести их к связям средней силы. Водородная связь не оказывает влияния на параметры колебаний нитрогруппы, являющиеся спектрально-структурными признаками 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида.

Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности использования метода ТФП в моделировании сложных молекулярных систем, каковыми являются углеводы.

Литература:

1. Р.Г. Жбанков, Д.К. Буслов. // Журн. прикл. спектр. 38, №1 (1983) 33--41
2. М. В. Королевич, Р. Г. Жбанков. // Журн. прикл. спектр. 64, №6, (1997) 724-728
3. М. В. Королевич, Р. Г. Жбанков, Л.В. Матусевич, Б. Г. Дерендяев, В. Н. Пиотух-Пелецкий. // Журн. прикл. спектр. 68, №6 (2001) 714-723
4. М.В.Королевич, М.Р.Жбанкова, В.Н. Пиотух-Пелецкий, Р.Г. Жбанков. Журн. структ. химии, 48 №5 (2007) 880--889
5. Бабков Л.М., Королевич М.В., Моисейкина Е.А. // Водородная связь, ИК спектры и строение метил-β-D-глюкопиранозида. Т. 78, №2. 2011. С.223 -228.
6. Попл Дж. // УФН. –2002. - 172, №3 - С. 349--356.
7. Кон В. // УФН. – 2002. - 172, №3. - С. 336--348.
8. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian03, Revision B.03; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003).

Influence of the H-bonding on the Structure and the Vibrational Spectrum of the 2,3-di-O-nitro-methyl-β-D-glucopyranoside

L.M. Babkov^a, I.V. Ivlieva^a, M.V. Korolevich^b

^a *Saratov State University, 83 Astrakhanskaya Str. , Saratov, 410026, Russia*

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

e-mail: irine09@yandex.ru

A theoretical study of the structure and IR spectrum of the 2,3-di-O-nitro-methyl-β-D-glucopyranoside have been made. Structural dynamic models of a free 2,3-di-O-nitro-methyl-β-D-glucopyranoside molecule and its simplest complexes with the hydrogen bond, which are represented by variously structured dimers, have been constructed by a density-functional method using a B3LYP functional in a 6-31G (d) basis. Energies have been minimized and structures in a harmonic approximation have been calculated; hydrogen-bond energy has been evaluated. The results of the quantum chemistry calculations and the calculations of the IR spectrum of H-complexes of the 2,3-di-O-nitro-methyl-β-D-glucopyranoside and ethanol allowed to interpret the measured IR spectrum of the 2,3-di-O-nitro-methyl-β-D-glucopyranoside taking the H-complexes into account.

Key words: monosaccharide, IR spectrum, molecular modeling, H-complex

Использование профилированных лазерных пучков для повышения эффективности лазерной абляции материалов

П.В. Чекан, П.Н. Малевич

*Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси,
220072 Беларусь, Минск, пр. Независимости 68
e-mail: chekan@imaph.bas-net.by*

В работе рассчитаны, изготовлены и испытаны аподизаторы лазерного излучения поляризационного типа на основе технологии фазовых пластинок нулевого порядка. Исследованы профили аподизированных пучков, генерируемых лазерами при использовании «мягких» диафрагм. Установлено, что эффективность преобразования основной частоты во вторую гармонику для аподизированного (гауссова) пучка значительно возрастает. Показано, что при воздействии аподизированных пучков на поглощающие мишени увеличивается эффективность образования эрозионной лазерной плазмы.

Ключевые слова: гауссов пучок, мягкая диафрагма, лазерная плазма

Введение

Для увеличения импульса отдачи лазерно-плазменных двигателей [1,2], а также в системах лазерного спектрального анализа [3] необходима высокая плотность мощности лазерного излучения на поверхности мишени, что достигается путем фокусировки лазерных пучков гауссового профиля, получаемых с помощью диафрагмы с переменным по апертуре пропусканием. Одним из возможных методов создания таких «мягких» диафрагм является метод, основанный на изменении поляризации в поперечном сечении пучка с последующим выделением требуемой поляризации [4-6].

1. Расчет и изготовление широкополосной «мягкой» диафрагмы

Простейшая узкополосная «мягкая» диафрагма поляризационного типа представляет собой совокупность плосковыпуклой и плоскогнуптой линз с одинаковыми по модулю оптическими силами, изготовленных из двулучепреломляющего материала (кристаллический кварц) и оптического стекла, соответственно, в совокупности с поляризующим элементом. Оптическая ось двулучепреломляющей линзы перпендикулярна направлению распространения излучения и ориентирована под углом α , который может изменяться от 0° до 45° относительно направления поляризации падающего излучения.

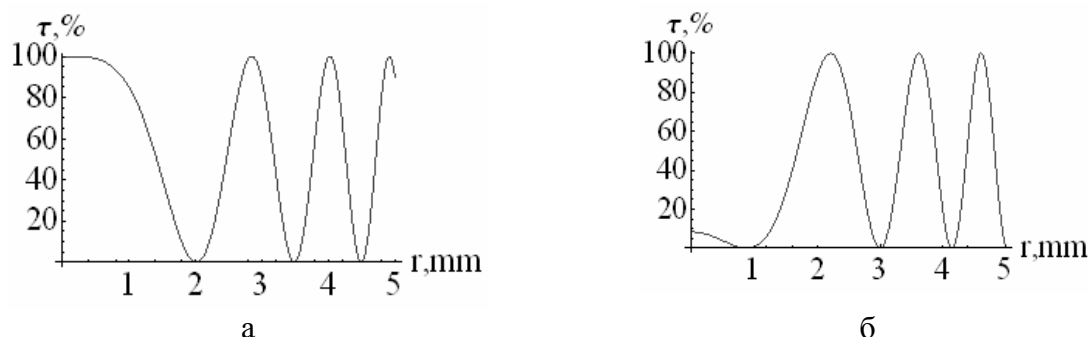
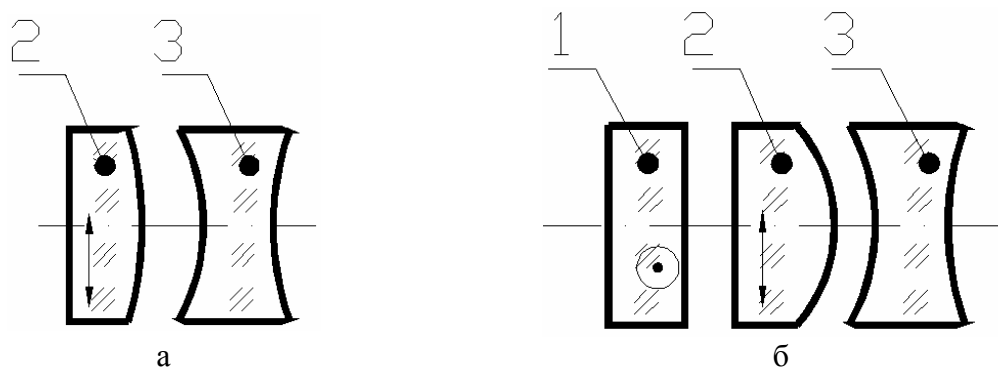


Рис. 1. – Зависимость пропускания узкополосного аподизатора τ расстояния до оси аподизатора в случае его использования (а) для основной частоты Nd:YAG лазера $\lambda=1.064$ мкм, (б) для основной частоты Nd:YAP лазера $\lambda=1.079$ мкм

Такие диафрагмы пригодны только для работы в очень узком спектральном диапазоне длин волн. Например, если мы рассмотрим диафрагму с максимумом пропускания на оптической оси для основной частоты Nd:YAG лазера, то для основной частоты Nd:YAP лазера та же диафрагма может работать как «кольцевая» (максимум пропускания вблизи края апертуры и минимум вблизи оптической оси, рис. 1).



1 – фазовая пластинка; 2 – кристаллическая линза; 3 – компенсирующая линза

Рис. 2. Оптические схемы узкополосной (а) и широкополосной «мягких» диафрагм (б)

Изготовить фазовую пластинку «истинно-нулевого порядка» (true-zero order) чрезвычайно сложно и дорого из-за слишком малой толщины (~ 30 мкм для $\lambda = 1.064$ мкм), поэтому приемлемо только для уникальных систем. Этот недостаток можно преодолеть, используя аподизатор, сконструированный аналогично фазовой пластинке нулевого порядка, состоящей из 2-х фазовых пластин, различающихся по толщине на небольшую заданную для данной длины волны величину с оптическими осями, повернутыми ортогонально [7], что позволяет компенсировать дополнительный набег фаз.

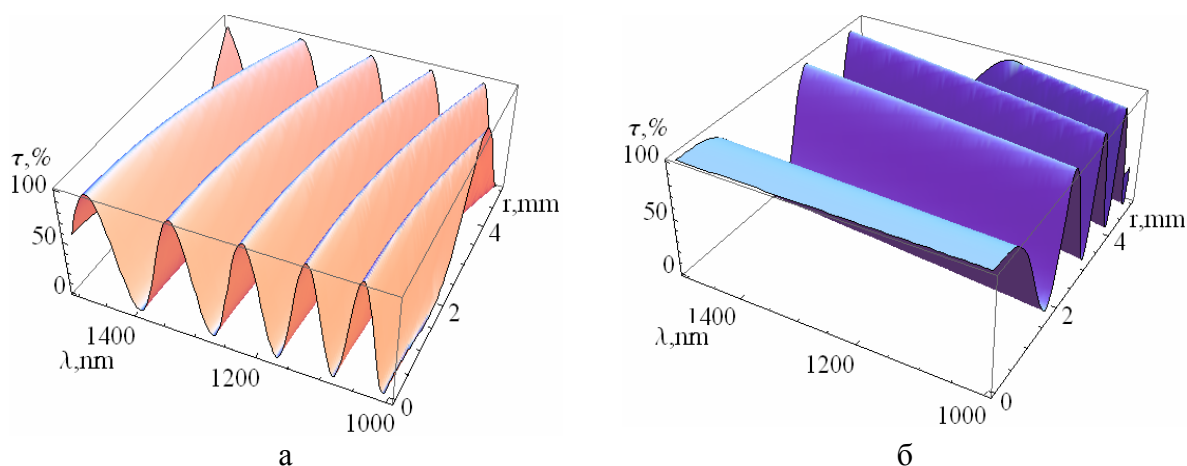


Рис. 3. Теоретическая кривая распределения пропускания аподизатора за один проход в резонаторе (соответствует двойному проходу диафрагмы) в случаях узкополосного (а) и широкополосного (б) аподизаторов с максимумом пропускания на оптической оси.

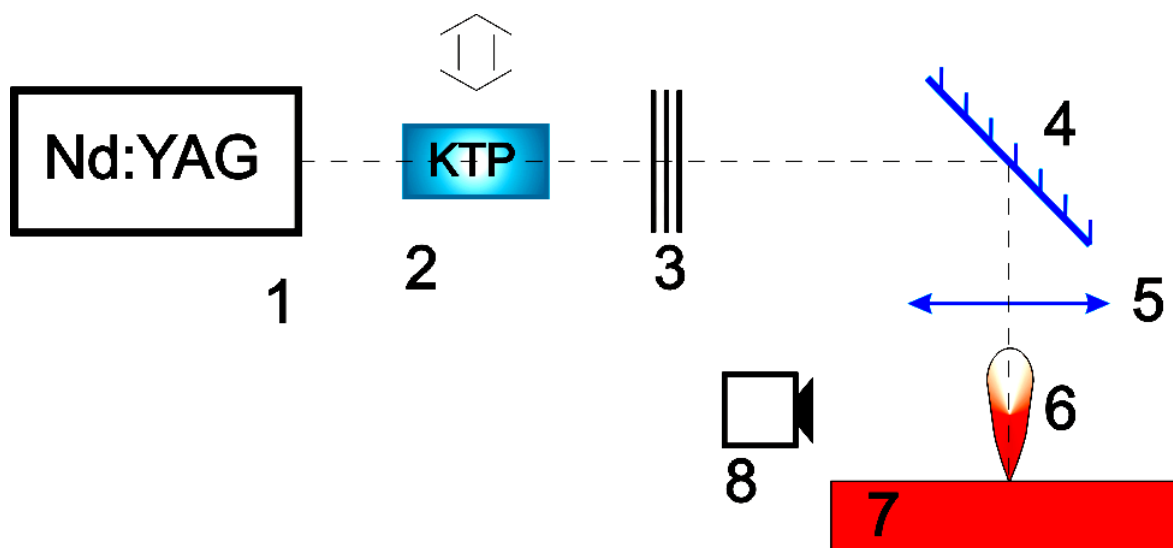
Так как для аподизатора важна только разность набег фаз по оси и на краю, то локальная толщина двулучепреломляющих элементов аподизатора в максимуме пропускания может быть взята одинаковой, что позволяет локально полностью

скомпенсировать дополнительный набег фаз и максимум пропускания будет максимумом вне зависимости от длины волны. В качестве второго двулучепреломляющего элемента можно использовать еще одну кристаллическую линзу или, для удобства изготовления, плоскую фазовую пластинку (рис. 2).

Аподизаторы рассчитывались в пакете Mathematica, результаты расчетов приведены на рис. 3. Для рассчитанного гауссового аподизатора из кристаллического кварца, двухпроходное пропускание на оси составляет 100% вне зависимости от длины волны, а пропускание на границе активной среды (радиус $r=2$ мм) изменяется в пределах от 0% до 12% для длин волн 1000-1500 нм.

2. Исследование параметров изготовленных диафрагм

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 4. В качестве источника излучения использовался Nd:YAG лазер с внутриврезонаторными диафрагмами. Преобразование во вторую гармонику осуществлялось кристаллом КТР. Фокусировка излучения на мишень производилась сферической линзой с фокусным расстоянием $f=60$ мм. Для получения кольцевого пучка использовался аксикон. Ослабление лазерного излучения производилось при помощи набора калиброванных нейтральных светофильтров. Фотографии эрозионных плазменных факелов снимались с помощью цифрового фотоаппарата Canon A620.



1 – Nd:YAG лазер, 2 – кристалл КТР, 3 – набор калиброванных светофильтров, 4 – поворотное зеркало, 5 – фокусирующая линза, 6 – плазменный факел, 7 – поглощающая мишень, 8 – фотоаппарат Canon A620.

Рис. 4. – Схема экспериментальной установки для исследования характеристик лазерной эрозионной плазмы

Эксперименты показали, что использование диафрагмы с максимумом пропускания по оси линзы и первым минимумом совпадающим с ограничивающей апертурой резонатора, позволяет значительно сгладить профиль пучка при практически полном отсутствии дифракционных колец (рис. 5). Однако при этом также уменьшается диаметр, что приводит к значительному (25% и более) падению энергии моноимпульсной генерации.

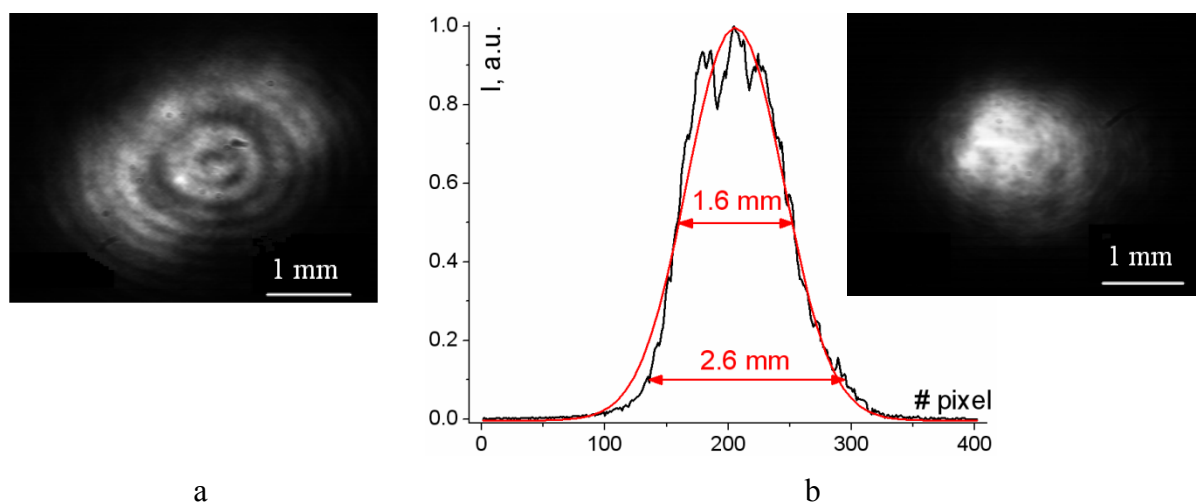


Рис. 5. Форма и профилограмма генерации Nd:YAG лазера в отсутствие аподизирующих диафрагм (а) и при использовании внутри резонатора гауссовой диафрагмы (б).

В экспериментах наблюдалась зависимость формы факела эрозионной плазмы от профиля возбуждающего излучения. Наиболее направленный факел возникал в случае воздействия на мишень Гауссовым пучком (рис. 6в,е) вследствие наиболее жесткой фокусировки. Плазменный факел при воздействии кольцевого пучка более плоский в случае низкой интенсивности (рис. 6д), а приповерхностная плазма более ярко выражена для высокоинтенсивного кольцевого пучка (рис. 6б).

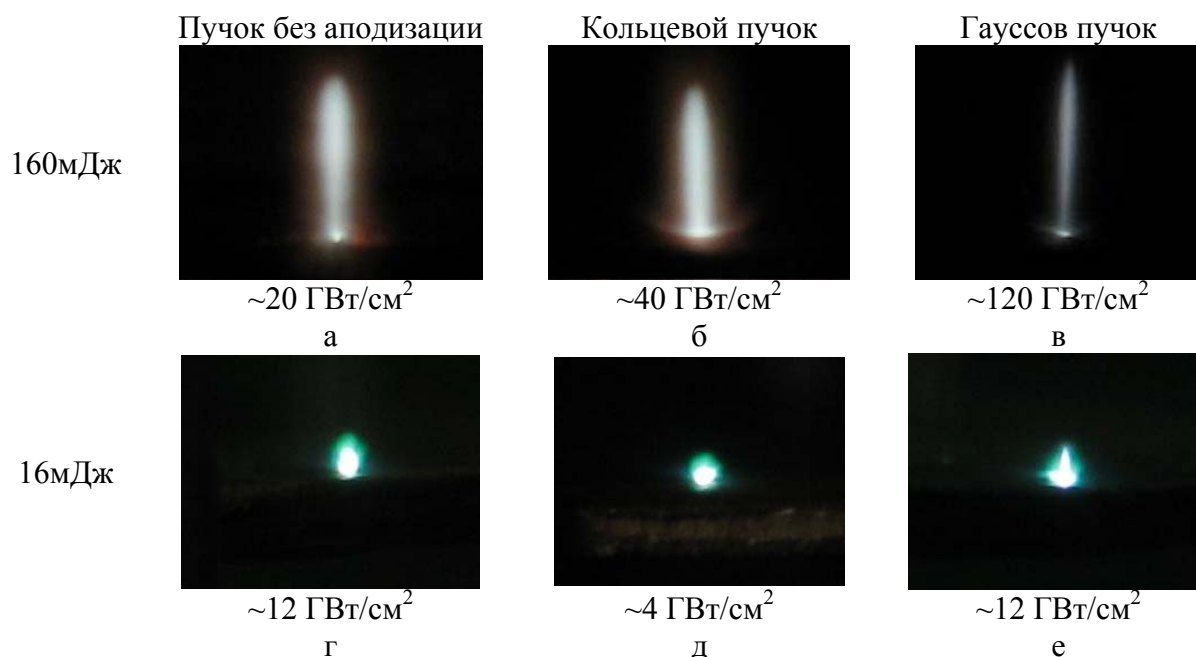


Рис. 6. Формы плазменных факелов при воздействии лазерных пучков различного пространственного профиля на поглощающую мишень

Влияние аподизации пучка существенно сказывается на размерах разрушения в случае воздействия первой гармоникой (рис. 7а) – при больших плотностях мощности гауссов пучок оказывает наиболее щадящее воздействие на мишень. Возможно, это следствие того, что он лучше экранируется плазмой. При воздействии второй гармоникой улучшение профиля пучка практически не влияет на размеры разрушения

(рис. 7б). Вероятной причиной является ослабление плазменной экранировки при переходе к более коротким длинам волн.

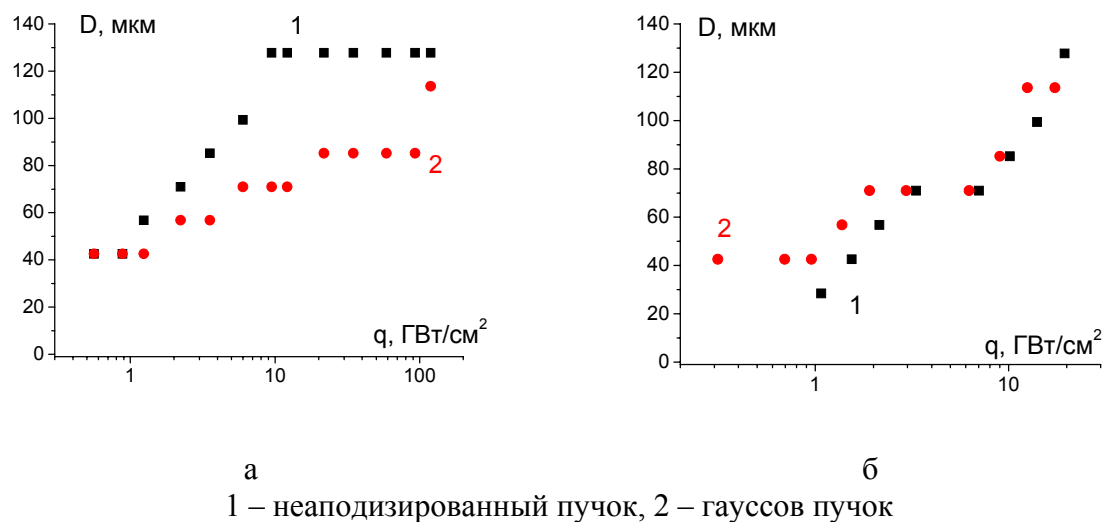


Рис. 7. – Зависимость размеров зоны разрушения D на поверхности меди от плотности мощности в лазерном импульсе при воздействии: а) основной частоты и б) второй гармоники Nd:YAG лазера для пучков различного профиля

Несмотря на то, что, внесение диафрагм привело к падению энергии генерации лазера, энергетические характеристики второй гармоники остались практически теми же. Интенсивность нелинейных процессов очень сильно зависит от плотности мощности, поэтому, вследствие того, что пиковая плотность мощности гауссового пучка больше в сравнении с лазером без мягких диафрагм, коэффициент преобразования излучения во вторую гармонику значительно увеличился. Вследствие нелинейности процесса можно ожидать еще большей разницы для преобразования в более высокие гармоники.

Заключение

Исследование профилей пучков, генерируемых лазерами в широком спектральном диапазоне при использовании узкополосных и широкополосных мягких диафрагм, показало, что изготовленные аподизаторы пригодны для работы в широком спектральном диапазоне, в частности для оптимизации излучения лазеров на кристаллах Nd:YAG и Nd:YAP. Эффективность преобразования основной частоты во вторую гармонику безабберационного (гауссова) пучка значительно выше, чем неаподизированного. Исследовано влияние профилей пучков на эффективность образования эрозионной лазерной плазмы при воздействии излучения основной частоты и второй гармоники моноимпульсного Nd:YAG лазера на поглощающие мишени. Изготовленные аподизаторы могут быть использованы для повышения эффективности работы лазерно-плазменного двигателя космического назначения, а также при лазерном спектральном анализе материалов.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (Проект Ф11М-209).

Литература

1. Чумаков А.Н. / Разработка физико-технических основ лазерно-плазменного двигателя для малых и нано космических аппаратов и принципов создания двигательной установки: отчет о НИР // № ГР 2005104. Минск. - 2008. – 33 с
2. Чумаков А.Н. / Влияние размеров мишени на импульс отдачи при лазерном воздействии на поглощающие материалы / Чумаков А.Н., Петренко А.М., Босак Н.А. // Квантовая электроника, 2004, т. 34, № 10, с. 948-950
3. Surmenko E.L. / Prospects for the LIBS Study of Films using an Axicon Optical System / Surmenko E.L., Sokolova T.N., Chebotarevsky Yu.V., and Popov I.A. // Las. Phys. – 2009. – vol. 19. – No. 6. – pp.1373-1376
4. Chun M.K. / Optical Transmission Filter for Far Field Beam Correction / Chun M.K., Wang S.C. // US patent 4,643,534, Feb. 17, 1987
5. Малевич П.Н. / Мягкая диафрагма для получения гауссовых и кольцевых пучков // Межд. шк.-конф. мол. уч. и сп. «Совр. пр. физ.». – 2010. - 9-11 июня
6. Конойко А. И. / Управление профилем лазерных пучков методом аподизации / Конойко А. И., Малевич Н.А., Малевич П.Н. // VIII межд. науч.-тех. конф. «Квант. Эл.». – 2010. – ноябр. 22-25
7. Photonics.com [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.rp-photonics.com/waveplates.html> – Дата доступа: 19.09.2011

Profiled laser beams usage for the laser ablation of materials effectiveness increasing.

P.V. Chekan, P.N. Malevich

*B.I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus,
68 Nezavisimosti Ave., Minsk, Belarus 220072
e-mail: chekan@imaph.bas-net.by*

Influence of laser beam shapes on effectiveness of erosion plasma formation at absorptive targets under the action of the first and the second harmonic of Nd:YAG laser radiation was investigated. It was shown that gauss beam of laser radiation cause lesser destruction than non-abpodized beam and fundamental frequency of gauss beam transforms in the second harmonic significantly better than non-apodized beam.

Keywords: gauss beam, soft diaphragm, laser plasma

СЕКЦИЯ:

**ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И ФИЗИКА
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ**

Учет согласованных колебаний атомов при расчете излучения каналирующей частицы

В.Я. Эпп, М.А. Соседова

*Томский Государственный Педагогический Университет
634061 Россия, Томск, ул. Киевская, 60
e-mail: sosedova@tspu.edu.ru*

Рассмотрена суперпозиция когерентного излучения атомов кристаллической решетки, возбужденных каналирующей частицей и излучение самой каналирующей частицы. Используя упрощенную модель двумерной кристаллической решетки, мы показали что основная часть излучения генерируется на частоте колебаний каналирующей частицы. Угловое распределение излучения цепочки колеблющихся атомов усиливается в направлении скорости каналирующей частицы из-за когерентности полей, создаваемых отдельными атомами.

Ключевые слова: излучение, каналирование частиц, кристаллическая решетка, угловое распределение, когерентность.

Введение

Каналирование ускоренных частиц исследовано довольно подробно как теоретически, так и экспериментально. Эффект каналирования послужил фундаментом для создания новых экспериментальных методов исследования состава и структуры твердого тела.

В процессе взаимодействия каналирующей частицы с кристаллом генерируется электромагнитное излучение. В рамках классической электродинамики это излучение можно представить как излучение из разных источников (например, излучение частицы, излучение электронного газа, излучение возбужденных атомов кристаллической решетки).

В нашей работе было показано что, зависимость поля излучения атомов от их частот имеет резонансный характер [1]. Однако, излучение самой частицы не было принято во внимание. В настоящей работе мы рассмотрим суперпозицию полей излучения каналирующей частицы и атомов с помощью методов классической электродинамики.

1. Динамика атомов кристаллической решетки

Рассмотрим сильно упрощенную модель кристаллической решетки. Для каналирования заряженных частиц необходимо, чтобы угол, образуемый скоростью частицы и осью атомного ряда, не превышал некоторого критического угла ψ , называемого углом Линдхарда [2]. Пусть релятивистская, положительно заряженная частица, с зарядом e , влетает в кристалл между двумя цепочками атомов, вдоль оси ОХ. (Рис. 1.).

Будем считать, что энергия частицы велика по сравнению с ее потерями на излучение и взаимодействие с веществом. Тогда скорость заряженной частицы при движении в кристалле остается постоянной и равной скорости влета V .

Поле релятивистской каналирующей частицы относительно лабораторной системы отчета сосредоточено, в основном, в плоскости, перпендикулярной направлению движения частицы [3]. Ее взаимодействие с атомом вещества эффективно осуществляется в течение короткого отрезка времени и сводится к передаче импульса в направлении, ортогональном скорости каналирующей частицы. Поэтому рассматриваем колебания ядра только вдоль оси ОУ.

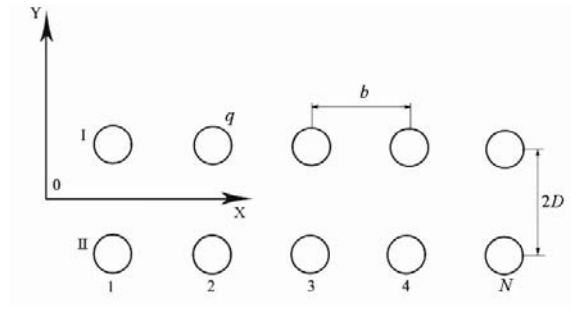


Рис. 1. Модель двумерной кристаллической решетки.

Электрическое поле излучения дипольного момента определяется следующей формулой [3]:

$$\mathbf{E}_a(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{rc^2} [\mathbf{n}, [\mathbf{n}, \ddot{\mathbf{p}}(t')]], \quad (1)$$

где единичный вектор \mathbf{n} определяется равенством $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$, \mathbf{r} – вектор, соединяющий диполь с точкой, для которой записан вектор \mathbf{E} , $r = |\mathbf{r}|$, дипольный момент \mathbf{p} следует брать в предшествующий момент времени $t' = t - r/c$.

Пусть атомная цепочка состоит из большого, но конечного числа атомов N . Результирующее поле излучения является дискретной суммой полей \mathbf{E}_i отдельных атомов кристалла.

$$\mathbf{E}_a(\mathbf{R}, t) = \sum_{i=0}^N \mathbf{E}_i(\mathbf{r}_i, t).$$

$\mathbf{R} = \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_p$, \mathbf{R} – вектор из начала координат в точку наблюдения, а \mathbf{r}_p – радиус-вектор дипольного момента, \mathbf{r}_i – радиус-вектор i -го дипольного момента. Поскольку расстояние между атомами много меньше длины волны излучения, можно перейти к непрерывному распределению дипольного момента по оси OX, а суммирование заменить интегрированием. Тогда формулы для проекций поля излучения на единичные орты сферической системы координат (r, θ, φ) принимают вид [1]:

$$\begin{aligned} E_{ar}(t) &= 0, \\ E_{a\theta}(t) &= \frac{A_0 \omega}{k} \frac{\left\{ 2\alpha \Omega^3 \sin \Omega t + \cos \Omega t \left[(\alpha^2 + \omega^2)^2 + \Omega^2 (3\alpha^2 - \omega^2) \right] \right\}}{\left[(\alpha^2 + \omega^2 - \Omega^2)^2 + 4\alpha^2 \Omega^2 \right]}, \quad (2) \\ E_{a\varphi}(t) &= 0, \end{aligned}$$

где

$$A_0 = \frac{2eq^2 K}{mVD^2 \omega b R c^2} \sin \theta, \quad k = \frac{1}{V} (1 - \beta n_x).$$

Угол θ отсчитывается от оси OY, α – коэффициент затухания, K – амплитуда колебаний каналирующей частицы, q – эффективный заряд атома, экранированного внутренними оболочками, ω – частота колебаний ядра атома, m – масса частицы, b – расстояние

между соседними атомами кристаллической решетки, $2D$ – расстояние между двумя цепочками атомов.

Это есть формула для излучения атомной цепочки, возбужденной каналирующей частицей. Это излучение генерируется на частоте колебаний каналирующей частицы, смещенной эффектом Доплера

$$\Omega' = \Omega / (1 - \beta \eta_x).$$

где Ω – частота колебаний каналирующей частицы.

2. Поле каналирующей частицы

Вычислим поле излучения каналирующей частицы. Воспользуемся простым законом движения частиц

$$x(t) = Vt, \quad y(t) = K \cos \Omega t, \quad z(t) = 0, \quad V = \text{const},$$

который выполняется при $K \ll D$.

Поле заряда, быстро движущегося по прямой и совершающего колебания около этой прямой имеет вид [3]:

$$\mathbf{E} = \frac{q}{c^2 (r - \beta \mathbf{r})^3} [\mathbf{r}[(\mathbf{r} - \beta \mathbf{r}) \dot{\mathbf{V}}]]. \quad (3)$$

Здесь V — релятивистская скорость движения частицы вдоль оси OX, \mathbf{r} — радиус-вектор точки наблюдения. В сферической системе координат компоненты вектора \mathbf{r} имеют вид

$$\mathbf{r} = r(\sin \theta \sin \varphi, \cos \theta, \sin \theta \cos \varphi),$$

где угол φ отсчитывается от оси OZ.

Тогда векторное произведение в формуле (3) будет равно:

$$[\mathbf{r}[(\mathbf{r} - \beta \mathbf{r}) \dot{\mathbf{V}}]]_{\theta, \varphi} = -(\beta \mathbf{e}_{\theta, \varphi}) r (\mathbf{r} \dot{\mathbf{V}}) - (\dot{\mathbf{V}} \mathbf{e}_{\theta, \varphi}) r^2 (1 - \beta n), \quad (4)$$

Подставляя (4) в формулу для поля излучения частицы (3) и делая несложные вычисления, получаем компоненты поля частицы $E_{c\theta}$ и $E_{c\varphi}$ в сферической системе координат:

$$E_{c\theta} = \frac{eK\Omega^2 (\beta \sin \varphi - \sin \theta) \cos \Omega t}{c^2 R(1 - \beta \sin \theta \sin \varphi)^3}, \quad (5)$$

$$E_{c\varphi} = \frac{eK\Omega^2 \beta \cos \varphi \cos \theta \cos \Omega t}{c^2 R(1 - \beta \sin \theta \sin \varphi)^3}. \quad (6)$$

3. Суперпозиция полей излучения

Результирующее поле излучения есть сумма полей атомной цепочки кристалла (2) и каналирующей частицы (5) и (6):

$$\begin{aligned} E_\theta &= E_{\theta a} + E_{\theta c}, \\ E_\varphi &= E_{\varphi c}. \end{aligned} \quad (7)$$

E_θ и E_φ – взаимно ортогональные компоненты поляризации. Выражение (7) есть быстроосциллирующая функция. Измерительные приборы обычно регистрируют энергию, среднюю за период. Поэтому энергию, определяемую формулами (7) необходимо усреднить по времени.

Возводя в квадрат и усредняя формулу (7) имеем:

$$\bar{E}_\theta^2 = E_0^2 \left\{ \frac{1}{2} \frac{(\beta \sin \varphi - \sin \theta)^2}{(1 - \beta \sin \theta \sin \varphi)^4} + \frac{1}{2} \eta^2 \frac{\sin^2 \theta [(\alpha^2 + \omega^2)^2 + 4\alpha^2 \Omega^2]}{(\alpha^2 + \tilde{\Delta}_-^2)(\alpha^2 + \tilde{\Delta}_+^2)} - \right. \\ \left. - \eta \frac{(\beta \sin \varphi - \sin \theta)^2 \sin \theta [(\alpha^2 + \omega^2)^2 + \Omega^2(3\alpha^2 - \omega^2)]}{(1 - \beta \sin \theta \sin \varphi)^2 (\alpha^2 + \tilde{\Delta}_-^2)(\alpha^2 + \tilde{\Delta}_+^2)} \right\}, \quad (8)$$

$$\bar{E}_\varphi^2 = \frac{E_0^2}{2} \frac{\beta^2 \cos^2 \varphi \cos^2 \theta}{(1 - \beta \sin \theta \sin \varphi)^4}, \quad (9)$$

где $E_0 = \frac{e\Omega^2 K}{c^2 r(1 - \beta n_x)}$, $\eta = \frac{2q^2}{\Omega^2 b m D^2}$.

В формулах (8) и (9) сделаем замену: $\tilde{\alpha} = \alpha / \omega$, $\tilde{\Omega}' = \Omega' / \omega$. Так как мы рассматриваем излучение под малыми углами к оси ОХ, то можно приближенно записать:

$$\theta = \frac{\pi}{2} - \delta\theta, \quad \varphi = \frac{\pi}{2} - \delta\varphi, \quad \gamma^2 \delta\theta^2 = \psi_y^2, \quad \gamma^2 \delta\varphi^2 = \psi_z^2, \quad \psi_y^2 + \psi_z^2 = \psi^2,$$

и, соответственно:

$$1 - \beta \sin \theta \sin \varphi = \frac{1}{2} \gamma^2 (1 + \psi^2), \quad \beta = 1 - \frac{1}{2} \gamma^2.$$

Тогда в этом приближении формулы (8) и (9) принимают вид:

$$\bar{E}_\theta^2 = E_0^2 \left\{ 2\gamma^4 \frac{(1 - \psi_y^2 + \psi_z^2)^2}{(1 + \psi^2)^4} + \frac{\eta^2}{2} \frac{(\tilde{\alpha}^2 + 1)^2 + 4\tilde{\alpha}^2 \tilde{\Omega}'^2}{(\tilde{\alpha}^2 + 1)^2 + 2\tilde{\Omega}'^2(\tilde{\alpha}^2 - 1) + \tilde{\Omega}'^4} + \right. \\ \left. + 2\eta\gamma^2 \frac{(1 - \psi_y^2 + \psi_z^2)^2}{(1 + \psi^2)^4} \frac{[(\tilde{\alpha}^2 + 1)^2 + \tilde{\Omega}'^2(3\tilde{\alpha}^2 - 1)]}{(\tilde{\alpha}^2 + 1)^2 + 2\tilde{\Omega}'^2(\tilde{\alpha}^2 - 1) + \tilde{\Omega}'^4} \right\},$$

$$\bar{E}_\varphi^2 = E_0^2 16 \gamma^4 \frac{\psi_y^2 \psi_z^2}{(1 + \psi^2)^4}.$$

На рисунке 2 показано угловое распределение интенсивности излучения, являющейся суперпозицией полей, генерируемых атомами кристаллической решетки и каналирующей частицы для следующих значений параметров: $\tilde{\alpha} = 10^{-2}$, $\eta = 10^{-2}$, $\gamma = 100$, $m = 2Ze$, $q = Ze$, $K = 0,1D$, $b = D$, $\tilde{\Omega}' = 1$.

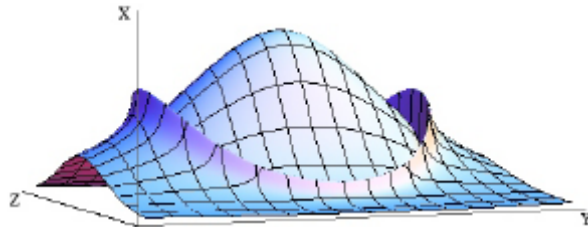


Рис. 2. Суперпозиция полей излучения

Из рисунка видно, что излучение атомов формирует острый всплеск на фоне излучения каналирующей частицы.

Благодарности

Эта работа частично поддержана грантом Президента Российской Федерации
НШ-224.2012.2

Литература

1. Epp V., Sosedova M. A. 2011 Tomsk State Pedagogical University Bulletin V. 8, P. 38
2. Lindhard J. // Phys. Let. V. 12. - 1964. - С.126.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория поля. М.: Наука. 1988, т. 2. С. 378.

Radiation of channeling particle in account of coherent vibrations of atoms

V. Epp, M.A. Sosedova

Tomsk State Pedagogical University, 60 Kievskaya str., Tomsk, Russia 634061
e-mail: sosedova@tspu.edu.ru

New mechanism of radiation emitted at channeling of a relativistic particle in a crystal is studied. Superposition of coherent radiation of the atoms in a crystal lattice which are excited by a channeling particle and radiation of the channeling particle itself is considered. It is shown that coherent radiation of the chain of oscillating atoms forms a resonance peak on the background of radiation of the channeling particle.

Keywords: radiation, channeling of particles, crystal lattice, angular distribution, coherence

Движения заряженной частицы в поле прецессирующего магнитного дипольного момента

М.А. Мастерова

Томский Государственный Педагогический Университет
634061 Россия, Томск, ул. Киевская, 60
e-mail: masterova@mail.tspu.edu.ru

В данной работе рассматривается динамика движения нерелятивистской заряженной частицы в поле прецессирующего магнитного дипольного момента. Получены уравнения движения частицы, для которых найдены семь частных решений. Проведено исследование этих решений на устойчивость. Также в работе найден интеграл движения и получено выражение для эффективной потенциальной энергии частицы.

Ключевые слова: магнитный диполь, электромагнитное поле, наклонный ротатор

Введение

Поле магнитного дипольного момента и движение заряженных частиц в этом поле имеет большое практическое значение в астрофизике. Магнитные поля планет и звезд в хорошем приближении можно считать дипольными. Хорошо исследован стационарный случай, когда магнитный момент небесного тела совпадает с осью вращения. В частности довольно подробно исследовано движение заряженных частиц в поле Земли. Решение уравнений движения в магнитном поле покоящегося диполя дает замкнутые области, в которых могут двигаться заряженные частицы определенного диапазона энергий. Для планет эти области называются радиационными поясами [1].

Также известны тела, у которых направление магнитного момента отличается от направления оси вращения. В этом случае вокруг тела присутствует не только электрическое, но и магнитное поле. Примером таких тел могут служить нейтронные звезды, и в частности пульсары. Поля таких тел хорошо аппроксимируются полем прецессирующего магнитного дипольного момента [2].

1. Динамика заряженной частицы

Найдем функцию Лагранжа для заряда в поле прецессирующего магнитного дипольного момента [3]:

$$L = -mc^2 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} + \frac{e}{c} (\vec{A}, \vec{v}), \quad (1)$$

где \vec{v} - вектор скорости частицы, \vec{A} - векторный потенциал. Нетрудно убедиться в том, что векторный потенциал:

$$\vec{A} = -\frac{[\vec{n}, \vec{\mu}]}{r^2} - \frac{[\vec{n}, \dot{\vec{\mu}}]}{rc} \quad (2)$$

где \vec{n} - единичный вектор нормали, $\vec{\mu}$ - вектор магнитного момента, дает поле прецессирующего магнитного дипольного момента [4].

В сферической системе координат имеем:

$$A_r = 0, \quad A_\theta = \frac{\mu}{r^2} \sin \alpha (\sin \tau + \rho \cos \tau), \quad (3)$$

$$A_\varphi = -\frac{\mu}{r^2} [(\cos \alpha \sin \theta - \sin \alpha \cos \theta \cos \tau) + \rho \sin \alpha \sin \tau]$$

где обозначено: $\tau = \omega t' - \varphi$, $\rho = \frac{r\omega}{c}$, $t' = t - \frac{r}{c}$.

Подставляя в функцию Лагранжа, найдем:

$$L = -mc^2 \sqrt{1 - \frac{\dot{r}^2 + \dot{\theta}^2 r^2 + \dot{\varphi}^2 r^2 \sin^2 \theta}{c^2}} + \frac{e\mu}{cr} \{ \dot{\theta} \sin \alpha (\sin \tau + \rho \cos \tau) + \dot{\varphi} \sin \theta \cos \theta \sin \alpha (\cos \tau - \rho \sin \tau) + \sin^2 \theta \cos \alpha \dot{\varphi} \} \quad (4)$$

Полученная функция Лагранжа содержит все обобщенные координаты и является явной функцией времени, которое входит только в сочетании $\omega t' - \varphi$.

Подставив (4) в уравнение Лагранжа можно получить уравнения движения заряженной частицы в поле прецессирующего магнитного дипольного момента [4].

Далее рассмотрим движение нерелятивистской заряженной частицы. Введем новые обобщенные координаты: $\rho = r\omega/c$, $\psi = \varphi - \omega t'$.

Тогда в координатах ρ, θ, ψ , нерелятивистская функция Лагранжа примет вид:

$$L = \frac{mc^2}{\omega^2} [\dot{\rho}^2 + \rho^2 \dot{\theta}^2 + \rho^2 (\dot{\psi} + \omega)^2 \sin^2 \theta] - \frac{e\mu\omega}{\rho} \sin \alpha [\dot{\theta} (\sin \xi - \rho \cos \xi) + (\dot{\psi} + \omega) \sin \theta \cos \theta (\cos \xi + \rho \sin \xi)] + \frac{e\mu\omega}{\rho} \sin^2 \theta \cos \alpha (\dot{\psi} + \omega), \quad (5)$$

где $\xi = \psi + \rho$. Теперь функция Лагранжа, а следовательно функция Гамильтона системы не зависит явно от времени. В этом случае величина

$$H = \frac{mc^2}{2\omega^2} [\dot{\rho}^2 + \rho^2 \dot{\theta}^2 + \rho^2 \dot{\psi}^2 \sin^2 \theta] - \frac{1}{2} mc^2 \rho^2 \sin^2 \theta - \frac{e\mu\omega^2}{\rho} \cos \alpha \sin^2 \theta + \frac{e\mu\omega^2}{\rho} \sin 2\theta \sin \alpha (\cos \xi + \rho \sin \xi), \quad (6)$$

Представляющая собой функцию Гамильтона, является интегралом движения. Первое

слагаемое в этом выражении $K = \frac{mc^2}{2\omega^2} [\dot{\rho}^2 + \rho^2 \dot{\theta}^2 + \rho^2 \dot{\psi}^2 \sin^2 \theta]$ всегда положительно и

может играть роль кинетической энергии. Оставшуюся часть обычно называют эффективной потенциальной энергией. Её можно записать в форме:

$$V_{\text{eff}} = \frac{mc^2}{2} \left\{ -\rho^2 \sin^2 \theta + \frac{N_\perp \sin 2\theta}{\rho} (\cos \xi + \rho \sin \xi) - \frac{2N_\parallel \sin^2 \theta}{\rho} \right\}, \quad (7)$$

где $N_\perp = N \sin \alpha$, $N_\parallel = N \cos \alpha$, $N = \frac{e\mu\omega^2}{mc^4}$.

В этих обозначениях формулу (6) удобно переписать в виде: $K = H - V_{\text{eff}}$. Неравенство $H - V_{\text{eff}} \geq 0$ накладывает ограничения на допустимую область движения частиц.

1. Стационарные точки эффективной потенциальной энергии.

Исследуем эффективную потенциальную энергию. В стационарных точках эффективной потенциальной энергии частица может находиться в состоянии равновесия – устойчивого, неустойчивого или безразличного. Для того, чтобы найти стационарные точки функции V_{eff} , находим решение системы уравнений:

$$\frac{\partial V_{eff}}{\partial q_i} = 0, \quad (8)$$

где $q_i = \rho, \theta, \psi$. Отсюда получим систему из трех уравнений:

$$-2\rho^3 \sin^2 \theta + 2N_{\square} \sin^2 \theta - N_{\perp} \sin 2\theta (\cos \psi + \rho \sin \psi) = 0, \quad (9)$$

$$-\rho^3 \sin 2\theta - 2N_{\square} \sin 2\theta + 2N_{\perp} \cos 2\theta (\cos \psi + \rho \sin \psi) = 0, \quad (10)$$

$$N_{\perp} \sin 2\theta \sin \psi = 0. \quad (11)$$

Уравнение (9) имеет два решения:

$$\psi = 0, \pi, \quad (12)$$

$$\theta = \frac{\pi n}{2}, (n \in \square). \quad (13)$$

Решение для $\psi = 0, \pi$.

Используя (12) мы можем исключить переменную ψ из уравнений (9), (10) заменой $\cos \psi = \varepsilon$, где $\varepsilon = +1$ соответствует $\psi = 0$, $\varepsilon = -1$ соответствует $\psi = \pi$.

В результате получим систему из двух уравнений с двумя неизвестными:

$$-\rho^3 + N_{\square} - \varepsilon N_{\perp} \cot \theta = 0, \quad (14)$$

$$-\rho^3 \cot \theta - 2N_{\square} \cot \theta + \varepsilon N_{\perp} (\cot^2 \theta - 1) = 0. \quad (15)$$

Выразим $\cot \theta$ из (14) и подставим в (15). Получим уравнение: $2\rho^6 - N_{\square}\rho^3 - N^2 = 0$, где $N = e\mu\omega^2/mc^4$. Это уравнение имеет решение:

$$\rho^3 = \frac{N}{4} \left[\cos \alpha \pm \sqrt{9 - \sin^2 \alpha} \right]. \quad (16)$$

Знак перед квадратным корнем определяется знаком заряда при условии что $\rho > 0$. Тогда мы можем записать (16) как

$$\rho^3 = \frac{N}{4} \left[\cos \alpha + q \sqrt{9 - \sin^2 \alpha} \right] \quad (17)$$

где $q = e/|e| = \pm 1$ - знак заряда.

Для первого решения, учитывая уравнения (9), (10), имеем следующие серии координат критических точек для функции V_{eff} для положительной частицы в случае когда $\sin 2\theta \neq 0$:

$$\rho_1^3 = \frac{N}{4} \left[\cos \alpha + \sqrt{9 - \sin^2 \alpha} \right], \tan \theta_1 = -\frac{1}{2 \sin \alpha} \left[3 \cos \alpha + \sqrt{9 - \sin^2 \alpha} \right], \psi_1 = 0 \quad (18)$$

$$\rho^3_2 = \frac{N}{4} \left[\cos \alpha + \sqrt{9 - \sin^2 \alpha} \right], \tan \theta_2 = \frac{1}{2 \sin \alpha} \left[3 \cos \alpha + \sqrt{9 - \sin^2 \alpha} \right], \psi_2 = \pi. \quad (19)$$

Для отрицательной частицы:

$$\rho^3_3 = \frac{N}{4} \left[\cos \alpha - \sqrt{9 - \sin^2 \alpha} \right], \tan \theta_3 = \frac{1}{2 \sin \alpha} \left[-3 \cos \alpha + \sqrt{9 - \sin^2 \alpha} \right], \psi_3 = 0. \quad (20)$$

$$\rho^3_4 = \frac{N}{4} \left[\cos \alpha - \sqrt{9 - \sin^2 \alpha} \right], \tan \theta_4 = \frac{1}{2 \sin \alpha} \left[3 \cos \alpha - \sqrt{9 - \sin^2 \alpha} \right], \psi_4 = \pi. \quad (21)$$

Таким образом, решения уравнений (9) - (11) для случая $\sin 2\theta \neq 0$ дают нам две стационарные точки для положительной и две для отрицательной частицы.

Решение для $\theta = \frac{\pi}{2}$.

Для второго решения можно получить две стационарные точки для положительной частицы если $\alpha < \pi/2$ и для отрицательной частицы если $\alpha > \pi/2$:

$$\rho_5 = N^{1/3}, \theta_5 = \frac{\pi}{2}, \psi_5 = \frac{\pi}{2}. \quad (22)$$

$$\rho_6 = N^{1/3}, \theta_6 = \frac{\pi}{2}, \psi_6 = \frac{3\pi}{2}. \quad (23)$$

Частица, находящаяся в стационарной точке может находиться в состоянии равновесия. Проверим, удовлетворяют ли координаты частицы находящейся в критической точке уравнениям движения.

Во всех найденных стационарных точках возвратимся к системе координат (ρ, θ, φ) . При подстановке всех полученных координат стационарных точек в уравнения движения [4] получим тождества. Отсюда следует, что найденные стационарные точки являются частными решениями данной системы уравнений движения.

Таким образом, получили четыре траектории, по которым может двигаться частица. Причем, радиус движения и угол для положительной и отрицательной частицы различны.

Так же в плоскости $\theta = \pi/2$ получили две траектории, для которых частица может двигаться по окружности с постоянной скоростью.

Для определения существования максимума или минимума потенциальной энергии в стационарных точках обратимся к критерию Сильвестра: пусть в некоторой окрестности стационарной точки $M_i(\rho_i, \theta_i, \psi_i)$ определены вторые производные функции $V_{eff}(\rho, \theta, \psi)$. Функция имеет локальный максимум если квадратичная форма $d^2V_{eff}(M_i)$ отрицательно определена и локальный минимум если $d^2V_{eff}(M_i)$ положительно определена.

Если же $d^2V_{eff}(M_i)$ знакопеременна (неопределенна), то экстремумов нет [5].

Найдем все вторые частные производные и обозначим их значения в стационарных точках (18)-(21)

$$a_{11} = \frac{2}{mc^2} \frac{\partial^2 V}{\partial \rho^2} = -4 + \cos^2 \alpha - q \cos \alpha \sqrt{9 - \sin^2 \alpha}, \quad (24)$$

$$a_{22} = \frac{2}{mc^2} \frac{\partial^2 V}{\partial \theta^2} = 6\rho^2, \quad (25)$$

$$a_{33} = \frac{2}{mc^2} \frac{\partial^2 V}{\partial \varphi^2} = -\frac{N \sin^2 \alpha}{3\rho} (\cos \alpha - q\sqrt{9 - \sin^2 \alpha}), \quad (26)$$

$$a_{22} = \frac{2}{mc^2} \frac{\partial^2 V}{\partial \theta^2} = -\frac{N \sin^2 \alpha}{3\rho} (\cos \alpha - q\sqrt{9 - \sin^2 \alpha}), \quad (27)$$

$$a_{23} = \frac{2}{mc^2} \frac{\partial^2 V}{\partial \theta \partial \varphi} = 0, \quad (28)$$

$$a_{13} = \frac{2}{mc^2} \frac{\partial^2 V}{\partial \rho \partial \varphi} = 0. \quad (29)$$

Выражение для a_{11} можно переписать в виде: $a_{11} = -6 \sin^2 \theta$. Как видно, (24) принимает только отрицательные значения.
Для первой квадратичной формы имеем:

$$D_1 = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = \frac{2N}{\rho} \left[-8 \cos \alpha - \cos^3 \alpha + q(\cos^2 \alpha - 4)\sqrt{9 - \sin^2 \alpha} \right]. \quad (30)$$

Последнюю формулу можно преобразовать к виду $D_1 = -\frac{2Nq}{\rho} \sin^2 \theta \sqrt{9 - \sin^2 \alpha}$, для которого очевидно, что $D_1 < 0$ как для отрицательных, так и для положительных частиц.

Для второй квадратичной формы имеем:

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{33} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = D_1 a_{33}. \quad (31)$$

Так как $a_{33} > 0$, (31) принимает только отрицательные значения. Квадратичная форма является неопределенной. Таким образом, точки с координатами (18)-(21) не являются экстремумами функции V_{eff} .

Вычислим вторые производные для случая $\theta = \pi/2$:

$$a_{12} = 6N_{\square}^{2/3}, \quad a_{33} = 0, \quad a_{12} = 0, \quad a_{13} = 0, \quad a_{23} = 2N_{\perp} N_{\square}^{-1/3} \delta. \quad (32)$$

Квадратичная форма, составленная из найденных производных является неопределенной. Точки с координатами (18), (19) не являются экстремумами.

Заключение

Таким образом, в работе найден интеграл движения для нерелятивистской заряженной частицы в поле прецессирующего магнитного дипольного момента и записана эффективная потенциальная энергии. Показано, что каждая стационарная точка эффективной потенциальной энергии является частным решением уравнений движения такой частицы.

Подводя итог, можно сказать, что шесть найденных стационарных точек являются точками равновесия покоящейся частицы, но равновесие не является устойчивым.

Литература

1. Holmes-Siedle A.G., Adams L. Handbook of Radiotoxic Effects. Oxford University Press, England, 2002.
2. Michel F.C. Theory of Neutron Star Magnetospheres / F.C. Michel. - London: Chicago Press, 1991. - P. 287.
3. Ландау, Л.Д. Теория поля / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. - М.: Наука, 1988.
4. Мастерова М. А., Исследование уравнений движения заряженной частицы в поле прецессирующего магнитного дипольного момента. 2011. – С. 306 – 401.
5. Merkin R. M.: Introduction to the Theory of stability, Springer-Verlag NY, 1996. – 317 с.

Motion of a charged particle in a precessing magnetic dipole moment

M.A. Masterova

*Tomsk State Pedagogical University, 60 Kievskaya str., Tomsk, Russia 634061
e-mail: masterova@mail.tspu.edu.ru*

In this paper we discuss the dynamics of a charged nonrelativistic particle in electromagnetic field of varying magnetic dipole. An integral of motion is found and appropriate effective potential energy is studied. It is shown that each stationary point of the effective potential energy corresponds to particular solution of equations of motion for a charged particle. Stability of these particular solutions is studied.

Keywords: magnetic dipole, electromagnetic field, inclined rotator.

Решение радиального уравнения Шрёдингера для модифицированного потенциала Пешля-Теллера в объединенном вариационно-квазиклассическом приближении

В.В. Кудряшов, А.В. Баран

*Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси,
220072 Беларусь, Минск, пр. Независимости 68
e-mail: a.baran@dragon.bas-net.by*

Приближенные решения радиального уравнения Шрёдингера получены с помощью явного суммирования лидирующих парциальных ВКБ-рядов и варьируемой степенной подстановки. Оптимальное значение вариационного параметра найдено посредством минимизации интегральной невязки. Предложенный подход применен к модифицированному потенциалу Пешля-Теллера, который может быть использован для адекватного моделирования сферической квантовой точки.

Ключевые слова. Сферическая квантовая точка, модифицированный потенциал Пешля-Теллера, ВКБ-ряды.

Введение

При описании сферической квантовой точки используются различные удерживающие сферически-симметричные потенциалы $V(r)$. Модели с бесконечно глубокой прямоугольной потенциальной ямой [1,2] и параболическим потенциалом [3] являются на наш взгляд чрезмерно идеализированными, поскольку приводят к нулевой вероятности вылета электрона из квантовой точки при любом значении энергии. Более реалистичными представляются модели [4,5] с прямоугольной потенциальной ямой конечной глубины. Однако наряду с такими имеющими разрыв потенциальными функциями не менее адекватными могут быть и гладкие потенциальные ямы конечной глубины. В качестве одного из таких потенциалов в данной работе рассматривается хорошо известный [6] модифицированный потенциал Пешля-Теллера

$$V(r) = \frac{\hbar^2 k(k-1)}{2mR^2} \text{th}^2(r/R). \quad (1)$$

Этот потенциал быстро стремится к константе и приводит к конечному числу уровней энергии.

Радиальное уравнение Шрёдингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(r)}{dr^2} + \left(V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - E \right) \psi(r) = 0 \quad (2)$$

с потенциалом (1) не имеет точного решения для ненулевого углового момента, что делает необходимым применение одного из приближенных методов. В настоящей работе используется объединение модифицированного квазиклассического метода [7,8] и усовершенствованного вариационного подхода [9]. Возможность такого объединения возникает, если решение уравнения (2) ищется с помощью варьируемой подстановки.

Формулы перехода к преобразованному уравнению в случае произвольной подстановки хорошо известны [10]. В данной работе рассматривается только узкий класс степенных подстановок

$$q(r) = r^{1/s}, \quad s > 0, \quad \psi(r) = r^{(s-1)/2s} \Psi(q). \quad (3)$$

Преобразованное уравнение имеет вид

$$-\hbar^2 \frac{d^2 \Psi(q)}{dq^2} + Q(q) \Psi(q) = 0, \quad (4)$$

где

$$Q(q) = 2ms^2 \left(q^{2s-2} [V(q^s) - E] + \frac{\hbar^2}{2mq^2} \left[(l+1/2)^2 - \frac{1}{4s^2} \right] \right). \quad (5)$$

В работе [11] применялись частные случаи $s=2$ и $s=\infty$ (экспоненциальная подстановка) в рамках ВКБ-приближения для решения кулоновской задачи. В [8] были выбраны значения $s=1$ для $l=0$ и $s=2$ для $l \neq 0$ в рамках модифицированного квазиклассического метода в случае степенных потенциалов. В настоящей работе s рассматривается как варьируемый параметр. Оптимальное значение вариационного параметра будет найдено посредством минимизации интегральной невязки в соответствии с [9].

Одним из ранних и простых способов получения приближённых собственных значений и собственных функций уравнения Шрёдингера является ВКБ-метод (см., например, [10,11] и ссылки в них). ВКБ-ряды являются асимптотическими разложениями по степеням постоянной Планка \hbar логарифмических производных $Y(q) = d \ln \Psi(q) / dq$. ВКБ-приближение содержит конечное число лидирующих членов $Y_n(q)$ из полных разложений. Это приближение не пригодно в окрестности точек поворота, где $Q(q)=0$. Анализ хорошо известной структуры лидирующих членов $Y_n(q)$ и рекуррентных соотношений [12,13] позволил перестроить исходные асимптотические ВКБ-ряды как бесконечные суммы новых составляющих (парциальных) асимптотических рядов [7,8]. Полный ряд аппроксимируется конечным числом лидирующих парциальных рядов. Явное суммирование двух лидирующих парциальных рядов и их обобщение даёт новую приближённую логарифмическую производную

$$Y(q; t) = b_1(q) y_1(a; t) + b_2(q) y_2(a; t) \quad (6)$$

с параметром смешивания t . Здесь используются следующие обозначения:

$$a(q) = \frac{1}{\hbar^{2/3}} \frac{Q(q)}{|dQ(q)/dq|^{2/3}}, \quad b_1(q) = \frac{1}{\hbar^{2/3}} \frac{dQ(q)/dq}{|dQ(q)/dq|^{2/3}}, \quad b_2(q) = \frac{d^2 Q(q)/dq^2}{dQ(q)/dq}. \quad (7)$$

Функции

$$y_1(a; t) = \frac{d}{da} \ln (\text{Ai}(a) + t \text{Bi}(a)), \quad (8)$$

$$y_2(a; t) = \frac{1}{30} [-8a^2 (y_1(a; t))^2 - 3 - 4ay_1(a; t) + 8a^3] \quad (9)$$

выражены с помощью хорошо изученных функций Эйри $\text{Ai}(a)$ и $\text{Bi}(a)$ [14].

Не удивительно, что асимптотики предложенного приближения совпадают с ВКБ-асимптотиками вдали от точек поворота. В то же время новое приближение воспроизводит известное [13] удовлетворительное приближение вблизи точек поворота.

Две действительные точки поворота q_- и q_+ которые являются решениями уравнения $Q(q)=0$, разделяют три области.

В первой области, где $0 < q < q_-$, правильное предельное поведение волновой функции $\psi_{ex}(r) \rightarrow r^{l+1}$ около начала координат ($r \rightarrow 0$) воспроизводится в рамках нашего подхода [8], если выбирается приближенная частная логарифмическая производная $Y(q; t_0)$ с параметром смешивания

$$t_0 = \frac{-c(l, s) \text{Ai}(a_0) + a_0 (d \text{Ai}(a_0) / da_0)}{c(l, s) \text{Bi}(a_0) - a_0 (d \text{Bi}(a_0) / da_0)}, \quad (10)$$

где

$$c(l, s) = 1 - \sqrt{1 + \frac{5}{4} \left(\frac{8a_0^3 - 3}{10} + s(l + 1/2) + 1/2 \right)}, \quad a_0 = \left(\frac{s^2}{4} (l + 1/2)^2 - \frac{1}{16} \right)^{1/3}.$$

Во второй области, где $q_- < q < q_+$, следует описать осциллирующее решение исходного уравнения Шрёдингера (2). Поэтому в этом случае выбираются две приближенные частные логарифмические производные $Y(q; +i)$ и $Y(q; -i)$. В третьей области, где $q > q_+$, необходимо описать только убывающее решение исходного уравнения Шрёдингера (2). В этом случае выбираем приближенную частную логарифмическую производную $Y(q; 0)$ или $Y(q; \infty)$ в соответствии со знаком $b_1(q)$. В случае $l = 0, s = 1$ полагаем $q_- = 0$.

Поскольку в развиваемом подходе точки поворота не являются сингулярными, то не возникает трудностей с формулами связи, которые появляются в обычном ВКБ-методе. Сшивая частные решения в точках поворота, получаем приближение для радиальной волновой функции

$$\psi_{app}(r) = N_{app} r^{(s-1)/2s} \Psi_{app}(q), \quad (11)$$

где функция $\Psi_{app}(q)$ представлена следующими формулами:

$$\Psi_1(q) = \cos \varphi \exp \left(- \int_q^{q_-} Y(q'; t_0) dq' \right) \quad (12)$$

если $0 < q < q_-$,

$$\Psi_2(q) = \exp \left(\int_{q_-}^q \frac{Y(q'; +i) + Y(q'; -i)}{2} dq' \right) \cos \left(\int_{q_-}^q \varepsilon \frac{Y(q'; +i) - Y(q'; -i)}{2i} dq' - \varphi \right) \quad (13)$$

если $q_- < q < q_+$,

$$\begin{aligned} \Psi_3(q) = & \frac{1}{2} (-1)^n \exp \left(\int_{q_-}^{q_+} \frac{Y(q'; +i) + Y(q'; -i)}{2} dq' \right) \times \\ & \exp \left(\int_{q_+}^q \left[\frac{Y(q'; \infty) + Y(q'; 0)}{2} - \varepsilon \frac{Y(q'; \infty) - Y(q'; 0)}{2} \right] dq' \right), \end{aligned} \quad (14)$$

если $q > q_+$. Здесь $\varphi = \pi/3 - \arctg t_0$, $\varepsilon = \text{sgn}(b_1(q))$ и N_{app} - нормировочный постоянный множитель.

Из требования непрерывности волновой функции получаем правило квантования

$$\int_{q_-}^{q_+} \varepsilon \frac{Y(q; +i) - Y(q; -i)}{2i} dq = \pi(n + 1/3) + \varphi, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (15)$$

В случае модифицированного потенциала Пешля-Теллера удобно ввести безразмерные величины

$$x = \frac{r}{R}, \quad e = \left(\frac{2mR^2}{\hbar^2} \right) E. \quad (16)$$

Тогда уравнение Шрёдингера переписывается в виде $H\psi(x) - e\psi(x) = 0$ с гамильтонианом

$$H = -\frac{d^2}{dx^2} + V(x) + \frac{l(l+1)}{x^2}, \quad V(x) = k(k-1)\text{th}^2(x). \quad (17)$$

Заметим, что до сих пор значение s не фиксировалось. Поскольку далее s рассматривается как варьируемый параметр, то функция $\psi_{app}(r) \equiv \psi(s, x)$ может выступать в роли пробной функции в вариационном подходе.

До настоящего времени в рамках вариационного подхода остается неразрешённым вопрос о том, как найти универсальный критерий выбора оптимального значения вариационного параметра. По нашему мнению такой критерий должен быть прямо связан с исходной спектральной задачей. Перепишем уравнение Шрёдингера для нормированной волновой функции в следующем виде

$$\frac{H\psi(x)}{\langle \psi | H | \psi \rangle} - \psi(x) = 0. \quad (18)$$

В соответствии с (18) в [9] введен вектор невязки

$$|D(s)\rangle = \frac{H|\psi(s)\rangle}{\langle \psi(s) | H | \psi(s) \rangle} - |\psi(s)\rangle \quad (19)$$

для нормированной пробной функции $\psi(s, x)$ ($\langle \psi(s) | \psi(s) \rangle = 1$), которая не является точным решением уравнения (18), и определена интегральная невязка

$$d(s) = \langle D(s) | D(s) \rangle = \frac{\langle \psi(s) | H^2 | \psi(s) \rangle}{\langle \psi(s) | H | \psi(s) \rangle^2} - 1, \quad (20)$$

которая характеризует точность приближения и равна нулю для точного решения уравнения Шрёдингера.

Определим оптимальное значение s_0 вариационного параметра из условия минимальности интегральной невязки. Заметим, что ищется абсолютный минимум функции $d(s)$.

Для количественной оценки качества приближения наряду с $d(s)$ используем относительную вириальную погрешность

$$vir(s) = \frac{\langle \psi(s) | -\frac{d^2}{dx^2} + \frac{l(l+1)}{x^2} | \psi(s) \rangle}{\langle \psi(s) | \frac{1}{2} x \frac{dV(x)}{dx} | \psi(s) \rangle} - 1. \quad (21)$$

Значение vir равно нулю для точных решений.

Наконец, как результат применения предложенного метода представим приближенные значения энергии

$$e_{app}(s) = \langle \psi(s) | H | \psi(s) \rangle, \quad (22)$$

которые вычисляются в соответствии с вариационным подходом с помощью найденных нормированных приближенных волновых функций.

Табл. 1 показывает существенную зависимость характеристик d , vir и e_{app} от варьированного параметра s в частном случае $k = 7, l = 1, n = 1$.

В табл. 2 представлена оценка приближения, когда значение варьированного параметра является оптимальным ($s = s_o$), и, следовательно, интегральная невязка становится минимальной. Табл.2 демонстрирует пригодность предложенного в данной работе приближения для различных значений квантовых чисел l и n . Видно, что $s_o = 1$ для $l = 0$ и различных n , как и в [8], однако значения s_o зависят от l и n , если $l \neq 0$. Число связанных состояний, для которых $e < k(k-1)$, зависит от значения параметра k , определяющего глубину потенциальной ямы. Если $k = 7$, то имеется 7 связанных состояний, но если $k = 5$, то имеется только три таких состояния. В случае нулевого углового момента ($l = 0$) можно сравнить полученные значения e_{app} с точными значениями [6], которые для $k = 7$ равны 17, 33, 41. В этом случае наше приближение дает очень высокую точность.

Таблица 1. Зависимость d, vir, e_{app} от s для $k = 7, l = 1, n = 1$.

s	d	vir	e_{app}
1	$9,510 \cdot 10^{-4}$	$6,806 \cdot 10^{-2}$	38,5071
2	$6,524 \cdot 10^{-5}$	$1,302 \cdot 10^{-2}$	38,4770
2,800	$5,381 \cdot 10^{-5}$	$1,688 \cdot 10^{-3}$	38,4764
10	$7,782 \cdot 10^{-5}$	$-1,376 \cdot 10^{-2}$	38,4779

Таблица 2. Числовые характеристики предложенного приближения в случае $k = 7$.

l	n	s	d	vir	e_{app}
0	0	1	$2,991 \cdot 10^{-4}$	$1,789 \cdot 10^{-2}$	17,0019
	1	1	$6,695 \cdot 10^{-6}$	$9,113 \cdot 10^{-3}$	33,0002
	2	1	$1,653 \cdot 10^{-6}$	$1,188 \cdot 10^{-2}$	41,0001
1	0	1,711	$1,154 \cdot 10^{-2}$	$3,801 \cdot 10^{-2}$	26,6318
	1	2,800	$5,381 \cdot 10^{-5}$	$1,688 \cdot 10^{-3}$	38,4764
2	0	2,391	$4,258 \cdot 10^{-3}$	$3,368 \cdot 10^{-3}$	34,6836
3	0	6,998	$1,313 \cdot 10^{-3}$	$-1,159 \cdot 10^{-2}$	40,9274

Модифицированный квазиклассический метод при использовании достаточно широкого класса степенных подстановок дает удовлетворительное качественное описание радиальных волновых функций для модифицированного потенциала Пешля-Теллера, который может быть использован для адекватного моделирования сферической квантовой точки. Существенное улучшение количественных характеристик приближения достигается с помощью оптимального выбора подстановки, которая определяется условием минимальности интегральной невязки. В этой связи вполне обоснованным представляется интерес к применению других типов (не степенных) подстановок, что станет предметом дальнейших исследований.

Литература

1. Rodriguez A. H. et al. // Phys. Stat. Sol. (b). 2005. Vol. 242. P. 1820-1823.
2. Billaud B., Truong T.-T. // Computational Materials Science. 2011. Vol. 50. P. 998-1008.
3. Лозовик Ю. Е., Волков С. Ю. // ФТТ. 2003. Т. 45. С. 345-348.
4. Ткач Н. В. и др. // ФТТ. 2001. Т. 43. С. 1315-1321.
5. Sadeghi E. // Physica E. 2009. Vol. 41. P. 1319-1322.
6. Флюгге З. Задачи по квантовой механике. Т. 1. М., 1974.
7. Kudryashov V. V., Vanne Yu. V. // J. Appl. Math. 2002. Vol. 2. P. 265-275.
8. Kudryashov V. V. // Nonlinear Phenomena in Complex Systems. 2006. Vol. 9. P. 403-409.
9. Kudryashov V. V., Reshetnyak V. I. // Nonlinear Phenomena in Complex Systems. 2008. Vol. 11. P. 385.
10. Хединг Дж. Введение в метод фазовых интегралов (метод ВКБ). М., 1965.
11. Langer R. E. // Phys. Rev. 1937. Vol. 51. P. 669-676.
12. Bender C. M., Olaussen K., Wang P. S. // Phys. Rev. D. 1977. Vol. 16. P. 1740-1748.
13. Bender C. M., Orszag S. A. Advanced Mathematical Methods for Scientists and Engineers. New York, 1978.
14. Абрамовиц М., Стиган И. Справочник по специальным функциям. М., 1979.

The solution of the radial Schrödinger equation for the modified Pöschl-Teller potential in unified variationally semiclassical approximation

V.V. Kudryashov, A.V. Baran

*B.I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus,
68 Nezavisimosti Ave., Minsk, Belarus 220072
e-mail: a.baran@dragon.bas-net.by*

The approximate solution of the radial Schrödinger equation are obtained with the help of explicit summation of the leading constituent WKB series and varied power-law substitution. The optimal value of a variational parameter is found by means of minimization of integral discrepancy. The proposed approach is applied to the modified Pöschl-Teller potentials which can be used for adequate simulating a spherical quantum dot.

Keywords. Spherical quantum dot, modified Pöschl-Teller potential, WKB series.

Двухфотонное рождение лептонных пар в адронных столкновениях

А.Ю. Манько

*Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси,
220072 Беларусь, Минск, пр. Независимости 68
email: andrej.j.manko@gmail.com*

Исследован процесс двухфотонного рождения лептонных пар в упругих столкновениях адронов. Получены полные и дифференциальные сечения для реальных условий работы Tevatron и LHC.

Ключевые слова: лептон, протон, γ – квант, метод Монте – Карло, амплитуды и диаграммы Фейнмана.

Введение

В данной статье исследуются процессы[1-4]:

$$p + p(\bar{p}) \rightarrow p + e^+ e^- (\mu^+ \mu^-) + p(\bar{p}) \quad (1)$$

Эти процессы будут использоваться для калибровки светимости ускорителя LHC, поиска эффектов "новой физики" в частности, поиска суперсимметричных тяжелых лептонов. Эти процессы в упругих 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.

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)[8-10]. В сечение будут давать вклад упругий и неупругий каналы, но в этой статье изучен только упругий канал, т.е. канал реакции, когда сталкиваются фотоны, испущенные протонами (антипротонами) без их разрушения. Эти реакции можно 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, $p2(P_2)$ - протон (антипротон) в начальном состоянии, $X(P'_1)$ - протон и $Y(P'_2)$ - протон (антипротон) в конечном состоянии, $l1(k_1)$ - лептон и $l2(k_2)$ - антилептон. Диаграммы Фейнмана этих процессов представлены на Рис 1.

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:

$$A_1 = e_\mu^\lambda e_\nu^\lambda u(k_1, m) e\gamma^\mu \left(\frac{(\hat{p}_1 - \hat{k}_1) + m}{(p_1 - k_1)^2 - m^2} \right) e\gamma^\nu \bar{v}(-k_2, m) \quad (5)$$

$$A_2 = e_\mu^\lambda e_\nu^\lambda u(k_1, m) e\gamma^\mu \left(\frac{(\hat{p}_1 - \hat{k}_2) + m}{(p_1 - k_2)^2 - m^2} \right) e\gamma^\nu \bar{v}(-k_2, m) \quad (6)$$

для амплитуд 1 и 2, соответственно. Здесь [11-13] γ^μ – матрицы Дирака, e – электрический заряд, $u(p, m)$ – биспинор частицы, $\bar{v}(p, m)$ – биспинор античастицы, e_μ^λ – вектор поляризации, $\hat{p} = \hat{p}_\mu \gamma^\mu$, m – масса лептона.

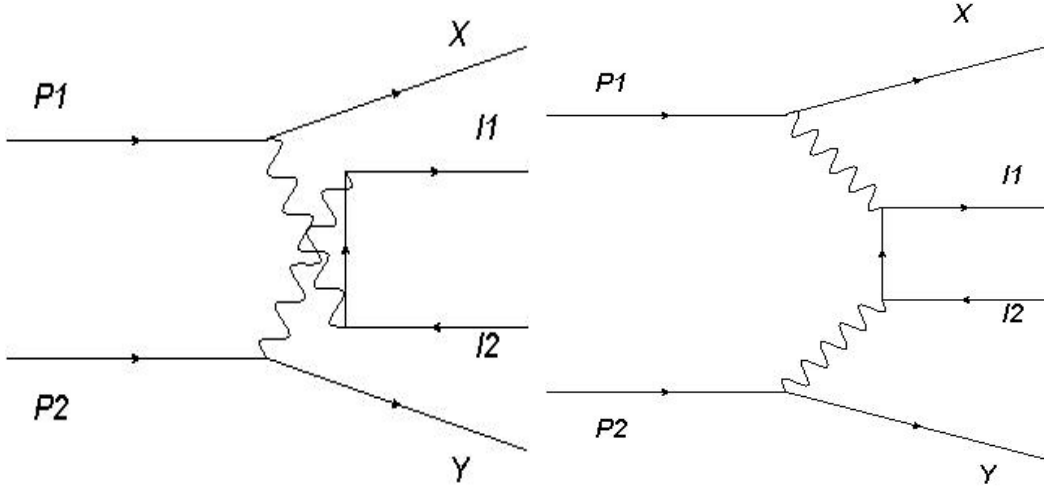


Рис. 1. Диаграммы Фейнмана исследуемого процесса в адронных столкновениях.

1.3 Матричный элемент

Матричный элемент подпроцессов (3) и (4):

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

Квадрат модуля матричного элемента определяется по известной формуле:

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

2. Полные и дифференциальные сечения

2.1 Плотности распределения γ – квантов

Для построения полных и дифференциальных сечений в данной работе использовалось приближение Вайцзеккера – Вильямса. На основе этого приближения плотность распределения γ – квантов в протоне имеет вид:

$$\gamma(x) = \frac{\alpha}{\pi x} \left(1 - \frac{1}{x} \right) \left(\varphi \left(\frac{q_{\max}^2}{q_0^2} \right) - \varphi \left(\frac{q_{\min}^2}{q_0^2} \right) \right) \quad (9)$$

где φ функция взята в следующем виде:

$$\begin{aligned} \varphi(\xi) = (1+ay) & \left(\sum_{k=1}^3 \frac{1}{k(1+\xi)^k} - \ln(1+\xi^{-1}) \right) - \frac{(1-b)y}{4\xi(1+\xi)^3} + \\ & + c \left(1 + \frac{y}{4} \right) \left(\ln \left(\frac{1+\xi-b}{1+\xi} \right) + \sum_{k=1}^3 \frac{b^k}{k(1+\xi)^k} \right) \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь $a = 7.16$, $b = -3.96$, $c = 0.028$, $q_0^2 = 0.71 \text{ GeV}^2$, $q_{\max}^2 = s$, $q_{\min}^2 = \frac{m_p^2 x^2}{1-x}$, $y = \frac{x^2}{1-x}$.

Полное сечение процесса (1) представляется в виде:

$$\sigma_2(s) = \int_{x_{\min}^1}^{x_{\max}^1} dx_1 \int_{x_{\min}^2/x_1}^{x_{\max}^2} \gamma(x_1) \gamma(x_2) \hat{\sigma}_2(x_1 x_2 s) dx_2 \quad (11)$$

где $x_{\max}^1 = x_{\max}^2 = 1$, $x_{\min}^1 = x_{\min}^2 = \frac{4m_p^2}{s}$, m_p – масса протона, s – полная энергия сталкивающихся протонов.

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 Табл. 1:

Таблица 1. Ограничения для ускорителей Tevatron и LHC.

Ускоритель	$E_{T\min} \text{ GeV}$	$ \eta_{\max} $	$\hat{s} \text{ GeV}$	$k_{T\min} \text{ GeV}$
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

Таблица 2. Полные сечения для ускорителей Tevatron и LHC.

Ускоритель	$\sqrt{s} \text{ TeV}$	$y(p\bar{p} \rightarrow p\bar{p}e^+e^-) \text{ pb}$	$y(p\bar{p} \rightarrow p\bar{p}\mu^+\mu^-) \text{ pb}$	$\sigma_{\text{exp}}(p\bar{p} \rightarrow p\bar{p}\mu^+\mu^-) \text{ pb}$
Tevatron	1.96	1.614±0.008	--	1.6 ^{+0.5} _{-0.3} ± 0.3
LHC	7.0	4.643±0.065	5.56±0.07	--
LHC	8.0	5.05±0.08	5.9±0.1	--
LHC	14.0	6.33±0.17	6.97±0.21	--

2.3 Полные сечения

Полные сечения для ускорительных комплексов Tevatron и LHC моделировались методом Монте-Карло[14,15] на Монте-Карло генераторе HERComp, написанном на

языке программирования C++. Результаты моделирования полных сечений с учетом ограничений для ускорительных комплексов Tevatron и LHC представлены в Табл. 2.

2.3 Дифференциальные сечения

Дифференциальные сечения моделировались методом Монте-Карло[14,15] на Монте-Карло генераторе HERComp. Результаты моделирования дифференциальных сечений в зависимости от инвариантной массы лептонной пары и поперечного импульса лептона для Tevatron в случае электрон – позитронной пары представлены на «Рис. 2.», в зависимости от псевдобыстроты лептона для Tevatron в случае электрон – позитронной пары представлены на «Рис. 3.», в зависимости от инвариантной массы лептонной пары и поперечного импульса лептона для LHC в случае электрон – позитронной пары представлены на «Рис. 4.», где нижняя линия соответствует энергии в 7 TeV, средняя – в 8 TeV и верхняя - в 14 TeV, в зависимости от инвариантной массы лептонной пары и поперечного импульса лептона для LHC в случае мюон – антимюонной пары представлены на «Рис. 5.», где нижняя линия соответствует энергии в 7 TeV, средняя – в 8 TeV и верхняя - в 14 TeV. Результаты моделирования дифференциальных сечений в зависимости от псевдобыстроты электрона и мюона для LHC при энергии сталкивающихся протонов 7 TeV представлены на «Рис. 6.», при энергии сталкивающихся протонов 8 TeV представлены на «Рис. 7.», при энергии сталкивающихся протонов 14 TeV представлены на «Рис. 8.».

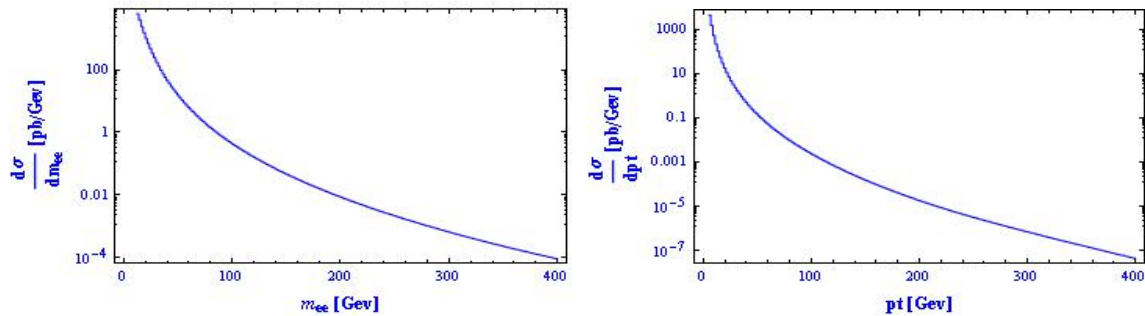


Рис. 2. Дифференциальное сечение в зависимости от инвариантной массы электрон - позитронной пары (слева) и поперечного импульса электрона (справа) для Tevatron.

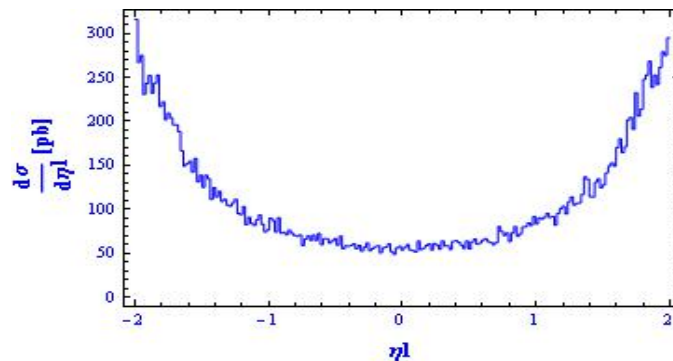


Рис. 3. Дифференциальное сечение в зависимости от псевдобыстроты электрона для Tevatron.

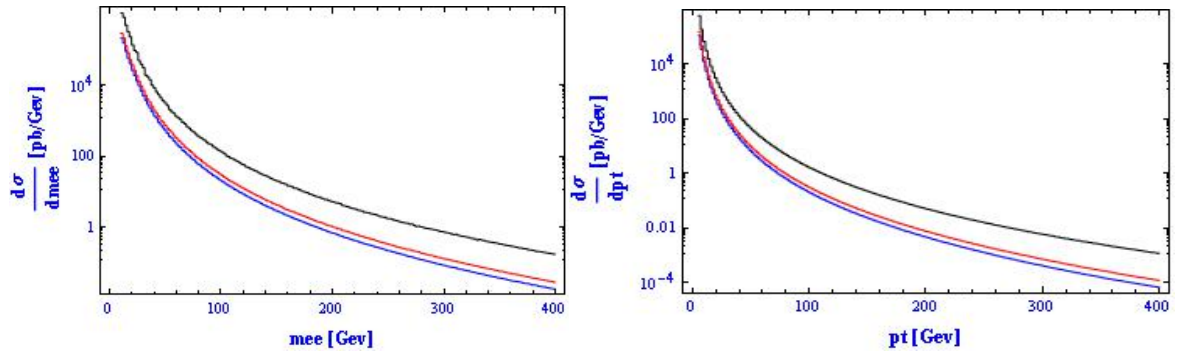


Рис. 4. Дифференциальное сечение в зависимости от инвариантной массы электрон - позитронной пары (слева) и поперечного импульса электрона (справа) для LHC.

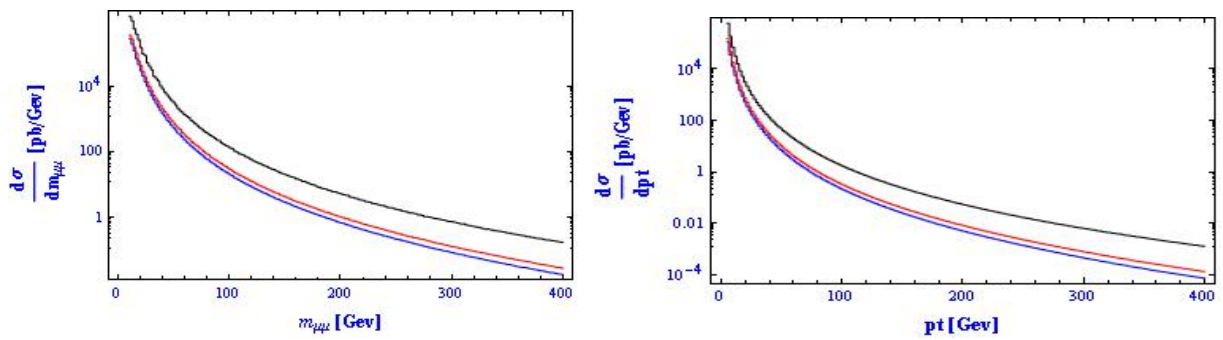


Рис. 5. Дифференциальное сечение в зависимости от инвариантной массы мюон - антимюонной пары (слева) и поперечного импульса мюона (справа) для LHC.

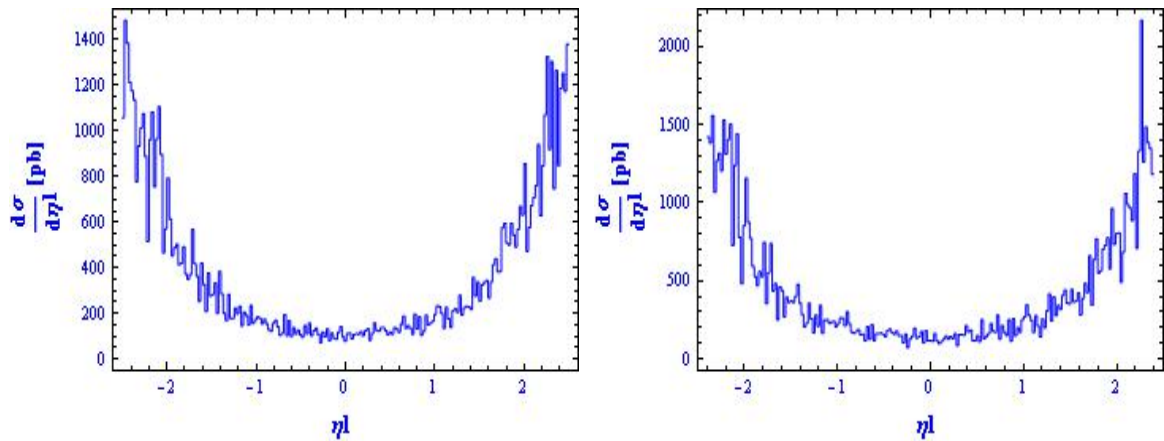


Рис. 6. Дифференциальное сечение в зависимости от псевдобыстроты электрона (слева) и мюона (справа) для LHC при энергии сталкивающихся протонов 7 TeV.

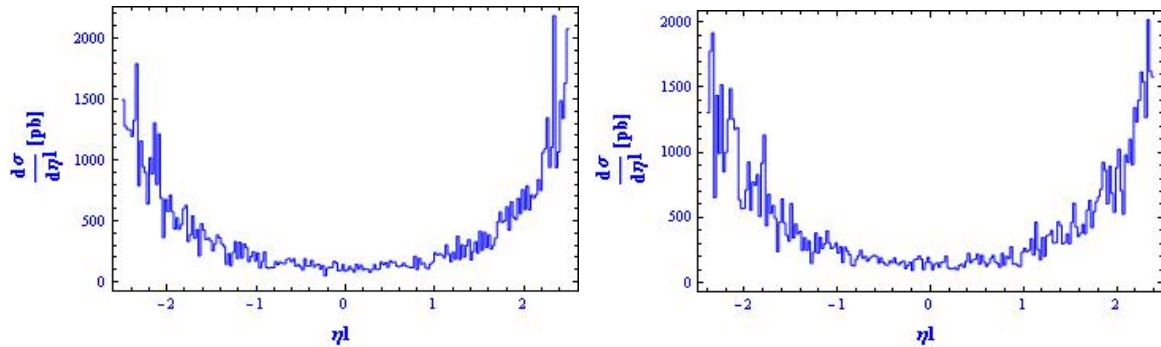


Рис. 7. Дифференциальное сечение в зависимости от псевдобыстроты электрона (слева) и мюона (справа) для LHC при энергии сталкивающихся протонов 8 TeV.

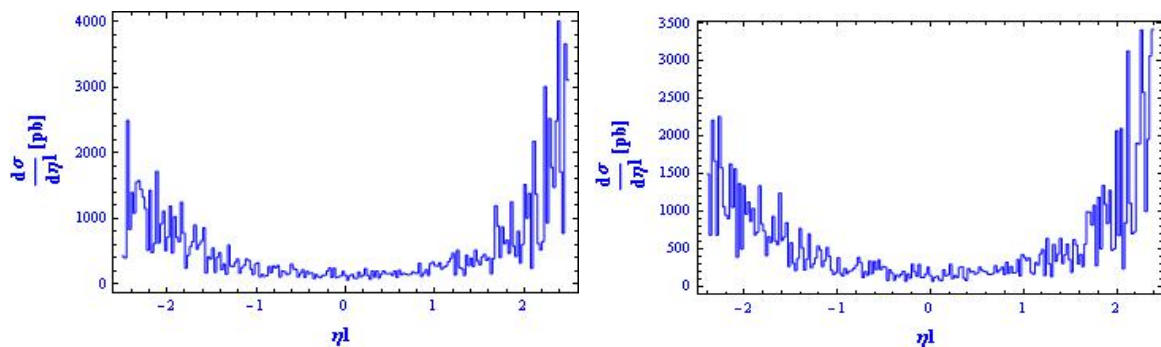


Рис. 8. Дифференциальное сечение в зависимости от псевдобыстроты электрона (слева) и мюона (справа) для LHC при энергии сталкивающихся протонов 14 TeV.

Заключение

В данной работе изучен процесс двухфотонного рождения лептонных пар в адронных столкновениях на ускорителях Tevatron и LHC в упругом случае в приближении Вайцзеккера – Вильямса (приближение эквивалентных фотонов). Найдены полные и дифференциальные сечения исследуемого процесса для ускорителей Tevatron и LHC для детектора ATLAS. Обнаружено, что полные сечения мюон – антимюонной пары больше, чем полные сечения для электрон – позитронной пары. 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 $p\bar{p} \rightarrow e^+e^- p\bar{p}$ Collisions at $\sqrt{S}=1.96TeV$ 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 $\sqrt{S}=7.0TeV$ Hep-ex:1111.5536v1
8. Weizsdcker, C.F. Radiation emitted in collisions of very fast electrons/C.F. Weizsdcker//Z.Phys.-1934.-Vol.88.-P.612-625
9. 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
10. 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
11. Биленький, С.М. Введение в диаграммы Фейнмана и физику электрослабого взаимодействия /С.М. Биленький. - М.:Энергоатомиздат, 1990.-327
12. Хелзен Ф. Кварки и лептоны: Введение в физику частиц/Ф. Хелзен, А. Мартин - М.:Мир, 1987.-456
13. Боголюбов Н.Н. Введение в теорию квантованных полей./Н.Н. Боголюбов, Д.В. Ширков - М.: Наука, 1973.-416
14. Буклинг К., Кинематика элементарных частиц./Е. Буклинг, К. Каянти - М.: Мир.- 1975.-343
15. Introduction to Monte Carlo methods/Stefan Weinzierl//Hep-ph:0006229v1

Twophoton production lepton pair in hadron collisions

A.Yu. Manko

*B.I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus,
68 Nezavisimosti Ave., Minsk, Belarus 220072
e-mail: andrej.j.manko@gmail.com*

The process of two-photon production of lepton pairs was studied in elastic collisions of hadrons. The total and differential cross sections were obtained for the actual conditions of the Tevatron and the LHC.

Keywords: lepton, proton, γ – quant, method Monte – Carlo, diagram and amplitude Feynman.

СЕКЦИЯ:

**ОПТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ, МАТЕРИАЛЫ
И ТЕХНОЛОГИИ**

Стеклокерамики на основе эрбия, неодима и хрома для датчиков температуры на основе отношения интенсивностей люминесценции

М.А. Ходасевич, Г.В. Сеницын, Ю.А. Варакса

*Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси,
220072 Беларусь, Минск, пр. Независимости 68
e-mail: y.varaxa@ifanbel.bas-net.by*

Рассмотрены перспективные оптические материалы – стеклокерамики, активированные ионами эрбия, неодима и хрома, в качестве активной среды для люминесцентных датчиков температуры на основе отношения интенсивностей люминесценции. Определены положения спектральных полос фотоприемников, позволяющие достичь максимальной чувствительности датчиков на основе указанных стеклокерамик. С помощью экспериментально измеренных спектров люминесценции и теоретически рассчитанных шумов системы регистрации и шумов люминесценции определена предельная точность измерения температуры перспективными датчиками.

Ключевые слова: флуоресцентные датчики температуры, отношение интенсивностей люминесценции, стеклокерамики.

Введение

Оптические датчики температуры привлекают внимание исследователей в связи с рядом преимуществ, среди которых можно отметить устойчивость к разного рода помехам, возможность работы в неблагоприятных условиях, легкость организации дистанционных измерений в волоконно-оптической конфигурации. Среди них выделяются флуоресцентные датчики температуры, использующие температурную зависимость мощностей флуоресценции с двух близких уровней энергии (англ. FIR sensors) [1]. Зонд датчика представляет собой небольшой объем флуоресцирующего материала, возбуждаемого с помощью оптической накачки. Сигнал флуоресценции посредством оптоволокну подается на систему регистрации, включающую два фотоприемника, перед каждым из которых имеется узкополосный оптический фильтр. Сигналы с фотоприемников усиливаются, и их отношение определяет измеряемую температуру [2]. Одним из основных параметров флуоресцентных датчиков является чувствительность S :

$$S = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT}. \quad (1)$$

Здесь R – отношение мощностей флуоресценции, T – температура. Максимизация чувствительности является одной из важнейших задач, решаемых при разработке флуоресцентных датчиков и поиске новых активаторов и материалов-матриц для них.

В качестве активатора могут использоваться, в первую очередь, редкоземельные элементы, такие как эрбий, иттербий, европий, неодим. Кроме того, предложены также иные активаторы с высоким квантовым выходом флуоресценции, например, хром в стеклянной или кристаллической матрице.

В настоящее время активно исследуются новые оптические материалы – наностеклокерамики, представляющие собой композит из стекла и включенных в его объем наноразмерных флуоресцирующих кристаллов. Эти материалы привлекательны в том числе для улучшения параметров оптоволоконных флуоресцентных датчиков. Наностеклокерамики могут сочетать положительные качества стекол и кристаллов, и иметь улучшенные по сравнению со стеклами термические и механические свойства, при этом, в отличие от кристаллов, позволяя вытяжку в волокно.

В связи с этим нами была поставлена задача рассмотреть три вида стеклокерамик, использующих в качестве активаторов ионы эрбия, неодима и хрома, с тем, чтобы выяснить их пригодность для измерения температуры.

1. Материалы и методики

Рассматриваемые материалы включают свинцово-фторидную стеклокерамику, активированную ионами эрбия (состав исходного стекла $30\text{SiO}_2\text{-}18\text{PbF}_2\text{-}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{ZnF}_2\text{-}29\text{CdF}_2\text{-}3\text{YF}_3$), свинцово-фторидную стеклокерамику, активированную ионами неодима (состав исходного стекла $0.3\text{SiO}_2\text{-}0.15\text{AlO}_{3/2}\text{-}0.29\text{CdF}_2\text{-}0.18\text{PbF}_2\text{-}0.05\text{ZnF}_2\text{-}0.03(\text{Nd,Y})\text{F}_3$) и алюмокалиевоборатную стеклокерамику, активированную ионами хрома (состав исходного стекла $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$). Для указанных образцов имелись экспериментальные спектры флуоресценции – для первого образца (с ионами эрбия в качестве активатора) рассматривалась апконверсионная люминесценция с длиной волны около 550 нм, для второго образца (с ионами хрома в качестве активатора) – широкополосная флуоресценция в области 650 - 850 нм, для третьего образца (с ионами неодима в качестве активатора) – полосы флуоресценции с длиной волны 900 нм и 1060 нм.

Следуя [3], мы выбирали ширину полосы пропускания каждого из фильтров равной 10 нм. Варьируя положение каждой из полос пропускания фильтров в пределах ширины полосы люминесценции, мы можем менять отношение интенсивностей флуоресценции. По градуировочной кривой зависимости отношения интенсивностей флуоресценции от температуры, если такая кривая носит монотонный характер, можно установить температуру образца. Шумы системы регистрации и оптические шумы, обусловленные стохастическим характером люминесценции, приводят к неконтролируемому изменению отношения интенсивностей и отклонению этого отношения от градуировочной кривой, тем самым снижая возможную точность измерения температуры.

Таким образом, варьируя положения полос пропускания фильтров для каждого из трех рассмотренных образцов, мы провели поиск градуировочных кривых, пригодных для измерения температуры, и рассчитали с помощью формулы (1) чувствительность измерения температуры. Была определена также предельная точность измерения температуры. При этом для оценки минимального уровня шумов мы использовали методику и значения параметров системы регистрации, приведенные в [3]. Интегральную мощность флуоресценции каждого из рассматриваемых материалов мы полагали равной 1 мВт.

2. Результаты

На рисунке 1 представлены найденные зависимости отношения мощностей флуоресценции от температуры для трех рассмотренных материалов. Критерием выбора служила минимальная погрешность измерения температуры, рассчитываемая по отклонению отношения интенсивностей флуоресценции вследствие шумов от аппроксимирующей прямой. При этом сами полученные градуировочные кривые близки к прямой линии. Для стеклокерамики, активированной ионами эрбия, найденные положения полос пропускания фильтров составили 522.2–532.2 нм и 535–545 нм, ионами неодима - 947-957 нм и 1087–1097 нм, ионами хрома - 689–699 нм и 842.5–852.5 нм.

При сравнении материалов по чувствительности лучшей оказалась стеклокерамика, активированная ионами эрбия (не менее $5,1 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), ей уступают стеклокерамики, активированные хромом (не менее $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) или неодимом (не менее $9,4 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$).

При сравнении рассматриваемых стеклокерамик по минимальной достижимой ошибке измерения температуры были получены следующие значения: для неодима она не превышает 1°C, для хрома и эрбия – около 0,6°C (положения полос пропускания фильтров, соответственно: 892-902 нм и 1077-1087 нм, 689.5–699.5 нм и 700-710 нм, 525–535 нм и 542–552 нм).

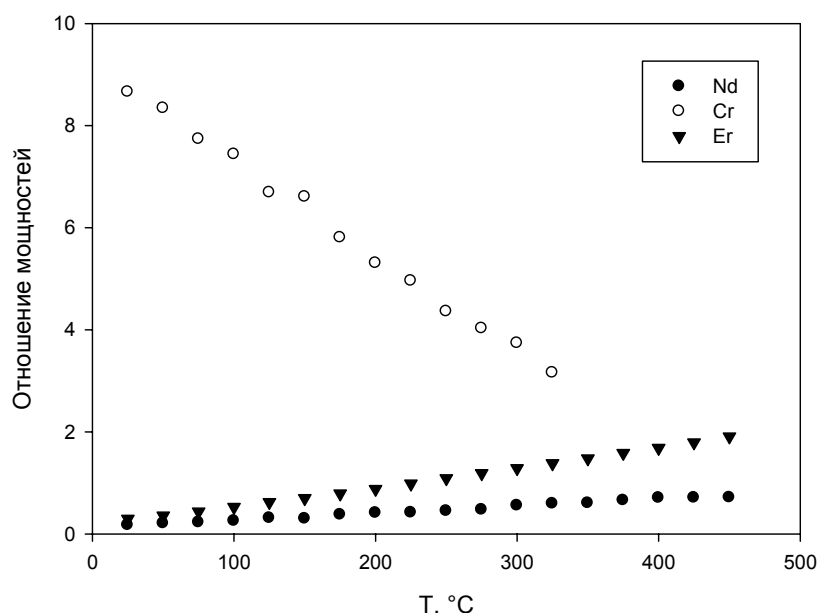


Рис. 1. Зависимость отношения мощностей флуоресценции наностеклокерамик, активированных ионами неодима, эрбия и хрома, от температуры

Закключение

Можно сделать вывод, что рассмотренные наностеклокерамики пригодны для применения в качестве активных сред датчиков измерения температуры. Показано, что при равных мощностях полос люминесценции максимальную чувствительность измерения температуры обеспечивает стеклокерамика, активированная ионами эрбия, ей несколько уступает стеклокерамика на основе хрома и значительно уступает стеклокерамика на основе неодима. Минимальные погрешности измерения температуры составляют около 0.6 - 1°C. Таким образом, целесообразны дальнейшие исследования стеклокерамик с указанными активаторами с целью поиска состава керамики, концентрации активатора, режимов вторичной термообработки, позволяющих расширить температурный диапазон, увеличить чувствительность и улучшить точность измерения температуры.

Литература

1. Rai, V. K. / Temperature sensors and optical sensors // Applied Physics B. – 2007. – V. 88. – P. 297 - 303.
2. Grattan, K.T.V., Zhang, Z.Y. / Fiber Optic Fluorescence Thermometry // in: J.R.Lakowicz (ed). Topics in Fluorescence Spectroscopy, Vol. 4: Probe design and chemical sensing. Plenum, New York, p.335 – 376.
3. Paez, G., Strojnik, M. / Erbium-Doped Optical Fiber Fluorescence Temperature Sensor with Enhanced Sensitivity, a High Signal-to-Noise Ratio, and a Power Ratio in

the 520–530- and 550–560-nm Bands // Applied Optics. – 2003. – V. 42. –P. 3251 – 3258.

Glass-ceramics on the basis of erbium, neodymium and chromium for fluorescence intensity ratio temperature sensors

M. Khodasevich, G. Sinitsyn, Y. Varaksa

*B.I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus,
68 Nezavisimosti Ave., Minsk, Belarus 220072
e-mail: y.varaxa@ifanbel.bas-net.by*

Prospective nano-glass-ceramics doped with erbium, neodymium or chromium ions are considered as active media for fluorescence intensity ratio (FIR) temperature sensors. Spectral bands of photodetectors are determined which allow to achieve maximum sensitivity of sensors on the basis of the nano-glass-ceramics. Ultimate temperature measurement error was found using experimental spectra and theoretically calculated noises of electronic registration system and fluorescence noises.

A comparison is performed of prospective sensors on the basis of the materials considered by sensitivity and temperature measurement error.

Keywords: fluorescence temperature sensors, fluorescence intensity ratio, glass-ceramics.

Спектральные приборы с многоканальными фотоприемными устройствами, разработанные на кафедре физической оптики БГУ

Я.И. Дидковский, М.Н. Коваленко, А.А. Минько, М.Р. Последович

*Белорусский государственный университет,
220030, Республика Беларусь, Минск, пр. Независимости, 4
e-mail: yaroslav-didkovskij@yandex.ru*

Описан опыт применения многоканальных фотоприемных устройств при разработке и изготовлении спектральной аппаратуры (спектрометр комбинационного рассеяния света с микроскопом, универсальный широкодиапазонный быстродействующий спектрофотометр, многоканальный спектрометр «СИМАС» с индукционно-связанной микроволновой плазмой). Разработанные приборы расширяют круг задач исследовательского и прикладного характера, решаемых методами спектроскопии комбинационного рассеяния, люминесцентной, абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии.

Ключевые слова: многоканальное фотоприемное устройство, ПЗС, спектрометр комбинационного рассеяния, спектрофотометр, многоканальный спектрометр ICP.

Введение

В последние десятилетия в приборах для спектрального анализа массово применяются системы регистрации спектра с многоканальными фотоприемными устройствами (МФПУ), построенными на основе приборов с зарядовой связью (ПЗС) или диодных фотоприемников, которые изготавливаются в виде линеек или матриц. Эти приемники позволяют сочетать преимущества фотографических методов регистрации (одновременная регистрация изображения оптического спектра во всем рабочем диапазоне длин волн прибора) с достаточно высокой чувствительностью регистрации, приближающейся к чувствительности фотоэлектронных умножителей (ФЭУ), и широким диапазоном спектральной чувствительности (160 – 2600 нм), зависящем от типа приемника. Относительно невысокая стоимость МФПУ в сочетании с достаточно большим разнообразием предлагающихся на сегодняшний день приемников, позволяют разработать детекторы на их основе для широкого класса спектральных приборов.

В последние годы на кафедре физической оптики большое внимание уделяется разработке и созданию уникальных спектральных приборов для научных исследований и постановки учебных практикумов, в т.ч. и для выполнения студентами курсовых и дипломных работ, а также для подготовки кандидатских и докторских диссертаций. Нами разработаны и изготовлены спектрометр комбинационного рассеяния света с микроскопом [1], универсальный широкодиапазонный быстродействующий спектрофотометр [2], ведутся работы над созданием многоканального спектрометра «СИМАС» с индукционно-связанной микроволновой плазмой для экспресс-анализа элементного состава природных сред. Указанные приборы позволяют охватить широкий круг задач исследовательского и прикладного характера, решаемых методами спектроскопии комбинационного рассеяния, люминесцентной, абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии. Общим для приборов является использование в системе регистрации спектра МФПУ. Более подробное описание каждого прибора представлено ниже.

1. Спектрометр комбинационного рассеяния с микроскопом

Конструктивно спектрометр комбинационного рассеяния изготовлен в виде взаимосвязанных узлов, управляемых персональным компьютером. Блок-схема прибора приведена на рис. 1.

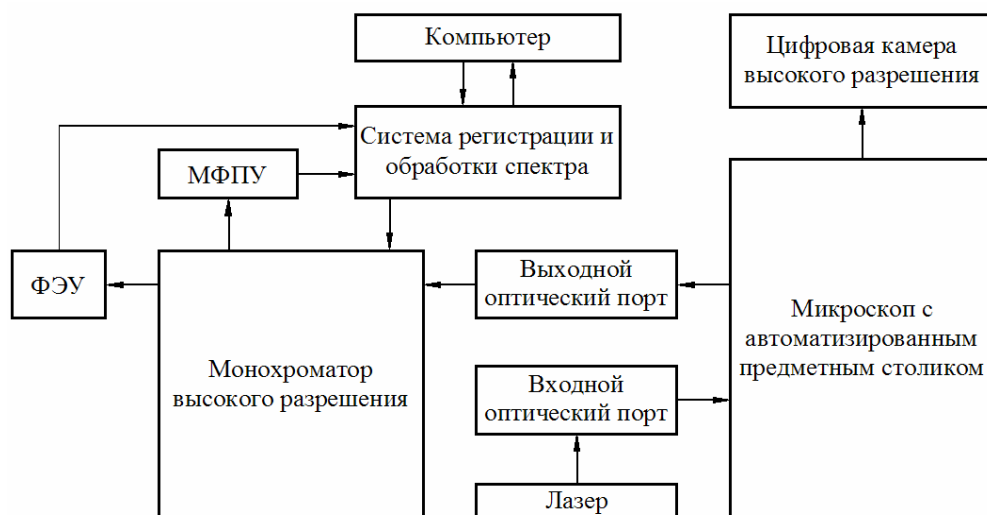


Рис. 1. Блок-схема спектрометра комбинационного рассеяния.

Спектрометр комбинационного рассеяния (КР) со сканированием лазерного пучка по поверхности образца выполнен на базе двойного монохроматора JOBIN YVON U1000, обладающего рекордно низким уровнем рассеянного света, и оптического микроскопа NIKON LV150. В качестве источника возбуждения используется одномодовый одночастотный лазер LCS-DTL-317 на 532 нм с регулируемой выходной мощностью (0,5 – 50 мВт). Излучение лазера с помощью оптической системы согласования фокусируется объективом микроскопа на поверхности образца в виде круглого пятна с минимальным диаметром 0,7 мкм. Исследуемый образец размещается на предметном столике микроскопа, который шаговыми двигателями может перемещаться в плоскости, перпендикулярной оптической оси, в пределах 50x50 мм с дискретным шагом 1 мкм, и вдоль оптической оси в пределах 8 мм с дискретным шагом 0,5 мкм. Траектория перемещения столика микроскопа и координаты точек сканирования лазерного пучка по образцу задаются компьютером. Рассеянный свет от образца в точке с заданными координатами проходит в обратном направлении через оптическую систему микроскопа и направляется на входную щель монохроматора или цифровую камеру высокого разрешения.

В приборе применена комбинированная система регистрации спектров. Регистрация осуществляется ФЭУ в режиме счета фотонов или полупроводниковым многоэлементным матричным ПЗС фотоприемником в режиме интегрирования заряда. К недостаткам использования ФЭУ можно отнести то, что данные о полном изображении спектра могут быть получены только путем его последовательного сканирования. Практика использования прибора показала, что регистрацию на ФЭУ предпочтительно использовать для получения обзорных спектров со временем измерения в каждой точке не более 1 с. Увеличение времени измерения выше указанного не позволяет качественно улучшить вид «слабых», интенсивность которых сопоставима с уровнем шумов, спектров, но значительно увеличивает время регистрации всего спектра. Для регистрации низкоинтенсивных спектров КР предпочтительно использовать МФПУ в режиме суммирования заряда с вычитанием шумов. Время интегрирования может составлять от 1 мс до 1 ч. Используемый фотоприемник HAMAMATSU S7031–1008S структуры back-thinned FFT (ПЗС с обратной засветкой и полным покадровым переносом заряда) дает возможность

реализовать чувствительность системы на уровне одноквантовых методов регистрации в широком диапазоне спектральной чувствительности (190 – 850 нм), что позволяет проводить измерение слабых световых потоков с высоким пространственным разрешением и регистрировать одновременно отдельные участки спектра.

2. Широкодиапазонный быстродействующий спектрофотометр

Спектрофотометр универсальный широкодиапазонный быстродействующий решает задачи, связанные с регистрацией и обработкой спектров электронного поглощения и отражения. Расширенный спектральный диапазон и высокая скорость регистрации спектров позволяет использовать прибор в режиме непрерывного сканирования при контроле качества изделий в оптическом производстве, а также при исследовании динамики фазовых и химических превращений в биохимии и медицине.

В конструкцию спектрофотометра заложен модульный принцип компоновки составных узлов и элементов, что позволяет с минимальными затратами менять конфигурацию прибора под требования конкретного заказчика. Блок-схема спектрофотометра приведена на рис. 2.

В спектрофотометре используется комбинированный источник излучения с дейтериевой и галогенной лампами, обеспечивающий возможность регистрации спектров в диапазоне от 200 до 2600 нм. Использование дейтериевой лампы т.н. “сквозного” типа позволило отказаться от необходимости переключения ламп при переходе из ультрафиолетовой в видимую спектральную область.

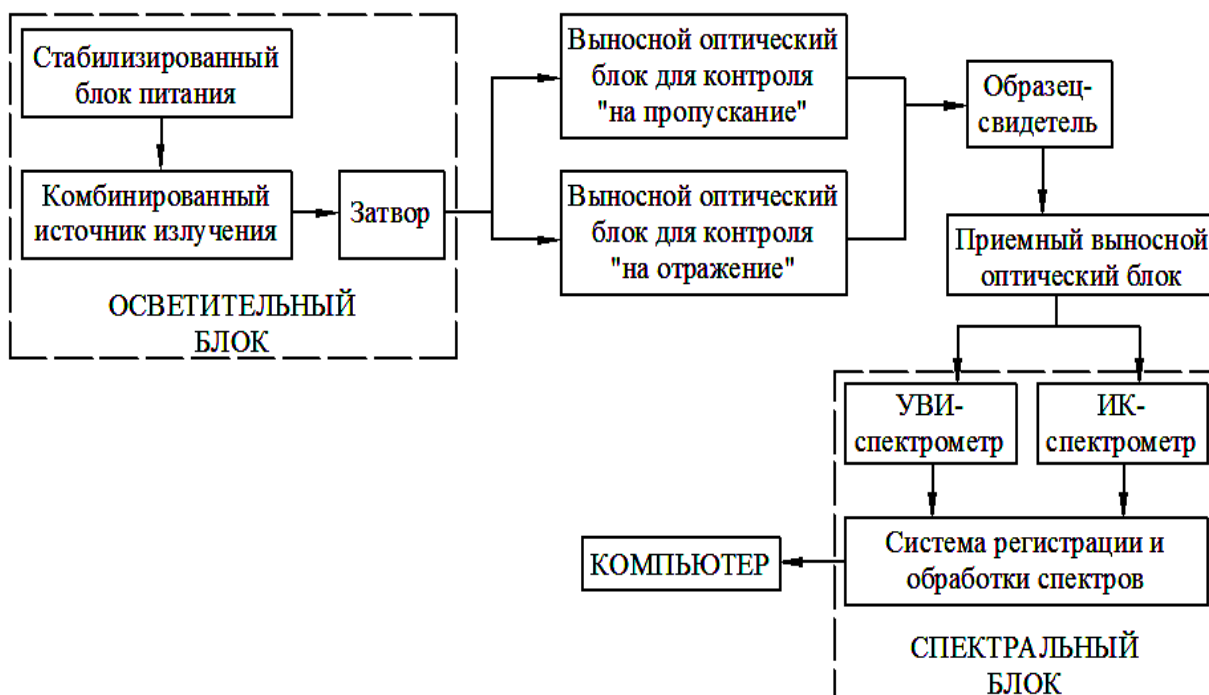


Рис. 2. Блок-схема спектрофотометра.

В спектральной части прибора применены хорошо зарекомендовавшие себя светосильные дифракционные монохроматоры производства ЗАО «СоларЛС» с разработанной в БГУ системой регистрации на основе малошумящих быстродействующих фотодиодных линеек HAMAMATSU. Малое время накопления (до 1 мс) в сочетании с высокой светосилой прибора позволяет реализовать за короткий промежуток времени (до 1 с) режим усреднения по сумме спектров и снизить

погрешность измерений до 0,1%. Программное обеспечение прибора позволяет вести одновременное измерение и сравнение кинетик (изменение интенсивности сигнала во времени на определенной длине волны) для большого числа измерительных каналов (до 1536). Данный факт позволяет, например, успешно использовать прибор для контроля процесса производства многослойных тонкопленочных оптических покрытий на вакуумных установках напыления в том числе, и в автоматическом режиме.

3. Многоканальный спектрометр с индукционно-связанной плазмой

В настоящее время разработана и отлажена система регистрации спектров для многоканального спектрометра «СИМАС». Она построена на высокочувствительных быстродействующих ПЗС линейках TOSHIBA TCD1304, объединенных в единую цепочку (до 12 штук) с общей системой управления измерением и обработкой спектров. Число измерительных каналов такой системы составляет 43776, что позволит регистрировать одновременно весь необходимый спектральный диапазон (170 – 560 нм) и удовлетворить предъявляемые к подобному классу приборов требования по спектральному разрешению (до 0,015 нм).

Заключение

Системы регистрации на основе МФПУ пользуются заслуженной популярностью у разработчиков спектральной аппаратуры с “классическим” пространственным способом разложения излучения в спектр благодаря высокой производительности, и, как следствие, улучшенному соотношению сигнал/шум, простой и компактной конструкции, низкому энергопотреблению.

Литература

1. Дидковский Я.И., Коваленко М.Н., Минько А.А., Последович М.Р. Спектрометр комбинационного рассеяния с микроскопом // Каталог «Научные приборы». Минск, Государственное предприятие «Информационно-вычислительный центр Белстата», 2011, С. 53–55.
2. Дидковский Я.И., Коваленко М.Н., Минько А.А., Последович М.Р. Спектрофотометр универсальный широкодиапазонный быстродействующий // Каталог «Научные приборы». Минск, Государственное предприятие «Информационно-вычислительный центр Белстата», 2011, С. 41–44.

Spectral devices with optical multichannel analyzers, developed at the Department of Physical Optics of the Belarusian State University

Ya.I. Didkovskij, M.N. Kovalenko, A.A. Min'ko, M.R. Posledovich

Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., Minsk, Belarus 220030

e-mail: yaroslav-didkovskij@yandex.ru

The article describes the experience of optical multichannel analyzers application when designing and manufacturing the spectral devices (Raman spectrometer with a microscope, multipurpose wide-range high-speed spectrophotometer, multichannel ICP atomic emission spectrometer). These devices extend the range of applied and research problems, solved by methods of Raman spectroscopy, luminescent, absorption and atomic emission spectroscopy.

Keywords: optical multichannel analyzer, CCD, Raman spectrometer, spectrophotometer, multichannel ICP spectrometer.

Определение уровня задымленности при сгорании различных материалов

В.А. Горобец ^a, Н.С. Лешенюк ^b, В.О. Петухов^a, А.В. Суриков ^b, Д.В. Шабров ^a

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

^b *Институт переподготовки и повышения квалификации МЧС Республики Беларусь,
222131, Минская область, Борисовский район, пос. Светлая Роща, Беларусь
e-mail: d.shabrov@ifanbel.bas-net.by*

Для визуализации объектов в задымленной среде одним из определяющих факторов становится возможность прогнозирования ослабления оптического излучения при прохождении через данную среду. Уменьшение интенсивности оптического излучения в воздушной среде, содержащей дым, можно описать законом Бугера–Ламберта. В данной работе развита методика экспериментального определения уровня задымленности при пламенном горении. Это позволило спрогнозировать степень затухания оптического излучения, проходящего через дым, в зависимости от вида горящего материала и его количества.

Ключевые слова. лазерное излучение, задымление, закон Бугера, рассеяние.

Введение

Разработка оптических систем улучшения видимости и определении их технических параметров, предназначенных для визуализации объектов в задымленной среде при проведении поисковых аварийно-спасательных работ, например, при расчете мощности лазерной подсветки и чувствительности приемного тракта в активно-импульсных системах видения, необходимо знание удельного выхода дыма (уровня задымляемости) (УВД). При пламенном горении материалов УВД равен отношению массы дыма, образованного при горении материала, к массе сгоревшего материала.

Целью работы является определение УВД для различных материалов, что позволит спрогнозировать степень затухания оптического излучения, проходящего через дым, в зависимости от вида горящего материала и его количества, а также значения объема задымленного помещения.

1. Краткая характеристика рассеивающей среды

Дым, представляет собой аэрозоль, состоящий из мелкодисперсных частиц, образующихся жидкими, газообразными и твердыми продуктами в результате неполного сгорания материала [1].

Дым образуется как при термоокислительной деструкции вещества (тлении), так и при его пламенном горении. При тлении дым аналогичен продукту, который получается при нагревании любого углеродсодержащего материала до температур, при которых происходит химическое разложение и эволюция летучих продуктов горения. При этом фракции с большей молекулярной массой конденсируются по мере их перемешивания с холодным воздухом, что приводит к образованию тумана, состоящего из мельчайших капель смолы и высококипящих жидкостей. При пламенном сгорании твердых материалов дым почти целиком состоит из твердых частиц, при этом следует отметить, что дым, состоящий из твердых частиц, может образоваться и при горении жидких и газообразных веществ [2].

Дым представляет собой сложную полидисперсную систему, состав которой зависит от условий образования и вида горящего материала. Основными характеристиками дыма является концентрация частиц и их размер, некоторые значения которых приведены, например, в работах [3, 4].

2. Методология определения удельного выхода дыма

Прохождение оптического излучения через воздушную среду, содержащую дым, можно описать законом Бугера–Ламберта [5].

$$I = I_0 e^{-kl}, \quad (1)$$

где I — интенсивность передаваемого света; I_0 — интенсивность падающего света; l — длина пути прохождения света через дым, м; k — линейный коэффициент поглощения (или коэффициент ослабления), м^{-1} .

В связи с этим в последнее время для измерения концентрации дыма и дымообразующей способности различных материалов в основном применяются оптические методы [6, 7].

В Республике Беларусь коэффициент дымообразования твердых веществ и материалов экспериментально определяют согласно методикам, изложенным в [8, 9]. Все перечисленные методы основаны на определении плотности дыма, образованного в результате термоокислительной деструкции образца (тлении) или при его пламенном горении, путем измерения поглощения света. Однако все они имеют свои особенности:

- различные размеры измерительных камер;
- различное размещение исследуемых образцов в камерах сгорания (вертикально, горизонтально, под углом 45°);
- различные габаритные размеры образцов (соотношение длины и ширины – от 40×40 мм до $1 \times 1,5$ м, толщина – от 10 мм до 200 мм);
- различные фотометрические системы (с применением лазерного излучателя или состоящие из лампы накаливания и приемника со спектральной чувствительностью, близкой к спектральной чувствительности человеческого глаза);
- различные значения плотности теплового потока, падающего на образцы.

Одной из основных проблем при определении технических параметров оптических приборов, предназначенных для улучшения видимости в задымленной среде, является отсутствие систематизированной информации в литературных и Интернет источниках о поглощении оптического излучения дымами, образованными при горении различных материалов.

К сожалению, методики, которые сегодня используются в Республике Беларусь, не позволяют реально оценить дымообразующую способность различных материалов, а носят лишь сравнительный классификационный характер, т.е. действующие нормативные документы определяют значения коэффициентов дымообразования, и в зависимости от измеренного значения этого коэффициента материалы относят к соответствующей группе по дымообразующей способности [10].

В то же время, по нашему мнению, метод, определенный в [8] при определенном усовершенствовании может быть применен для определения уровня задымляемости различных материалов – отношения массы образовавшегося дыма к массе сгоревшего топлива. Данный показатель может быть определен, принимая во внимание результаты исследований, описанных в работе [11].

Линейный коэффициент поглощения определяется из выражения:

$$k = \sigma_s \cdot C_m, \quad (2)$$

где σ_s – удельный массовый показатель экстинкции, $\text{м}^2/\text{г}$; C_m – массовая концентрация дыма, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Авторами работы [11] установлено, что σ_s имеет среднее значение $8,7 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$ на длине волны $632,8 \text{ нм}$ с неопределенностью $\pm 1,17 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$ и доверительной вероятностью 95% и является практически универсальной константой. Вывод сделан на основе

исследований, проведенных семью различными исследовательскими коллективами в пяти лабораториях США, как мало, так и крупномасштабных пожаров с разнообразными материалами в качестве топлива, с учетом того, что дым всех пламенных пожаров в основном состоит из углерода в форме частиц почти сферической формы. Размер такой «сферы» гораздо меньше длины волны света. Исследования в работе проводились для трех длин волн, 450, 630 и 1000 нм. Показано, что в таких условиях коэффициент поглощения света пропорционален массе и не зависит от размера частиц. Таким образом, он дает основной вклад в коэффициент ослабления. Вклад коэффициента рассеяния значительно меньше, а именно оно зависит от размера частиц. Приведенные результаты показывают, что показания измерителя коэффициента ослабления могут давать значения массовой концентрации дыма. Массовая концентрация дыма определяется из выражения:

$$C_m = \frac{m_o}{V}, \quad (3)$$

где m_o – масса дыма, V – объем, заполненный дымом.

Из приведенных выше соотношений следует, что, измеряя интенсивность проходящего излучения через задымленную среду, можно определить массовую концентрацию дыма из выражения:

$$C_m = \frac{1}{L \cdot \sigma_s} \cdot \ln \frac{I_0}{I}. \quad (4)$$

Опираясь на значения массовой концентрации и измеряя массу m_m сгоревшего материала, можно сделать оценку уровня задымляемости Y по формуле:

$$Y = \frac{m_o}{m_m} = \frac{V}{L \cdot \sigma_s \cdot m_m} \cdot \ln \frac{I_0}{I}. \quad (5)$$

Таким образом, уровень задымляемости Y может быть определен путем измерения оптической плотности задымленной среды. Количественная оценка может быть произведена на стандартной установке [8], при условии проведения контроля массы сгоревшего образца.

3. Результаты измерений

Исследования проводились на базе Государственного учреждения образования «Командно-инженерный институт» Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь на испытательной установке «Дым». Установка содержит камеру сгорания, в которой установлены электронагревательная панель размерами, смонтированная на верхней стенке камеры под углом 45° к горизонтальной плоскости, и держатель образца, предназначенный для размещения исследуемого материала или вещества; запальной газовой горелки, установленной над держателем образца; камеру сгорания, соединенную с камерой измерений размерами (800x800x800) мм двумя отверстиями сечением; фотометрическую систему, состоящую из источника излучения и приемника излучения, сигнал с которого подается на систему регистрации. Источник света размещен на верхней стенке камеры измерений, приемник света – в днище камеры. В качестве источника излучения используется полупроводниковый лазер ($\lambda=632,8$ нм) мощностью <5 мВт, с блоком питания. В качестве приемника применен фотодиод ФД-7К. Изменения сигнала с приемника регистрируются вольтметром универсальным В7-46/1. Контроль массы образцов производился на весах РА2102. Выбор материалов для исследований был произведен на основании работы [12].

Таблица 1. Результаты измерений уровня задымляемости ДСП

№ образца для испытаний	Масса сгоревшего образца, г	Значение сигнала, мА		Массовая концентрация дыма, г/м ³	Масса дыма, г	Уровень задымляемости
		начальное	конечное			
1	14,43	0,700	0,03	0,452	0,2317	0,0161
2	15,36	0,700	0,028	0,462	0,2367	0,0152
3	15,76	0,700	0,027	0,468	0,2395	0,0154
4	14,21	0,700	0,029	0,4731	0,2422	0,0165
5	15,65	0,700	0,026	0,4526	0,2317	0,0158
Среднее значение						0,0158
Среднеквадратичное отклонение						0,0005

Таблица 2. Результаты измерений уровня задымляемости пенополистирола

№ образца для испытаний	Масса сгоревшего образца, г	Значение сигнала, мА		Массовая концентрация дыма, г/м ³	Масса дыма, г	Уровень задымляемости
		начальное	конечное			
1	0,45	0,700	0,37	0,0916	0,0469	0,1042
2	0,42	0,700	0,36	0,0955	0,0489	0,1165
3	0,41	0,700	0,36	0,0955	0,0489	0,1193
4	0,42	0,700	0,31	0,1170	0,0599	0,1427
5	0,43	0,700	0,38	0,0877	0,0449	0,1045
Среднее значение						0,1174
Среднеквадратичное отклонение						0,0157

В процессе измерений вначале регистрировалась интенсивность света при отсутствии дыма в камере, что соответствовало пропусканию излучения, принимаемому за 100%. Далее запускался процесс горения, и регистрировалось ослабление интенсивности излучения, которое увеличивалось при разгорании образца.

Результаты измерений фиксировались при достижении максимального значения ослабления сигнала или при полном сгорании образца. Испытывались по 5 образцов каждого материала. В качестве исследуемых материалов использовались древесностружечная плита, пенополистирол марки ППТ и поливинилхлорид. Результаты измерений приведены в таблицах 1, 2, 3.

Из приведенных таблиц видно, что для исследованных материалов наибольшее значения уровня задымляемости имеет пенополистирол, наименьшее – древесностружечная панель.

Таблица 3. Результаты измерений уровня задымляемости ПВХ

№ образца для испытаний	Масса сгоревшего образца, г	Значение сигнала, мА		Массовая концентрация дыма, г/м ³	Масса дыма, г	Уровень задымляемости
		начальное	конечное			
1	2	0,700	0,11	0,266	0,1361	0,0681
2	2,13	0,700	0,11	0,266	0,1361	0,0639
3	2,13	0,700	0,119	0,255	0,1304	0,0612
4	1,96	0,700	0,13	0,242	0,1239	0,0632
5	1,96	0,700	0,14	0,231	0,1184	0,0598
Среднее значение						0,0632
Среднеквадратичное отклонение						0,0032

Заключение

Таким образом, в данной работе получены следующие результаты:

Проведен анализ методик определения коэффициента дымообразования твердых веществ и материалов.

Путем усовершенствования существующей методики [8] в части дополнительного введения контроля массы сгоревшего вещества предложен способ количественной оценки значения уровня задымляемости для различных материалов.

Определены значения уровней задымляемости для древесностружечных плит, пенополистирола марки ППТ и поливинилхлорида. Полученные значения уровня задымляемости могут быть применены при проведении натурных огневых испытаний оптических приборов, предназначенных для улучшения видимости в условиях чрезвычайных ситуаций.

Литература

1. СТБ 11.0.02. Система стандартов пожарной безопасности. Пожарная безопасность. Общие термины и определения. – Минск: Белстандарт, 1995.- 16с.
2. Трушкин Д.В., Проблемы определения дымообразующей способности строительных материалов/ Д.В. Трушкин, И.М. Аксенов// Пожаровзрывобезопасность. – 2002. – №1. – С.29-37.
3. Grosshanler W.L. A review of measurements and candidate signatures for early fire detection. //NISTIR 5555, National institute of standards and technology, January, 1995, 32p.
4. Кулев Д. Х., Млынский В. Л., Марченко В. А. Морфологические свойства дисперсной фазы дыма при горении полимерных материалов // Безопасность людей при пожарах: Сб. научн. тр. — М.: ВНИИПО, 1984. С. 100 - 107.
5. ГОСТ Р МЭК 61034-2—2005. Измерение плотности дыма при горении кабелей в заданных условиях. Часть 2. Метод испытания и требования к нему. - М.: Изд-во стандартов, 2005. - 7с.
6. Грин Х., Лейн В. Аэрозоли – пыли, дымы и туманы. Изд. 2-е, стер. Изд-во «Химия», 1972, 428 с.
7. ГОСТ 24632-81. Материалы полимерные. Метод определения дымообразования. - М.: Изд-во стандартов, 1987. - 6с.

8. ГОСТ 12.1.044 Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывобезопасность веществ определения и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. - М.: Изд-во стандартов, 1990. - С.74-76.
9. СТБ EN 13823-2008. Государственный стандарт Республики Беларусь. Пожарная опасность строительных изделий. Строительные изделия, за исключением напольных покрытий, подвергаемые термическому воздействию одного источника горения (метод SBI). – Минск: Белстандарт, 2008.- 98с.
10. ТКП 45-2.02-142-2011 Здания, строительные конструкции, материалы и изделия. Правила пожарно-технической классификации.
11. Mulholland G.W., Johnsson E.L., Fernandez M.G., Shear D.A. Design and Testing of a New Smoke Concentration Meter// Fire and Materials.–2000.–v.24, p.231-243.
12. Суриков А.В., Лешенюк Н.С., Петухов В.О., Количественные характеристики оптического излучения, проходящего через задымленную среду// Вестник Командно-инженерного института МЧС Республики Беларусь», №2 (14) 2011. – С.14-18.

Definition of level of smoke at combustion of different materials

V.A. Gorobets ^a, N.S. Leshenuk ^b, V.O. Petukhov^a, A.V. Surikov ^b, D.V. Shabrov ^a

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

^b *Institute of Retraining and Professional development of the Ministry of Emergency
Situations of the Republic of Belarus, Minsk area, Borisovsky area, settlement Light Grove,
222131 Belarus
e-mail: d.shabrov@ifanbel.bas-net.by*

Development of optical systems of improvement of visibility and determination of their technical parameters intended for visualization of objects in the filled with smoke environment at carrying out a search wrecking, for example, at calculation of capacity of laser illumination and sensitivity of a reception path in active and pulse systems of vision, the knowledge of level of smoke is necessary. At ardent burning of materials level of smoke is equal to the relation of weight of the smoke formed at burning of a material, to mass of the burned-down material. The purpose of this article is definition of level of smoke for various materials that will allow to predict extent of attenuation of the optical radiation passing through a smoke, depending on a type of a burning material and its quantity, and also value of volume of the filled with smoke room.

Keywords. laser radiation, smoke, Buger's law, dispersion.

Влияние условий получения компактов PbSe на их структуру и спектральные свойства

А.Н. Шимко^a, Н.П. Осипович^b

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

^b *Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь
e-mail: harbachova@gmail.com*

Методом восстановления селенита свинца гидразином были получены сферические монодисперсные наночастицы PbSe. Проведены эксперименты по их компактированию и спеканию, в результате которых оптимизирована технология получения халькогенидной квазикерамики. Полученные образцы исследованы методами ИК-Фурье и рентгеновской спектроскопии, а также сканирующей электронной микроскопии. Исследовано влияние условий прессования и отжига на структурные и оптические свойства получаемой квазикерамики.

Ключевые слова: халькогениды свинца, оптические свойства, структура

Введение

В последнее время был достигнут значительный прогресс на пути к созданию оксидной [1] и фторидной [2] оптических керамик, перспективных для использования в качестве активных сред лазеров, работающих в видимом и инфракрасном диапазонах. К сожалению, этого нельзя сказать о халькогенидной керамике, разработка которой могла бы значительно ускорить освоение среднего и дальнего ИК диапазонов.

Селенид свинца является полупроводником, который широко используется в качестве активного элемента ИК-фотодетекторов [3] и инжекционных лазеров [4].

В данной работе была предпринята попытка создания квазикерамики на основе монодисперсных наночастиц PbSe. Были исследованы надмолекулярная структура, фазовый состав и спектральные свойства полученных компактов и квазикерамики.

1. Эксперимент

Наночастицы PbSe были синтезированы методом восстановления Pb(II) и Se(IV) гидразином [5] под действием ультразвука. Полученный осадок изначально высушивали при комнатной температуре, а затем в потоке смеси Ar:H₂ (9:1) при температуре $T = 150^\circ\text{C}$. Для получения плотных компактов порошок подвергался прессованию в таблетки и отжигу в нейтральных или восстановительных условиях.

Морфология поверхности нанопорошков и квазикерамики PbSe была исследована при помощи сканирующего электронного микроскопа LEO – 1420REM (Carl Zeiss, Германия). Контроль фазового состава образцов осуществлялся при помощи дифрактометра ДРОН-2.0 ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Спектры ИК-отражения образцов регистрировались ИК-Фурье спектрометром Nexus (Thermo Nicolet, США) в диапазоне $4000 - 50 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} и углом падения 20° . Спектры ИК-отражения обрабатывались методом Крамерса-Кронига при помощи процедуры программного обеспечения Omnic 6.0 (Thermo Nicolet, США).

Физико-химические условия получения компактов приведены в табл. 1. Необходимо отметить, что увеличение температуры отжига образцов T_{ann} свыше 350°C , равно как и их отжиг в чистом водороде, вызывали значительное ускорение разложения PbSe, сопровождающееся высвобождением селена и восстановлением Pb^{2+} до Pb^0 .

Таблица 1. Условия компактирования и отжига образцов.

№ образца	1	2	3	4
Давление компактирования, МПа	43.4	130.1	433.8	867.5
Атмосфера отжига	-	Ar	Ar : H ₂ (9:1)	Ar : H ₂ (9:1)
Температура отжига, °С	-	300	350	350

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены микрофотографии исходного порошка, высушенного при температуре $T=150^{\circ}\text{C}$ на воздухе, (а) и отожженного в потоке Ar образца квазикерамики №2 (b). Как видно из рисунка, нанопорошок PbSe представляет собой смесь овальных зерен размерами ~ 100 нм и их агломератов (Рис. 1а). Для образцов квазикерамики характерно присутствие значительного количества обширных (~ 5 мкм) плотных областей, однако полное зарастание пор не наблюдалось (Рис. 2b).

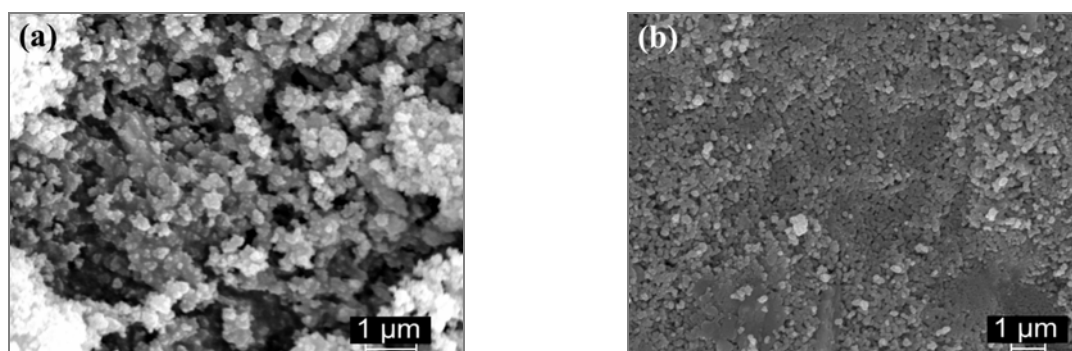


Рис. 1. Микрофотографии нанопорошка PbSe, высушенного на воздухе (а) и образца квази-керамики после отжига (b).

На рис. 2 приведены дифрактограммы исходного порошка PbSe (а) и образца квазикерамики №3 до отжига (b). Видно, что для обоих образцов характерна кристаллическая структура. Сравнение положений и относительных интенсивностей брэгговских рефлексов порошка PbSe (Рис. 1а) с данными PDF – файла No. 781903 базы данных JCPDS-1996 позволяет заключить, что в нем реализуется кубическая фаза PbSe (Fm3m). Сравнение дифрактограммы на рис. 2b с данными PDF – файла No. 730575 базы данных JCPDS-1996 позволило заключить, что после компактирования и отжига в составе компакта появляются оксиды PbSe, в частности, моноклинная фаза PbSeO₃ (P21/m), имеющая наиболее интенсивные рефлексы при $2\theta = 26.71$ (44% относительной интенсивности), 27.97 (48%), 32.44 (50%) и 39.82 (20%). Интенсивности, приведенные в скобках, были вычислены относительно интенсивности пика при $2\theta = 29.10$.

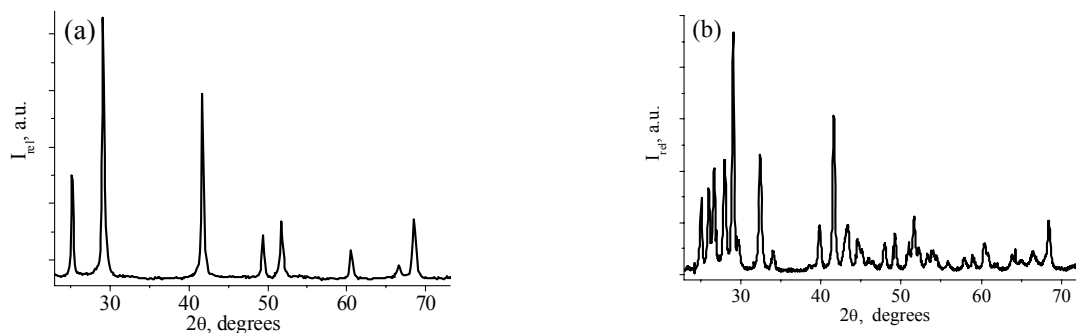


Рис. 2. Дифрактограммы нанопорошка PbSe, высушенного на воздухе, (а) и образца квазикерамики до отжига (b).

На рис. 3 приведены спектры отражения прессованных таблеток и образцов квази-керамики в среднем (а, b) и дальнем (с, d) ИК-диапазонах до (а, с) и после (b, d) отжига. Номер линии на картинке соответствует номеру образца в Табл. 1. Как видно из рисунка, увеличение давления прессования неотожженных образцов с 43.4 до 867.5 МПа приводит к значительному уменьшению интенсивности узкой полосы при $\nu \approx 740$ cm^{-1} и увеличению интенсивности полосы при $\nu \approx 777$ cm^{-1} (Рис. 3а, ср. линии 1 и 4).

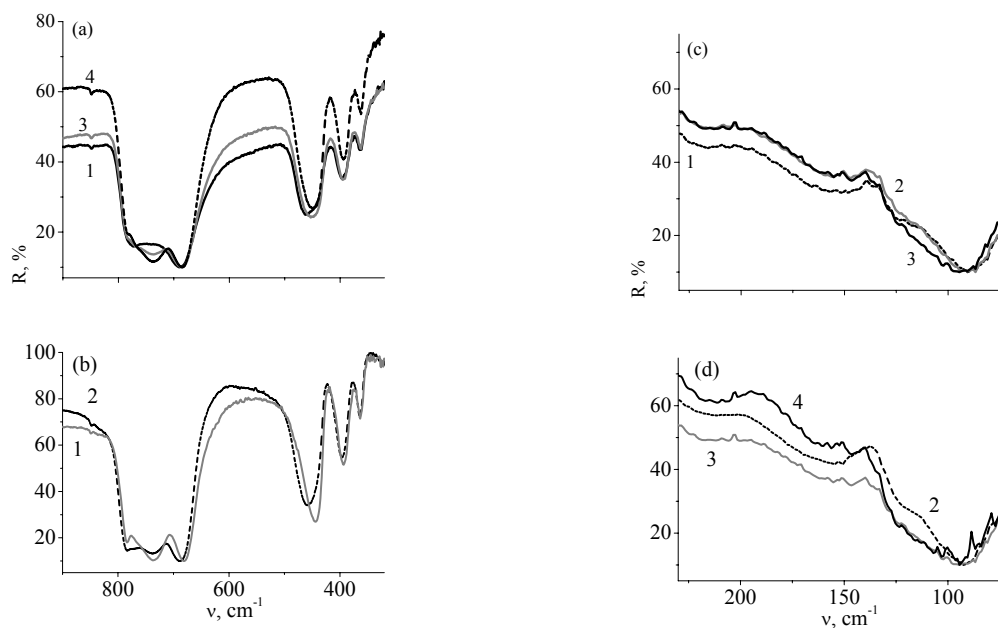


Рис. 3. Спектры ИК-отражения компактов PbSe в среднем (а,b) и дальнем (с,d) ИК-диапазонах, до (а,с) и после (b,d) отжига.

Одновременно с этим наблюдаются значительный (≈ 15 cm^{-1}) батохромный сдвиг колебательной полосы при $\nu \approx 462$ cm^{-1} и менее значительный (≈ 3 cm^{-1}) батохромный сдвиг полосы при $\nu \approx 397$ cm^{-1} . Спекание образцов вызывает изменения только в абсолютных интенсивностях полос отражения. В дальнем ИК - диапазоне спектр отражения характеризуется широкими полосами при $\nu \approx 90$, 150 и 215 cm^{-1} (Рис. 3с). Спекание образцов приводит к некоторым изменениям профиля широкой полосы и ее интенсивности (ср. Рис. 3с и Рис. 3d).

Полученные результаты подтверждают, что методика, использованная в данной работе, позволяет получать нанопорошки селенида свинца с размерами частиц ~ 100 нм (Рис. 1а), кубической симметрией и без фазовых включений (Рис. 2а). Чтобы предотвратить разложение PbSe и восстановление Pb^{2+} до Pb^0 , необходимо проводить отжиг образцов при температурах выше 350°C в потоке Ar или Ar:H_2 смеси (с содержанием $\text{H}_2 \sim 10\%$). Необходимо отметить, что вышеупомянутая температура значительно ниже, чем температуры, которые используются для получения керамики посредством спекания микропорошков [6]. Приготовленные из синтезированных порошков компакты характеризуются остаточной пористостью (Рис. 1б) и присутствием окисленных форм селенида свинца (см. Рис. 2б) при условии, что меры по деоксигенации образцов не принимаются.

Известно [7-9], что PbSe подвергается сильному окислению, и очевидно, что переход к наноразмерным объектам с высокой удельной площадью поверхности усилит этот процесс. В нашем случае, меры по предотвращению окисления образцов во время их приготовления и исследования (~ 1 недели) не принимались. Таким образом, возникновение окисленных форм PbSe в запрессованных таблетках является естественным. Однако, присутствие кислорода в квазикерамических образцах, спеченных в восстановительных условиях, оказалось менее ожидаемым. По нашему мнению, оно может быть связано с неполным зарастанием пор (Рис. 1б), которое способствует окислению в объеме образца на воздухе.

Как следует из литературных данных, приведенных в табл. 2, полосы, наблюдаемые в спектре ИК – отражения, в основном могут быть отнесены к колебаниям Se-O-Se [9]. Возрастание интенсивности полосы ν_3 (E) и ослабление полосы ν_1 (A_1) (Рис. 3а, ср. полосы 1 и 4), а также батохромный сдвиг полос ν_2 (A_1) и ν_4 (E), свидетельствующие об удлинении соответствующих связей, очевидно, вызваны модификацией фазового состава PbSe (ср. Рис. 2а и 2б).

Таблица 2. Колебательные частоты селенит-иона [9].

Колебание	Мода колебания Se–O–Se	ν , cm^{-1}
ν_1 (A_1)	Валентная симметричная	788-855
ν_2 (A_1)	Деформационная симметричная	430-460
ν_3 (E)	Дважды-вырожденная анти-симметричная валентная	680-780
ν_4 (E)	Дважды-вырожденное анти-симметричное деформационное колебание в плоскости связи	390-420

Согласно [10], широкие полосы в спектре в дальней ИК-области (Рис. 3с и Рис. 3д) могут быть отнесены к суммарному вкладу продольной оптической LO(L) и продольной акустической LA(L) фононных мод ($\nu \approx 215 \text{ cm}^{-1}$), обертоны продольной акустической $2\text{LA}(\Delta)$ фононной моды ($\nu \approx 150 \text{ cm}^{-1}$) и сдвоенным модам с $l \geq 1$ ($\nu \approx 90 \text{ cm}^{-1}$). Значительные изменения формы и интенсивности полос в зависимости от приложенного давления и условий отжига свидетельствуют о перераспределении вкладов различных фононных мод. В частности, значительное уменьшение отражения при $\nu \sim 120 \text{ cm}^{-1}$ для образца квазикерамики №4 по сравнению с образцом № 2 (Рис. 3д) может быть вызвано увеличением вкладов моды $\text{LA}(\Delta)$ и поперечной акустической фононной моды $\text{TA}(\Delta)$.

3. Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о том, что основные трудности при изготовлении оптической керамики на основе наночастиц PbSe связаны с предотвращением окисления образцов и оптимизацией температурных и восстановительных условий отжига, которые должны предотвратить разложение PbSe и восстановление Pb^{2+} до Pb^0 . Условия прессования нанопорошка и спекания полученных таблеток оказывают значительное влияние на интенсивности колебательных полос и силы химических связей в селенит-ионах, а также на изменение различных вкладов фононных мод в поглощение электромагнитного излучения.

Литература

1. S.N. Bagayev, V.V. Osipov, M.G. Ivanov, et al., Optical materials 31, 5 (2009).
2. T. T. Basiev, M. E. Doroshenko, V. A. Konyushkin, et al., Russian Chemical Bulletin, 57, 5 (2008).
3. A. Muñoz, J. Meléndez, M. C. Torquemada et al., Thin Solid Films 317, 1-2 (1998).
4. M. Eibelhuber, T. Schwarzl, S. Pichler, et al., Journal of Crystal Growth 323, 1 (2011), pp. 460-462.
5. G. Brauer, Inorganic synthesis manual, V.3 (Mir, Moscow, 1985) [in Russian].
6. N. Shigetaka, et. al, Journal of Materials Science Letters 17, 13 (1998).
7. V. V. Tomaev, L. L. Makarov, P. A. Tikhonov, et. al, Glass Physics and Chemistry 30, 4 (2004).
8. V. P. Popov, P. A. Tikhonov, V. V. Tomaev, Glass Physics and Chemistry 29, 5 (2003).
9. V. V. Tomaev, I. V. Chernyshova, P. A. Tikhonov, Glass Physics and Chemistry 33, 5 (2007).
10. F.S. Manciu, Y. Sahoo, F. Carreto, P.N. Prasad, J. Raman Spectrosc. 39, 9 (2008).

Influence of PbSe compacts preparation conditions on their structure and spectral properties

A.N. Shimko ^a, N.P. Osipovich ^b

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

^b *Physico-Chemical Research Institute, Belarusian State University, Minsk, Belarus, 220080
e-mail: harbachova@gmail.com*

PbSe spherical monodispersed nanoparticles were obtained by means of lead selenite reduction with hydrazide. Experiments on their compaction and sintering were performed. As a result, chalcogenide quazi-ceramics obtaining technique was optimized. The samples obtained were investigated by means of FTIR spectroscopy, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Influence of compaction and sintering conditions on structural and optical properties of quazi-ceramics obtained was investigated.

Keywords: Lead chalcogenides, optical properties, structure.

Особенности юстировки твердотельных источников излучения

В.А. Длугунович^a, В.А. Ждановский^a, А.А. Липлянин^a, С.В. Никоненко^a,
О.Б. Тарасова^b

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

^b *Белорусский государственный институт метрологии
e-mail: s.nikonenko@dragon.bas-net.by*

В действующих в настоящее время стандартах отсутствуют указания о способах юстировки, которые следует применять при проведении радиометрических и фотометрических измерений с использованием твердотельных источников излучения. При юстировке светодиодов ориентируются на рекомендации МКО, изложенные в публикации CIE 127:2007, согласно которым измеряемый источник излучения следует юстировать таким образом, чтобы его механическая ось направлялась в центр апертуры фотодетектора. В данной работе рассматривается способ и устройство, позволяющий осуществить данный вид юстировки с применением цифровых видеокамер.

Ключевые слова: оптическая радиометрия, юстировка, твердотельные источники излучения, цифровая видеокамера.

Введение

При фотометрических и радиометрических измерениях параметров излучения твердотельных источников излучения (ТТИИ), таких как светоизлучающие диоды (СИД) и лазерные диоды (ЛД), большое влияние на результат измерения оказывает расстояние между источником излучения и приёмником оптического излучения (ПОИ). Помимо этого, необходимо также учитывать размеры, форму тела излучения и ориентацию источника излучения в пространстве, при этом зачастую пространственное распределение интенсивности излучения СИД или ЛД может быть неравномерным.

1. Стандартизованные требования по юстировке твердотельных источников излучения

Основным требованием к юстировке при проведении измерений с помощью лазерных источников с малым углом расходимости излучения, согласно рекомендаций стандартов ISO, является коаксиальность лазерного пучка и измерительной системы [1, 2]. Однако для ЛД, которые могут характеризоваться большим углом расходимости и сложной формой пространственного распределения интенсивности излучения, подобных стандартизованных рекомендаций нет.

В настоящее время основным документом, на который ориентируются при проведении фотометрических и радиометрических измерений СИД, является публикация Международной комиссии по освещению (МКО) CIE 127:2007 [3]. Необходимость разработки специальных рекомендаций для СИД обусловлена, главным образом, тем, что ранее разработанные различные стандартизованные методы фотометрических измерений ориентированы на применение в качестве источников излучения светоизмерительных ламп, имеющих относительно равномерное пространственное распределение интенсивности излучения. В то время как у СИД ось симметрии пространственного распределения интенсивности испускаемого излучения часто не совпадает с геометрической осью его корпуса (рис. 1). Кроме того, среди ТТИИ встречаются образцы, имеющие пространственное распределение интенсивности излучения сложной формы, что зачастую обусловлено первичной и вторичной оптикой, а также дефектами при производстве. Пример такого распределения, измеренного у светодиода Marl 110106, представлен на рис. 2. Как видно из рисунка, понятие оси

излучения для СИД и ЛД в общем случае условно, а следовательно, юстировка источника СИД или ЛД по стандартам, принятым для узконаправленных лазеров, невозможна.

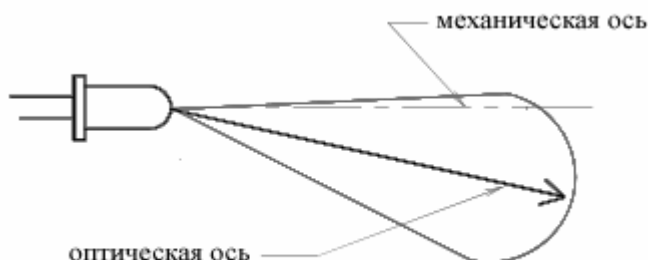


Рис. 1. Оптическая и механическая оси светодиода [3]

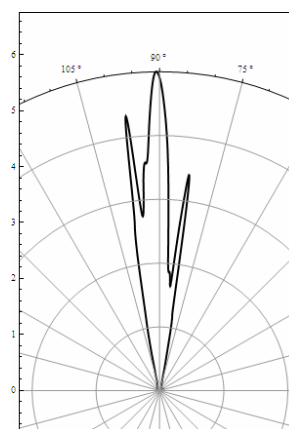


Рис. 2. Индикатриса пространственного распределения силы света СИД Marl 110106

Альтернативным методом, применяемым для лазеров, может представляться юстировка по максимуму излучения, при которой источник ориентируется так, что на ПОИ попадает максимальная интенсивность излучения. Однако такой метод не является однозначным в случаях, когда пространственное распределение интенсивности излучения измеряемого источника имеет несколько чередующихся максимумов. Кроме того, поскольку ТТИИ одной и той же модели могут иметь отличающиеся друг от друга пространственные распределения интенсивности излучения, такой подход нивелирует различия отдельных экземпляров, компенсируя их в ходе юстировки, что недопустимо, например, при контроле качества произведённой партии источников.

Согласно рекомендациям МКО, измеряемый источник излучения следует юстировать таким образом, чтобы его механическая ось направлялась непосредственно в центр апертуры фотодетектора, то есть механическая ось источника излучения должна совпадать с оптической осью измерительной системы. При этом поверхность детектора должна быть перпендикулярна этой оси. Такой метод должен обеспечить воспроизводимость результатов измерений. При юстировке СИД согласно рекомендации МКО также возникает сложность при отслеживании направления механической оси источника. В настоящее время в литературе уделено мало внимания возможным способам, позволяющим осуществить требуемую юстировку, а методы, которые описаны, представляются недостаточно универсальными [4, 5].

2. Способ и устройство юстировки ТТИИ

С целью решения поставленной задачи был разработан способ, основанный на использовании юстировочного лазера в качестве средства, задающего оптическую ось измерительной системы, и системы из трёх цифровых камер в качестве средства наблюдения за положением и ориентацией источника излучения в пространстве [6]. Принцип юстировки в описываемом методе заключается в наблюдении юстируемого источника излучения с помощью цифровых камер одновременно вдоль трёх взаимно перпендикулярных направлений.

При реализации данного способа авторами использовались цифровые веб-камеры. Общий вид системы юстировки показан на рис. 3.

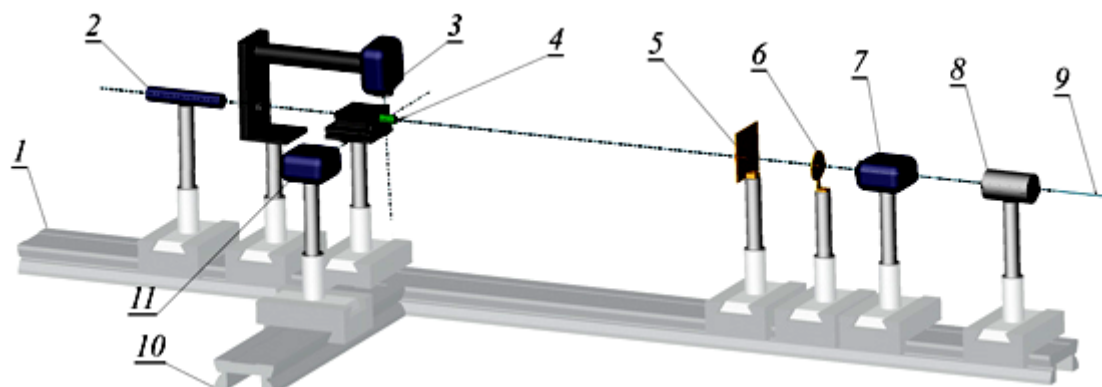


Рис. 3. Общий вид системы юстировки.

1, 10 — оптический рельс; 2 — лазер; 3, 7, 11 — веб-камеры;
4 — юстируемый источник излучения; 5 — светорассеивающий экран;
6 — диафрагма; 8 — приёмник излучения; 9 — оптическая ось системы.

Добившись того, что изображение источника излучения расположено по центру для камеры 7, горизонтально для камеры 11 и вертикально для камеры 3, можно осуществить юстировку источника излучения.

Для упрощения наблюдений на изображения, поступающие с веб-камер, программным способом накладываются вертикальные и горизонтальные линии, формирующие перекрестие строго по центру изображения (рис. 4).

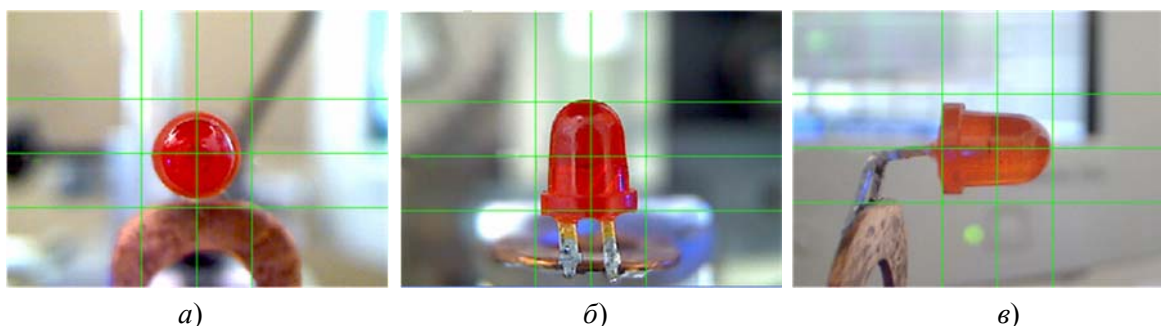


Рис. 4. Изображения юстируемого СИД, полученные с трёх веб-камер:
а) — передняя камера; б) — верхняя камера; в) — боковая камера

3. Факторы, влияющие на точность определения положения источника излучения относительно оптической оси системы

Поскольку наблюдение за положением юстируемого источника излучения осуществляется с экрана монитора, именно пиксельное строение изображения влияет на точность определения положения источника излучения относительно оптической оси системы.

3.1. Влияние трансляционного смещения источника излучения относительно оптической оси системы

Пусть с помощью веб-камеры юстируется плоский квадратный объект стороной a . Пусть размер изображения, получаемого с веб-камеры, в пикселях равен по ширине и по высоте. С помощью подвижек веб-камеру можно приближать и отдалять от юстируемого объекта, добиваясь того, чтобы размер объекта на экране был достаточно крупным для удовлетворительной точности наблюдения. Пусть размер стороны юстируемого плоского квадрата на экране составляет a_p пикселей (рис. 5).

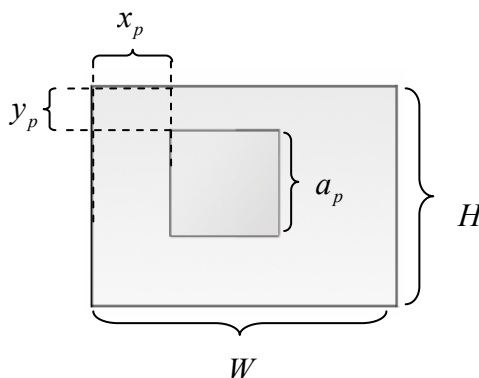


Рис. 5. Схематическое изображение юстировки объекта относительно центра изображения

Для того чтобы осуществить юстировку квадрата, нужно отрегулировать его положение так, чтобы выполнялись следующие равенства:

$$\begin{cases} x_p = (H - a_p)/2 \\ y_p = (W - a_p)/2. \end{cases} \quad (1)$$

При такой юстировке можно определять координаты с помощью подсчёта или индикации номеров пикселей. В данном случае для такой юстировки использовалась также симметричная сетка, дополнявшая перекрестия (рис. 3). Тогда ошибка трансляционного смещения источника излучения относительно оптической оси системы будет составлять 1 пиксель. При этом смещению изображения объекта на 1 пиксель по горизонтали или по вертикали будет соответствовать смещение самого объекта на величины x или y :

$$x = y = a / a_p \quad (2)$$

Максимальный диаметр сечения диода, показанного на рис. 4, составляет 6 мм. При юстировке диаметр изображения диода составлял примерно 100 пикселей. Соответственно, неопределённость положения диода, обусловленная трансляционным смещением, составляет 0,06 мм. Следует отметить, что увеличивая разрешение изображения камеры и размеры изображения источника можно уменьшить неопределённость определения положения источника на несколько порядков.

3.2. Влияние углового отклонения оси симметрии источника излучения от оптической оси системы

Рассмотрим наблюдение угловой ориентации квадратного плоского объекта (рис. 6). При выравнивании объекта по углам осуществляют его повороты до тех пор, пока его изображение не станет параллельно одной из линий перекрестия или сетки.

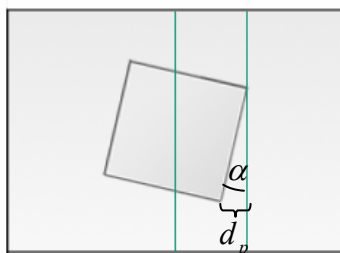


Рис. 6. Схематическое изображение юстировки объекта по углам

При угловой юстировке ошибка определения угла α будет зависеть от точности определения расстояния d_p (d_p здесь также рассматривается в пикселях). Поскольку в этом случае закрашенная вспомогательная линия накладывается на изображение объекта к d_p следует добавить ширину самой линии w в пикселях. Соответственно, угол α может быть найден по формуле:

$$\alpha = \arctan \left(\frac{1+w}{d_p} \right). \quad (3)$$

В нашем случае ширина вспомогательных линий составляла 1 пиксель, длина изображения основания диода (рис. 3б, 3в) — около 150 пикселей. Соответственно, угол между оптической осью и корпусом диода составил около 0,8 градуса. Как и в случае с определением положения, можно добиться уменьшения неопределённости юстировки объекта по углам путём увеличения изображения объекта и повышения разрешения изображения, получаемого с камеры.

Заключение

Описан удобный и недорогой способ и устройство юстировки твердотельных источников излучения с помощью цифровых камер при фотометрических измерениях. Определены факторы, влияющие на точность определения положения источника излучения относительно оптической оси системы, обусловленные применением цифровых камер в системе юстировки.

Литература

1. Лазеры и относящееся к лазерам оборудование. Методы испытаний распределения плотности мощности (энергии) лазерного излучения: СТБ ИСО 13694-2004. — Введ. 30.04.2004. — Минск: БелГИСС, 2004. — 17 с.
2. Лазеры и относящееся к лазерам оборудование. Методы испытаний для определения ширин, углов расходимости и параметров качества пучка: СТБ ИСО 11146-2006. — Введ. 20.02.2006. — Минск: БелГИСС, 2006.

3. CIE Technical Report: Measurement of LEDs: CIE 127:2007. — 2-е изд. — Vienna: CIE Central Bureau, 2007. — 32 с.
4. Measuring Average LED Intensity [Электронный ресурс] // Institute For Radiometry And Photometry. — 2003.— Режим доступа: http://www.inphora.com/LED_intensity.pdf. — Дата доступа: 17.04.2012.
5. Зубков, Д. Рабочий эталон измерения усредненной силы света светодиодов / Д. Зубков // Современная светотехника. — 2010. — № 1. — С. 56–58.
6. Устройство юстировки твердотельных источников излучения: заявка пат. № и20120616 от 19. 06. 2012, Республика Беларусь / В.А.Длугунович, В.А.Ждановский, А.А.Липлянин, С.В.Никоненко; заявитель Институт физики НАН Беларуси, О.Б. Тарасова; заявитель БелГИМ.

Some Features of Adjustment of Solid-State Radiance Sources

V.A. Dlugunovich ^a, V.A. Zhdanovskii ^a, A.A. Liplianin ^a, S.V. Nikonenko ^a, O.B. Tarasova ^b

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

^b*Belarusian State Institute of Metrology
e-mail: s.nikonenko@dragon.bas-net.by*

In currently effective standards there are no instructions for adjustment means which should be applied when carrying out radiometric and photometric measurements with use of solid-state radiance sources. When adjusting light-emitting diodes, the recommendations of CIE published in CIE 127:2007 are commonly taken into account. According to the recommendations, the radiance source should be adjusted so that its mechanical axis is directed to the center of the detector aperture. In this work a method and a device enabling such adjustment with the use of digital cameras are considered.

Keywords: optical radiometry, adjustment, solid-state radiance sources, digital camera.

Аппаратура для проведения тепловых испытаний блоков бортовой научной аппаратуры космических аппаратов

С.А. Гришин, В.А. Селянтьев, В.Н. Ильин, А.Л. Петюк

*Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси,
220072 Беларусь, Минск, пр. Независимости 68
e-mail: v.selyantev@dragon.bas-net.by*

Разработка бортовой научной аппаратуры космических аппаратов требует проведение тепловых испытаний с жесткими параметрами. В статье описывается структура и принцип работы камеры тепла и холода, обеспечивающей диапазон температур от -80 до $+80$ градусов Цельсия, точность поддержания температуры ± 1 градус, а также неоднородность по объему камеры ± 2 градуса. Такая точность достигнута использованием современных систем автоматического регулирования на базе микроконтроллеров.

Ключевые слова. Тепловые испытания, камера тепла и холода, бортовая научная аппаратура.

Для проведения тепловых испытаний приборов, отдельных узлов и блоков, в частности, бортовой космической аппаратуры, используется автоматизированная испытательная аппаратура, состоящая из камеры тепла и холода (КТХ), персонального компьютера, температурных датчиков, сосуда Дьюара. Проведение таких испытаний требует определенных технических характеристик: широкий диапазон устанавливаемых температур, достаточный внутренний объем камеры для размещения испытуемой аппаратуры, получение значений температур и управление с помощью персонального компьютера, равномерность распределения температуры по всему объему камеры, бесшумность работы и другие.

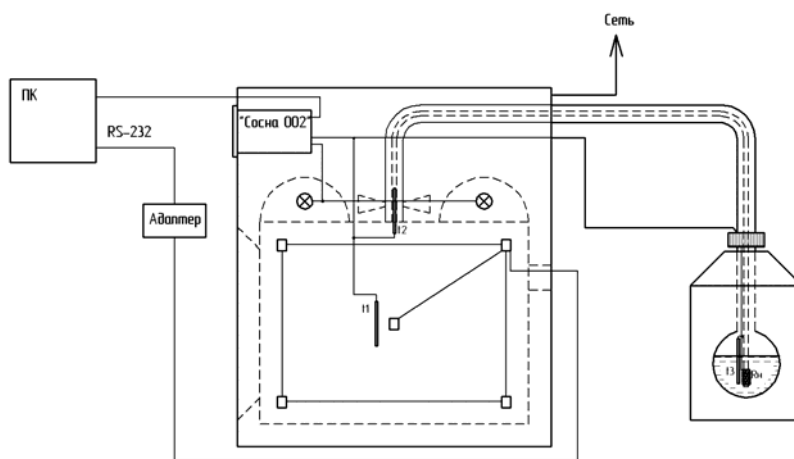


Рис. 1. Структурная схема испытательной аппаратуры

Принцип работы камеры основан на совместном использовании нагрева лампами накаливания и охлаждения парами азота, что существенно снижает шум при работе камеры в сравнении с камерами, использующими холодильные компрессоры. Равномерность температуры по объему камеры обеспечивается циркуляцией воздуха при помощи вентилятора. Структурная схема камеры изображена на рисунке 1

Основные технические характеристики камеры:

Полезный объем камеры	500 x 463 x 256 мм.
Пределы установки температуры	- 80 – +80 ° С.
Напряжение питания	220 В ± 5%
Тип охлаждения	пары азота
Подключение к ПК	RS-232

Камера содержит блок управления «Сосна-002», температурные датчики, вентилятор и лампы накаливания.

Достижение и стабилизация требуемой температуры обеспечивается за счет комбинирования нагрева камеры лампами накаливания (могут осуществлять как постоянный нагрев, так и в режиме стабилизации работать в ШИМ) и охлаждения парами азота.

Контроль температур осуществляется тремя датчиками: датчик № 1 расположен в рабочем объеме КТХ, датчик № 2 расположен в месте подачи паров азота в рабочий объем, датчик № 3 расположен в сосуде Дьюара и является информационным (не влияет на режим работы камеры).

Режим работы камеры зависит от соотношения установленных и измеренных значений температур (Таблица 1).

Таблица 1. Режим работы камеры

Т-ра	Описание
t1 изм.	Значение температуры в рабочем объеме КТХ
t1 уст.	Необходимое значение температуры в рабочем объеме КТХ
t2 изм.	Значение температуры паров азота на входе в рабочий объем КТХ
t2 уст.	Необходимое максимальное значение температуры паров азота на входе в рабочий объем камеры
t3 изм.	Температура жидкого азота в сосуде Дьюара (только информационный параметр)
t3 уст.	Значение температуры поступающих паров азота (t2 изм.), при котором срабатывает реле «авария».
t4 уст.	Максимально допустимая температура в рабочем объеме камеры.

Нагрев включается в зависимости от соотношения значений температур t1 изм., t1 уст. и t4 уст.

Если t1 изм. меньше t1 уст., то осуществляется нагрев камеры по закону ПИД-регулирования (Рисунок 2). Вначале осуществляется постоянный нагрев (при t1 изм. меньше t1 уст.-dt), при приближении температуры камеры к заданной (t1 изм. больше t1 уст.-dt) осуществляется нагрев в ШИМ режиме, при превышении измеренной температуры заданной нагрев прекращается и возобновляется только после изменения направления температурной кривой.

Если значение t1 изм. больше t1 уст., то нагрев камеры отключается.

Если t1 изм. больше t4 уст., то блок управления «Сосна 002» выдает код ошибки и нагрев отключается во избежание перегрева испытуемого прибора.

Подача азота в камеру осуществляется в зависимости от соотношения t2 изм., t2 уст. и t3 уст.

Если t_2 изм. больше t_2 уст., то в сосуде Дьюара включается нагревательный элемент и пары азота начинают поступать по патрубку в камеру.

Если t_2 изм. меньше t_2 уст., то подача азота прекращается.

Если t_2 изм. больше t_3 уст., то включается реле «авария», но подача азота продолжается.

Таким образом, стабилизация температуры КТХ осуществляется совместным взаимодействием двух процессов: нагрева и охлаждения. Первый реагирует непосредственно на изменение температуры в камере и стабилизирует ее за счет нагрева в ШИМ-режиме, а второй стабилизирует температуру поступающего азота на входе в камеру.

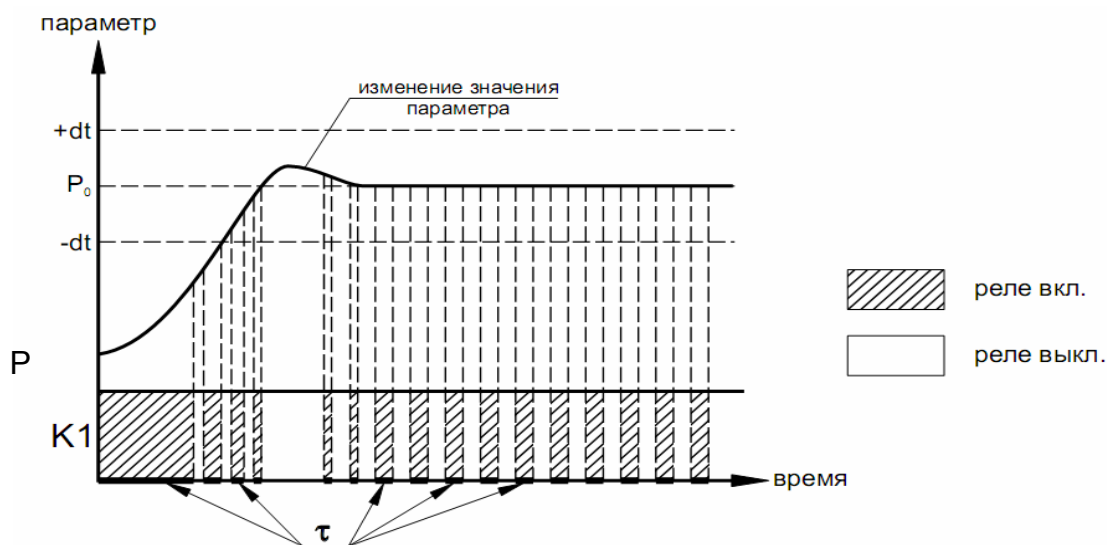


Рис. 2. – График зависимости работы нагрева при ПИД-регулировании температуры, где P – регулируемый параметр, P_0 – необходимое значение, $\pm dt$ – интервал регулирования, τ – время включения реле $K1$.

Камера имеет возможность подключаться к персональному компьютеру (ПК). С помощью ПК осуществляется управление режимами работы камеры, задание необходимых температур, и снятие показаний температуры в различных точках камеры. Значение Температуры t_1 , t_2 , t_3 снимаются непосредственно с блока «Сосна-002» по интерфейсу RS-232.

При испытании камеры на неоднородность температуры по объему камеры используются дополнительные однокристалльные датчики температуры, значения с которых поступают на КП через специальный адаптер по RS-232.



Рис. 3. Проведение испытаний блоков бортовых приборов

По результатам испытания на неоднородность температуры по рабочему объему камеры установлено, что неоднородность не превышает расхождение $\Delta = \pm 2$ С, что достаточно для проведения температурных испытаний бортовой космической аппаратуры.

С помощью данной испытательной аппаратуры были проведены температурные испытания блока спектрометра, и была разработана программа и методика испытания подобных блоков (рисунок 3)

Данная аппаратура и методика позволит упростить и автоматизировать тепловые испытания бортовой научной аппаратуры, что позволит сократить время и затраты на её разработку.

Equipment for thermal testing units of onboard scientific equipment of space vehicles

S.A. Hryshyn, V.A. Selyantev, V.N. Ilyin, A.L. Petsiuk

B.I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus,

68 Nezavisimosti Ave., Minsk, Belarus 220072

e-mail: v.selyantev@dragon.bas-net.by

Development of onboard scientific equipment of space vehicles are needed in the thermal test with rigid parameters. The paper describes the structure and function of the chamber of heating and cooling, which provides a range of temperatures from -80 to +80 degrees Celsius, accuracy of temperature maintenance ± 1 degrees, and the heterogeneity in the chamber volume ± 2 degrees. This accuracy is achieved using modern automatic control systems based on microcontrollers.

Keywords: thermal test, chamber of heating and cooling, onboard scientific equipment.

Спектральные зависимости коэффициентов когерентного пропускания и отражения многослойной структуры сферических частиц оксида алюминия

А.А. Мискевич, В.А. Лойко

*Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь
e-mail: miskevic@dragon.bas-net.by*

Рассмотрены спектральные зависимости когерентного пропускания и отражения системы плоскопараллельных монослоёв частиц оксида алюминия. В квазикристаллическом приближении теории многократного рассеяния волн рассчитаны коэффициенты когерентного пропускания и отражения отдельного монослоя сферических частиц оксида алюминия с разным типом их пространственного распределения. С использованием полученных коэффициентов, в рамках метода матрицы переноса рассчитаны коэффициенты когерентного пропускания и отражения многослойной структуры, состоящей из одинаковых монослоёв частиц оксида алюминия.

Ключевые слова: квазикристаллическое приближение, когерентное пропускание и отражение, многослойная периодическая структура, метод матрицы переноса, оксид алюминия.

1. Введение

Данная работа посвящена теоретическому исследованию взаимодействия света с многослойной системой плоскопараллельных монослоёв пространственно упорядоченных монодисперсных сферических частиц. Волновой вектор падающей волны направлен по нормали к плоскостям монослоёв. В квазикристаллическом приближении (ККП) [1] рассчитываются спектральные зависимости коэффициентов когерентного (направленного) пропускания и отражения отдельных монослоев. Затем, в рамках метода матрицы переноса (ММП) [2], на основе полученных коэффициентов рассчитываются спектральные коэффициенты когерентного пропускания и отражения многослойной системы.

2. Коэффициенты когерентного пропускания и отражения монослоя частиц оксида алюминия

Используя метод моделирования радиальной функции распределения регулярно упакованного монослоя частиц (планарного фотонного кристалла (ПФК)) [3], рассчитаем в КПП коэффициенты когерентного пропускания T_c и отражения R_c такого монослоя, состоящего из монодисперсных сферических частиц оксида алюминия Al_2O_3 , при нормальном освещении плоской линейнополяризованной волной. На Рис. 1a и 1b показаны зависимости T_c и R_c от длины волны λ для частично упорядоченного монослоя и ПФК с гексагональной упаковкой частиц Al_2O_3 с диаметром $D=0.3$ мкм. Коэффициент заполнения монослоёв (отношение суммы площадей проекций частиц на плоскость монослоя к площади, на которой они расположены) $\eta=0.5$. Для расчётов использовалась спектральная зависимость показателя преломления оксида алюминия из работы [4]. Приведенные результаты иллюстрируют влияние пространственной организации частиц на когерентное пропускание и отражение монослоя. На спектрах частично упорядоченных монослоёв имеет место минимум пропускания, обусловленный интерференцией падающей и рассеянной частицами волн. Для частично упорядоченного монослоя монодисперсных сферических частиц Al_2O_3 с коэффициентом заполнения $\eta=0.5$ этот минимум реализуется при $\lambda \approx 0.357$ мкм (см. минимум 1' на пунктирной кривой на Рис. 1a). Его глубина и положение зависят от концентрации и оптических свойств частиц. Такой минимум имеет место и в монослое с регулярной упаковкой частиц. Однако его положение смещено. Для ПФК с

гексагональной упаковкой частиц Al_2O_3 с $\eta=0.5$ он реализуется на длине волны $\lambda \approx 0.339$ мкм (см. на Рис.1а минимум 1 на сплошной кривой).

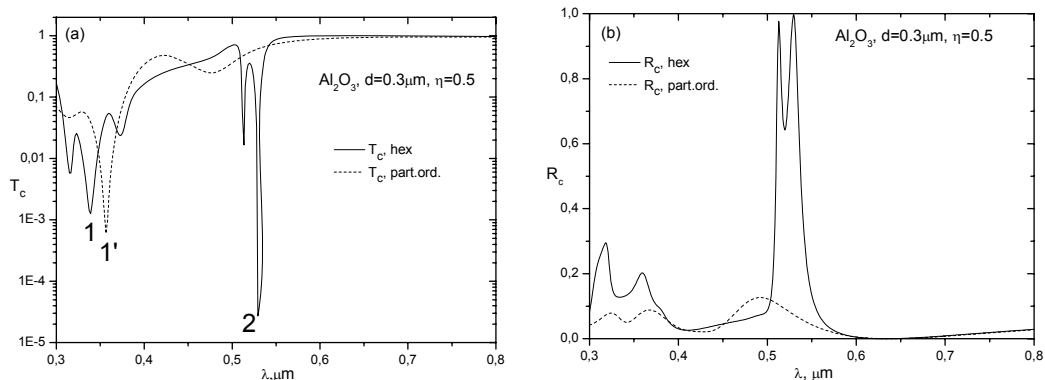


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициентов когерентного пропускания T_c (а) и отражения R_c (б) монослоя частиц Al_2O_3 – ПФК с гексагональной решёткой (сплошные линии) и частично упорядоченного монослоя (штриховые линии). $\eta=0.5$, $D=0.3$ мкм.

Цифрами 1, 2 и 1' обозначены типы минимумов пропускания, характерные для регулярно упакованного и частично упорядоченного монослоя частиц, соответственно.

В отличие от спектра частично упорядоченного монослоя, на спектре пропускания ПФК имеет место резкий минимум, обусловленный регулярностью упаковки. Он может иметь тонкую структуру. При указанных в подписях к рисунку характеристиках ПФК с гексагональной решеткой этот минимум находится в диапазоне длин волн 0.52-0.53 мкм (см. на Рис.1а минимум 2 на сплошной кривой). В этой же области имеет место и резкий максимум коэффициента когерентного отражения (см. сплошную кривую на Рис. 1б). Таким образом, при нормальном освещении планарного фотонного кристалла наблюдается эффект, подобный эффекту фотонной запрещённой зоны (ФЗЗ), реализуемому в фотонных кристаллах (ФК) при распространении света вдоль направления периодической модуляции показателя преломления.

3. Когерентное пропускание и отражение многослойной системы частиц Al_2O_3

В рамках метода матрицы переноса рассмотрим прохождение света в многослойной системе плоскопараллельных монослоёв частиц с учётом многократного переотражения между монослоями. Используя ММП, можно рассчитывать коэффициенты когерентного пропускания и отражения системы, состоящей в общем случае из разного числа разных плоскопараллельных монослоёв частиц (интерфейсов), находящихся в разных средах на разных расстояниях друг относительно друга.

На Рис. 2 показаны спектральные зависимости коэффициентов когерентного пропускания $T_c(\lambda)$ и отражения $R_c(\lambda)$ мультислоя, состоящего из 12, 30 и 60 одинаковых ПФК с гексагональной упаковкой частиц Al_2O_3 . Расстояния h между соседними монослоями (т.е. между плоскостями, проходящими через центры частиц в монослоях) в 2 раза превышают диаметр частиц. Для сравнения, жирной линией показана зависимость $T_c(\lambda)$ и $R_c(\lambda)$ отдельного ПФК. Как видно из представленных данных, с ростом числа монослоёв $T_c(\lambda)$ резко уменьшается в областях минимумов и малых значений, соответствующих отдельному монослою. На спектрах $R_c(\lambda)$ с ростом числа монослоёв имеет место увеличение числа пиков, обусловленных интерференцией многократно переотражённых монослоями волн. С ростом числа монослоёв, кроме

минимума $T_c(\lambda)$ и максимума $R_c(\lambda)$, обусловленных регулярностью упаковки частиц в отдельном монослое (см. на Рис.2 область длин волн $\lambda \approx 0.52-0.53$ мкм), на спектрах мультислоя появляется фотонная запрещённая зона, обусловленная периодичностью изменения показателя преломления в направлении падающего света. Для рассматриваемых параметров системы она формируется в диапазоне длин волн $\sim 0.67-0.69$ мкм (см. на Рис.2а минимум пропускания 3). Из Рис. 2 видно, что уже при 12 одинаковых монослоях на спектре системы становится заметным формирование ФЗЗ в области $\lambda \approx 0.68$ мкм. При 30 монослоях пропускание системы в этой области становится порядка 5%, а при 60 монослоях $T_c \approx 5.6 \times 10^{-4}$ для $\lambda \approx 0.682$ мкм. На спектрах отражения в этой области формируется максимум, сопоставимый по ширине с шириной минимума пропускания 3.

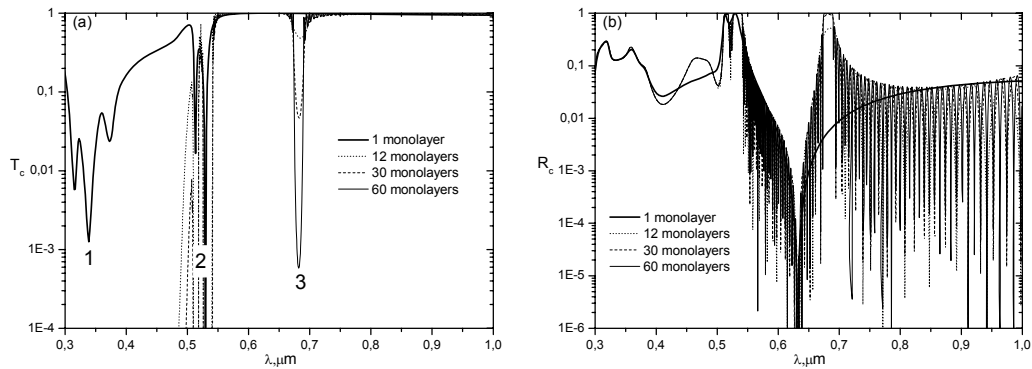


Рис. 2. Спектры коэффициентов когерентного пропускания T_c (a) и отражения R_c (b) отдельного ПФК с гексагональной упаковкой из частиц Al_2O_3 (жирная линия) и мультислоя, состоящего из 12, 30 и 60 таких ПФК (тонкие линии). Расстояния между соседними монослоями $h=0.6$ мкм, коэффициент заполнения монослоёв $\eta=0.5$, диаметр частиц $D=0.3$ мкм. Цифрами 1, 2 и 3 обозначены типы минимумов пропускания, характерные для многослойной дисперсной системы (см. описание в тексте).

На Рис. 3 показаны результаты расчёта $T_c(\lambda)$ и $R_c(\lambda)$ мультислоя планарных ФК с гексагональной упаковкой из частиц Al_2O_3 при расстояниях между соседними монослоями, равных диаметру частиц. Как видно из рисунка, глубина и ширина фотонной запрещённой зоны увеличиваются по сравнению с системой, у которой расстояние между монослоями больше диаметра частиц (см. Рис.2). При этом для достижения тех же значений $T_c(\lambda)$ и $R_c(\lambda)$ в области ФЗЗ требуется меньшее число монослоёв. Так, при 12 монослоях частиц Al_2O_3 с диаметром 0.3 мкм, коэффициент когерентного пропускания в области ФЗЗ $T_c \approx 0.12$ для $\lambda \approx 0.761$ мкм, при 30 монослоях $T_c \approx 8.1 \times 10^{-4}$ для $\lambda \approx 0.757$ мкм, при 60 монослоях $T_c \approx 1.7 \times 10^{-7}$ для $\lambda \approx 0.756$ мкм.

На Рис. 4. показаны результаты расчёта $T_c(\lambda)$ и $R_c(\lambda)$ мультислоя, состоящего из частично упорядоченных монослоёв частиц Al_2O_3 при расстояниях между соседними монослоями, равных диаметру частиц. Как видно из приведенных результатов, спектры системы частично упорядоченных монослоёв и системы планарных фотонных кристаллов имеют как общие, так и различные черты. В частности, в обеих системах имеет место увеличение числа флуктуаций на спектрах и формирование ФЗЗ в области $\lambda \approx 0.73-0.78$ мкм при увеличении количества монослоёв. Абсолютные значения минимумов $T_c(\lambda)$ в области ФЗЗ различаются незначительно. Однако в некоторых областях спектра существуют и значительные различия. Они обусловлены пространственной организацией частиц в монослоях, составляющих системы. Так, в

системе из ПФК в области $\lambda \approx 0.52-0.53$ мкм имеет место минимум $T_c(\lambda)$. Он становится более глубоким и широким с ростом числа монослоёв. В системе из частично упорядоченных монослоёв такой минимум отсутствует, т.к. в этой области отсутствует минимум пропускания отдельного монослоя. Также имеют место значительные различия и при формировании ФЗЗ (в области длин волн $\lambda \approx 0.73-0.78$ мкм для рассматриваемых параметров слоёв) между системами ПФК и частично упорядоченных монослоёв частиц. В системе ПФК запрещённая зона более симметрична и имеет более резкие границы в сравнении с системой из частично упорядоченных монослоев. Значения максимумов отражения в области ФЗЗ также заметно различаются.

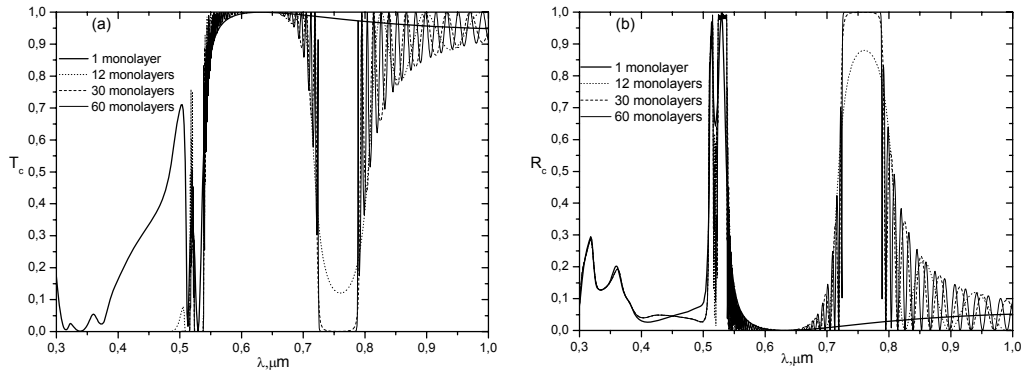


Рис. 3. Спектры коэффициентов когерентного пропускания T_c (a) и отражения R_c (b) отдельного монослоя (ПФК) с гексагональной упаковкой из частиц Al_2O_3 (жирная линия) и мультислоя, состоящего из разного числа таких монослоев (тонкие линии). $h=0.3$ мкм, $D=0.3$ мкм, $\eta=0.5$.

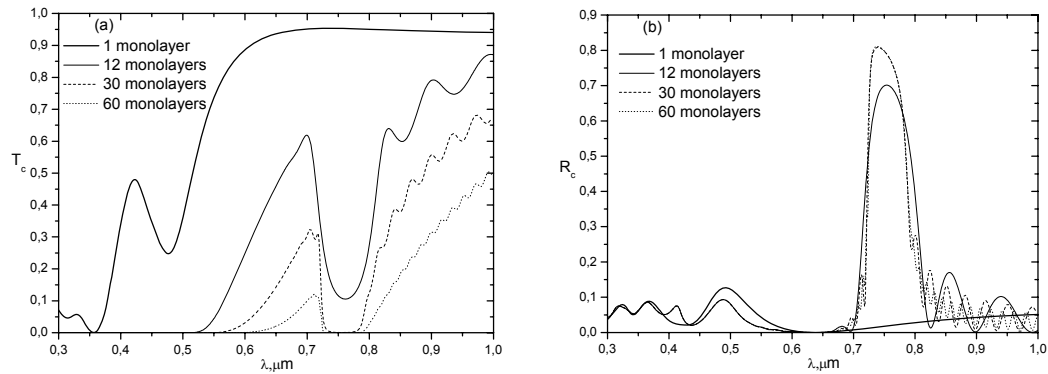


Рис. 4. Спектры коэффициентов когерентного пропускания T_c (a) и отражения R_c (b) отдельного монослоя частично упорядоченных частиц Al_2O_3 (жирная линия) и системы, состоящей из разного числа таких монослоёв (тонкие линии). $h=0.3$ мкм, $D=0.3$ мкм, $\eta=0.5$.

В системе из частично упорядоченных монослоёв максимум отражения в области ФЗЗ $R_{c,\max} \approx 0.81$ на длине волны $\lambda \approx 0.738$ мкм, в то время как у мультислоя ПФК в области ФЗЗ значение $R_{c,\max} \approx 1$. Это означает, что используя системы на основе планарных ФК можно создавать более качественные многослойные селективные отражатели и полосовые фильтры. Изложенные результаты можно использовать для решения задачи контроля степени идеальности упаковки частиц фотонного кристалла по анализу спектральных зависимостей T_c и R_c .

4. Заключение

В квазикристаллическом приближении статистической теории многократного рассеяния волн проведен расчёт спектров коэффициентов когерентного пропускания и отражения монослоёв частиц Al_2O_3 с разным типом пространственной упорядоченности. В рамках этого приближения описаны интерференционные минимумы пропускания частично упорядоченных и регулярно упакованных монослоёв частиц.

В рамках метода матрицы переноса рассчитаны коэффициенты когерентного пропускания и отражения многослойной системы, состоящей из плоскопараллельных частично упорядоченных и сильно упорядоченных (ПФК) монослоёв частиц. В такой системе реализуются экстремумы на спектрах коэффициентов когерентного пропускания и отражения, обусловленные периодичностью изменения структуры слоя в направлении падающего света. При толщинах монослоёв и расстояниях между ними, сравнимых с длиной волны, формируется фотонная запрещённая зона.

Показано, что в многослойной системе, состоящей из ПФК, коэффициент отражения в области ФЗЗ, в отличие от системы частично упорядоченных монослоёв, близок к единице уже при небольшом числе монослоёв. Абсолютные значения минимумов пропускания в области ФЗЗ при одинаковом количестве монослоев различаются незначительно. ФЗЗ многослойной системы ПФК симметричнее, чем ФЗЗ системы частично упорядоченных монослоёв.

Результаты работы могут быть использованы для решения задачи контроля степени идеальности упаковки частиц по анализу спектральных зависимостей коэффициентов когерентного пропускания и отражения, при разработке и изготовлении многослойных антиотражающих покрытий, диффузных рассеивателей, фильтров пропускания и отражения.

Литература

1. Lax M. / Multiple Scattering of Waves II. The effective field for dense systems // Phys. Rev. -1952. –Vol. 85, -P. 621-629.
2. Katsidis C.C., Siapkias D.I. / General transfer-matrix method for optical multilayer systems with coherent, partially coherent, and incoherent interference // Appl. Opt. - 2002. – Vol. 41, -P. 3978-3987.
3. Мискевич А.А., Лойко В.А. / Когерентное пропускание и отражение двумерного планарного фотонного кристалла // ЖЭТФ - 2011. – Т. 140, №1(7). – С. 5-20.
4. Palik E.D., editor. Handbook of optical constants of solids. San Diego: Academic, 1985.

Spectra of coherent transmission and reflection coefficients of multilayer structure of alumina spherical particles

A.A. Miskevich, V.A. Loiko

*B.I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus,
68 Nezavisimosti Ave., Minsk, Belarus 220072
e-mail: miskevic@dragon.bas-net.by*

The spectra of coherent transmission and reflection coefficients of a system of plane-parallel monolayers of alumina particles are considered. In the quasi-crystalline approximation of the theory of multiple scattering of waves the coherent transmission and reflection coefficients of individual monolayers of regularly-packed and partially-ordered particles are calculated. With using the obtained coefficients the coherent transmission and reflection coefficients of multilayered system of monolayers of alumina particles are calculated under the transfer matrix method. The three types of interference minima of coherent transmission coefficients of multilayer system are described. The results can be used to solve the problem of particles packing ideality control by analysis of coherent transmission and reflection coefficients.

Keywords: quasicrystalline approximation, coherent transmission and reflection, multilayer periodic structure, transfer matrix method, alumina

Исследование спектральных характеристик лазеров эталона для волоконно-оптические системы связи и передачи информации

А.В. Холенков

*Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси,
220072 Беларусь, Минск, пр. Независимости 68
e-mail: holenkov@dragon.bas-net.by*

В работе приведены результаты измерений спектральных характеристик источников лазерного излучения, входящих в состав создаваемого в Институте физики эталона единиц средней мощности, ослабления и длины волны оптического излучения для волоконно-оптические системы связи и передачи информации (ВОСП). Проведены измерения длины волны и спектрального распределения плотности мощности лазерного излучения с длинами волн 852, 1309, 1547 и 1627 нм с помощью дифракционного Эшелле-спектрографа и сканирующего интерферометра Фабри-Перо с областью дисперсии 1,5 ГГц.

Ключевые слова: длина волны, спектральная ширина линии, эшелле-спектрометр, интерферометр Фабри-Перо.

Введение

Волоконно-оптические системы связи и передачи информации (ВОСП) являются основным направлением развития телекоммуникационных систем. К качеству передачи информации предъявляются всё более высокие требования. Для того, чтобы ВОСП соответствовали современным стандартам, требуется создание новых средств измерений и эталонов, позволяющих контролировать их параметры.

В настоящее время широко используются ВОСП с временным и спектральным уплотнением, в которых информация передается по нескольким каналам, каждый из которых работает на своей длине волны, отстоящей от соседней менее чем на 0,4 нм. Соответственно для таких систем требуются лазеры, имеющие узкие спектральные линии излучения, длины волн которых определены с высокой точностью.

В данной работе приводятся результаты исследования спектральных и энергетических характеристик источников оптического излучения создаваемого в Беларуси эталона единиц средней мощности, ослабления и длины волны оптического излучения для ВОСП. Создание эталона с учетом рекомендаций международных стандартов не только обеспечит единство измерений параметров ВОСП, но также и позволит повысить требования к метрологическим характеристикам компонент создаваемого оборудования и, прежде всего, к источникам излучения.

1. Исследование спектральных характеристик

В качестве источников лазерного излучения в эталоне используются лазерные диоды с длинами волн 655, 851, 1309, 1547 и 1628 нм, конструктивно выполненные в виде единого блока стабилизированных источников излучения. Стабилизация мощности лазерного излучения осуществляется за счет поддержания постоянной температуры лазерных диодов с помощью термоэлектрических охладителей и использования специальных схем стабилизации.

Измерения спектральных характеристик лазеров эталона проводились в соответствии со стандартом [1] с использованием эшелле-спектрографа и сканирующих интерферометров Фабри-Перо [2]. На Рис. 1 представлено спектральное распределение излучения лазера с длиной волны 1309 нм при разных уровнях выходной мощности, а также осциллограмма сигнала сканирующего интерферометра Фабри-Перо.

Видно, что с увеличением мощности генерации происходит сдвиг спектра излучения в длинноволновую область. При увеличении тока накачки от минимального до максимального значения спектр излучения смещается на 236 пм. Аппаратная ширина эшелле-спектрометра в диапазоне длин волн от 1309 до 1627 нм изменяется от 0,02 до 0,03 нм, что сравнимо с измеренной шириной спектра излучения (Рис. 1 (а)). На осциллограмме представлен вид спектра лазера в двух соседних порядках (Рис. 1 (b)). Область дисперсии сканирующих интерферометров Фабри-Перо 1,5 ГГц, что на длине волны 1309 нм составляет 8,57 пм. Соответственно, измеренная ширина линии составляет 37 фм, что в свою очередь сравнимо с шириной аппаратной функции интерферометра Фабри-Перо. Таким образом, можно сделать вывод, что данный лазер является одночастотным с шириной линии менее 37 фм.

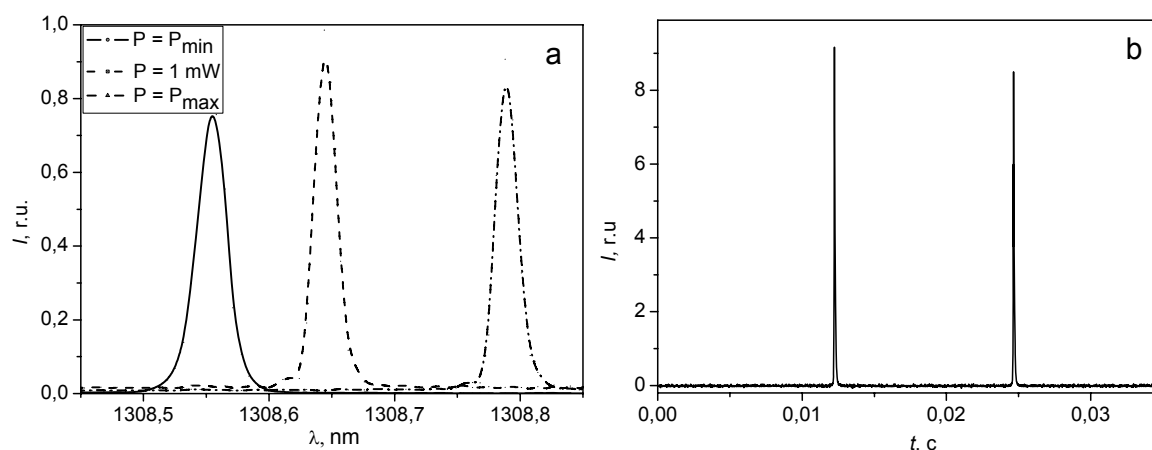


Рис. 1. Спектр излучения лазера с длиной волны $\lambda=1309$ нм (а) и осциллограмма сигнала сканирующего интерферометра Фабри-Перо (b).

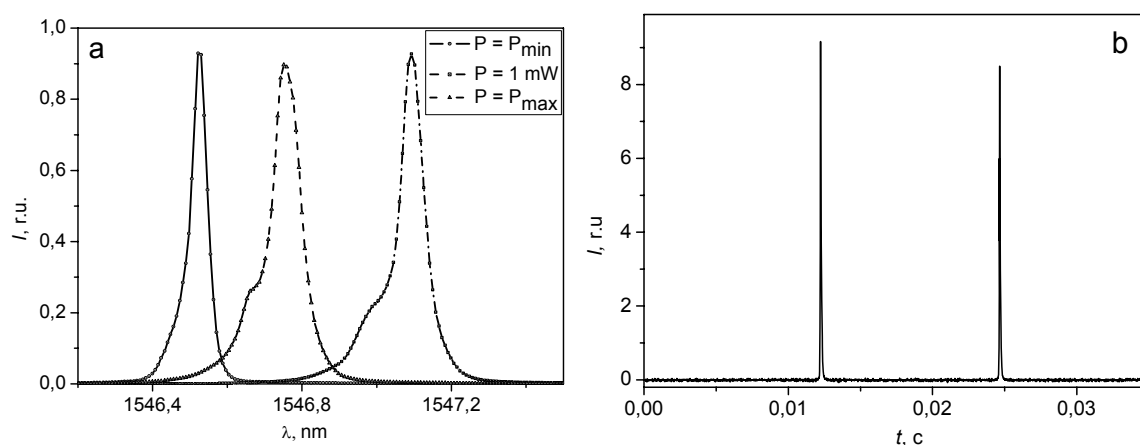


Рис. 2. Спектр излучения лазера с длиной волны $\lambda=1547$ нм (а) и осциллограмма сигнала сканирующего интерферометра Фабри-Перо (b).

Гораздо больший интерес представляет спектральное распределение излучения лазера с длиной волны 1547 нм (Рис. 2). Сдвиг спектра при увеличении тока накачки составляет 570 пм, кроме того, происходит увеличение ширины спектра, которая при максимальном токе накачки составляет 86 пм (Рис. 2 (а)). При этом осциллограмма

сигнала сканирующего интерферометра Фабри-Перо (Рис. 2 (b)) показывает, что на самом деле спектр состоит из набора спектральных компонент с ширинами менее 36 фм, суммарная ширина которых превышает 11,97 нм (область свободной дисперсии интерферометра).

Спектр лазера с длиной волны 1627 нм является наиболее сложным и нестабильным (Рис. 3). Даже при минимальном уровне накачки спектр лазера имеет сложный вид (Рис. 3 (b)). При увеличении накачки происходит сдвиг спектра в длинноволновую область, а также изменяется вид спектра вследствие того, что возникает генерация не только поперечных, но продольных мод (Рис. 3 (a)).

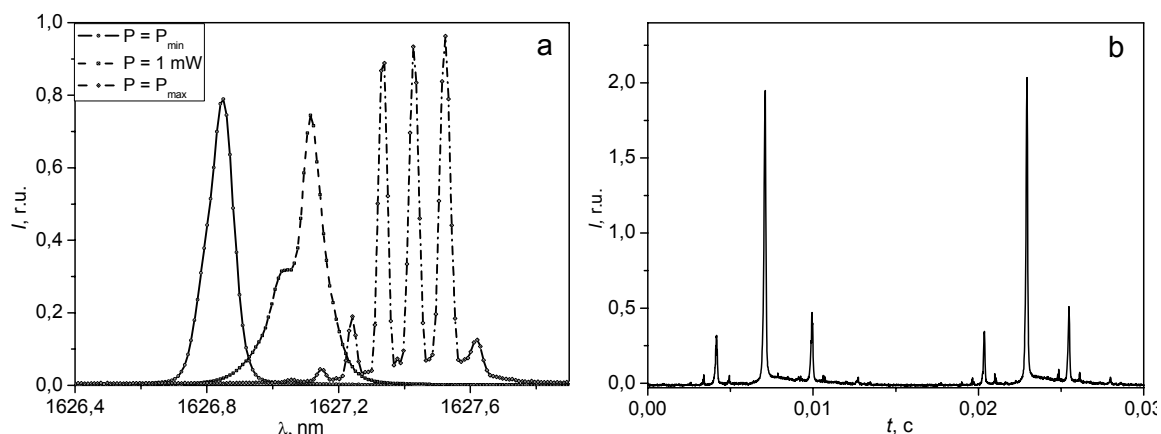


Рис. 3. Спектр излучения лазера с длиной волны $\lambda=1627$ нм (a) и осциллограмма сигнала сканирующего интерферометра Фабри-Перо (b).

Спектр излучения многомодового лазера с длиной волны 852 нм при минимальном токе накачки состоит из двух спектральных компонент шириной менее 0,02 нм каждая, отстоящих друг от друга на расстоянии 0,0375 нм, причем интенсивность коротковолновой компоненты составляет не более 25% от интенсивности длинноволновой (Рис. 4 (a)). При увеличении тока накачки происходит сдвиг этих двух спектральных компонент в длинноволновую область, а в коротковолновой части спектра появляются набор дополнительных спектральных компонент, интенсивность которых возрастает с увеличением тока накачки, при этом ширина спектра генерации при максимальной мощности излучения достигает 3 нм (Рис. 4 (b)).

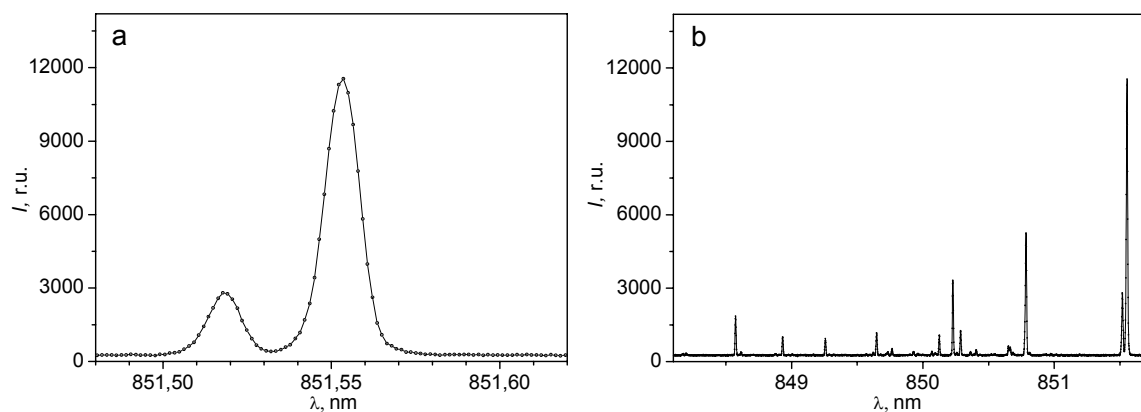


Рис. 4. Спектр излучения лазера с длиной волны $\lambda=852$ нм.

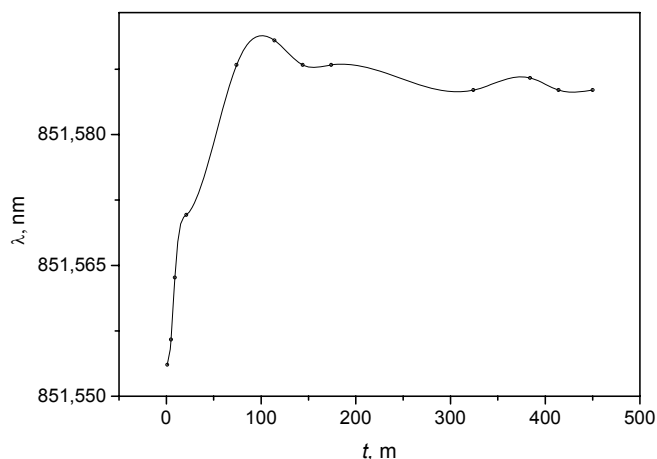


Рис. 5. Временная зависимость длины волны спектральной компоненты с максимальной интенсивностью многомодового лазера.

При создании эталона особое внимание уделялось временной стабильности спектральных характеристик излучения лазеров. Проведенные исследования спектральных характеристик в течение девяти непрерывной часов работы лазера с длиной волны 852 нм показали, что вид спектрального распределения мощности излучения с течением времени не изменяется. Вместе с тем, несмотря на поддержание постоянной температуры лазерных диодов с помощью термоэлектрических охладителей и использования специальных схем стабилизации, наблюдается в течение 100 минут от момента включения лазера смещение спектра излучения в длинноволновую область приблизительно на 0,04 нм (Рис. 5). В дальнейшем вид и положение спектра остаются практически неизменными.

Заключение

В спецификации лазерных диодов с длинами волн 1309,1547 и 1627 нм было указано, что они являются одномодовыми. Однако результаты исследований показывают, что на самом деле одномодовым является только лазер с длиной волны 1309 нм. Спектр лазеров с длинами волн 1547 и 1627 нм имеет сложную структуру вследствие генерации поперечных мод, при этом в спектре лазера с длиной волны 1627 нм при больших мощностях накачки возникает также генерация продольных мод.

У всех исследуемых лазерных диодов с ростом накачки происходил сдвиг спектра на 236-680 пм в длинноволновую область. Помимо этого, спектр многомодового лазера с длиной волны 852 нм изменяется со временем и стабилизируется в течение примерно 100 минут с момента включения лазера.

Проведенные исследования энергетических характеристик излучения позволят уменьшить неопределенности воспроизведения единицы средней мощности и длины волны лазерного излучения эталоном единиц средней мощности, ослабления и длины волны оптического излучения.

Литература

1. СТБ ИСО 13695-2005. Оптика и фотоника. Лазеры и относящиеся к лазерам оборудование. Методы испытаний при определении спектральных характеристик лазеров. –Мн.: Госстандарт Республики Беларусь, 2006.

2. Исаевич А.В., Черников В.С, Холенков А.В. Комплекс установок для измерения спектральных характеристик лазерного излучения // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Сер. физ.-мат. науки. 2008. № 6. С. 137-145.

Research of spectral characteristics of standard for fiber-optic transmission systems

A.V. Holenkov

*B.I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus,
68 Nezavisimosti Ave., Minsk, Belarus 220072
e-mail: holenkov@dragon.bas-net.by*

In the article the results of measurements of spectral characteristics of lasers which are a part of created in Institute of Physics standard of average power, loss and wavelength of optical radiation for fiber-optical communication systems are presented . Wavelength and spectral power distribution measurements of laser radiation with wavelength 852, 1309, 1547 and 1627 nanometres are made by Echelle-spectrometer and scanning Fabri-Perot interferometer with 1,5 GHz free spectral range.

Keywords: wavelength, spectral linewidth, echelle-spectrometer, Pabri-Perot interferometer.

СЕКЦИЯ:

ФИЗИКА НАНОСТРУКТУР

Структура, магнитные и магнитотранспортные свойства нанокомпозитов FeCoZr-CaF₂, синтезированных в атмосфере с переменным содержанием кислорода

Ю.В. Касюк^a, Ю.А. Федотова^a, И.А. Свито^b, J. Przewoznik^c, Cz. Kapusta^c

^a *Национальный центр физики частиц и высоких энергий БГУ, 220040 Минск, Беларусь*

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

^c *AGH Университет Науки и Технологий, 30-059 Краков, Польша*

e-mail: julia-nechaj@yandex.ru

В работе представлены результаты исследования структурно-фазового состава (электронная микроскопия, дифракция электронов, ядерная гамма-резонансная спектроскопия), магнитные (вибрационная магнитометрия) и магнитотранспортные (2-зондовый метод) свойства нанокомпозиционных пленок FeCoZr-CaF₂, синтезированных в бескислородной и кислородсодержащей атмосфере. Обнаружено преимущественное направление магнитных моментов наночастиц α -FeCo(Zr) в пленках с высоким содержанием металлического сплава. Установлено усиление низкотемпературного магниторезистивного эффекта в композитах с частично окисленными гранулами.

Ключевые слова: гранулированный нанокомпозит, окисление, магнитная анизотропия, спин-зависимое туннелирование.

Введение

Гранулированные нанокомпозиты (ГНК), состоящих из наноразмерных металлических частиц (гранул), случайным образом распределенных в диэлектрической матрице, представляют интерес для исследования ввиду их практической применимости для создания различных магнитоэлектронных устройств. Ранее показано [1-2], что пленки FeCoZr-Al₂O₃, Co-Al-O с гранулированной структурой обладают такими практически значимыми свойствами, как повышенный магниторезистивный эффект (вследствие поверхностного окисления металлических гранул) [1], анизотропия формы частиц (рост в направлении, перпендикулярном плоскости образца) [2], дающие возможность применения данных материалов при разработке сенсоров магнитного поля и носителей со сверхвысокой плотностью записи информации. Проявляемые такими материалами свойства определяются многими факторами, среди которых химический состав, тип кристаллической решетки частиц и матрицы, размер, форма и состояние поверхности гранул, а также их взаимодействие с окружающей матрицей и соседними гранулами. Таким образом, изменяя морфологию, состав и строение наночастиц можно влиять на свойства материалов на их основе.

В данной работе проведен анализ структуры и свойств ГНК пленок FeCoZr-CaF₂ с варьируемым соотношением металлической и диэлектрической фракций, осажденных в атмосфере с переменным давлением кислорода. Исследовалось влияние окисления наночастиц на магнитотранспортные свойства пленок. Кроме того, изучалась возможность формирования в этих материалах скоррелированных по направлению магнитных моментов металлических частиц в результате анизотропии их формы.

1. Методики синтеза образцов и их исследования

ГНК пленки (Fe₄₅Co₄₅Zr₁₀)_x(CaF₂)_{100-x}, 16 ат.% $\leq x \leq 75$ ат.% ($h = 1 - 6$ мкм), синтезировались методом ионно-лучевого распыления составных мишеней в атмосферах Ar и Ar+O₂ ($P_O = 4,3$ и $9,8$ мПа). Структура пленок исследовалась просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) (Philips EM400T, 120 кВ). Анализ структурно-фазового состава ГНК проводился методами дифракции электронов и трансмиссионной ядерной гамма-резонансной (ЯГР) спектроскопии (⁵⁷Fe).

Магнитные свойства нанокompозитов исследовались методом вибрационной магнитометрии (Quantum Design VSM-PPMS) в диапазоне температур $T = 2 - 300$ К и магнитных полей $H = 0 - 89$ кЭ. Кривые намагниченности $M(H)$ приведены после вычитания магнитного сигнала от керамической подложки и нормировки полученного магнитного момента пленок на массу FeCo. Полевые ($H = 0 - 80$ кЭ) и температурные ($T = 10-300$ К) зависимости магнитосопротивления (МС) $\Delta\rho/\rho_0$ нанокompозитов измерялись 2-х зондовым методом (High Field Measurement System).

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

2.1 Структура и фазовый состав пленок FeCoZr-CaF₂

ПЭМ пленок с $x = 38-39$ ат.%, синтезированных в атмосфере с разным P_O (0 и 9,8 мПа; рис. 1 а и б), подтвердила гранулированную структуру нанокompозитов. Наночастицы в исследуемых ГНК обладают близкой к сферической формой и размерами $\langle D \rangle \sim 3,3$ и 4,4 нм. Присутствует незначительная дисперсия по размерам гранул, которая описывается логнормальным распределением. Наночастицы разделены прослойками матрицы CaF₂ и практически не контактируют между собой.

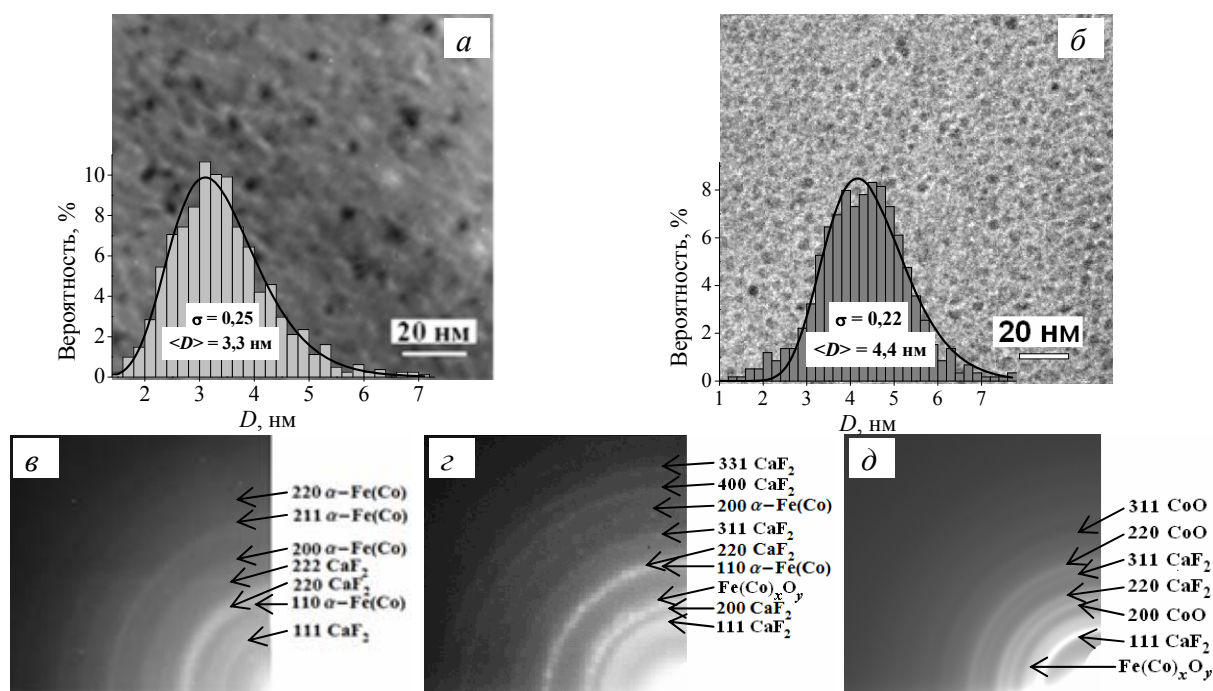


Рис. 1. Изображения ПЭМ (а, б) и электронограммы (в-д) плёнок $(\text{FeCoZr})_{39}(\text{CaF}_2)_{61}$, $P_O = 0$ (а, в); $(\text{FeCoZr})_{36}(\text{CaF}_2)_{64}$, $P_O = 4,3$ мПа (г); $(\text{FeCoZr})_{36}(\text{CaF}_2)_{64}$, $P_O = 9,8$ мПа (б, д)

Фазовый состав наночастиц, определенный из дифракции электронов, существенно различен для пленок, полученных в разных атмосферах (рис. 1 в-д). Наночастицы в ГНК, осажденных в бескислородной среде, представляют собой сплав $\alpha\text{-FeCo(Zr)}$ с ОЦК структурой, тогда как в пленках, полученных при $P_O = 9,8$ мПа, они состоят из комбинации оксидов CoO (FeO) с ГЦК решеткой и Fe_3O_4 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) в аморфном (слабо упорядоченном) состоянии. На электронограммах пленок, синтезированных при $P_O = 4,3$ мПа, наблюдаются кольца от неокисленного сплава $\alpha\text{-FeCo(Zr)}$ и оксидов Fe_3O_4 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), что свидетельствует о частичном окислении гранул

в данных образцах. Матрица CaF_2 во всех исследованных ГНК является кристаллической (ГЦК решетка).

2.2 Перпендикулярная магнитная анизотропия в пленках FeCoZr-CaF_2

ЯГР-спектроскопия неокисленных пленок FeCoZr-CaF_2 позволяет проследить трансформацию атомного окружения Fe и магнитного состояния наночастиц в ГНК с увеличением концентрации FeCoZr . Аппроксимация спектров пленок с низким содержанием FeCoZr ($x = 29\text{--}39$ ат.%) показала, что частицы металлического сплава $\alpha\text{-FeCo(Zr)}$ находятся в суперпарамагнитном (СП) состоянии (рис. 2 а). СП состояние наночастиц при комнатной температуре обусловлено их малым размером (см. рис. 1 а), который существенно меньше критического размера, отделяющего СП частицы от частиц в ферромагнитном (ФМ) состоянии (~ 10 нм для $\alpha\text{-Fe}$ [3]). ГНК с высоким вкладом FeCoZr ($x \sim 73$ ат.%) содержат ферромагнитно взаимодействующие частицы $\alpha\text{-FeCo(Zr)}$. Уширенный синглет, присутствующий в спектрах образцов с промежуточным содержанием FeCoZr ($x \sim 39\text{--}44$ ат.%), свидетельствует о проявлении ферромагнитного взаимодействия между наночастицами через немагнитные прослойки матрицы.

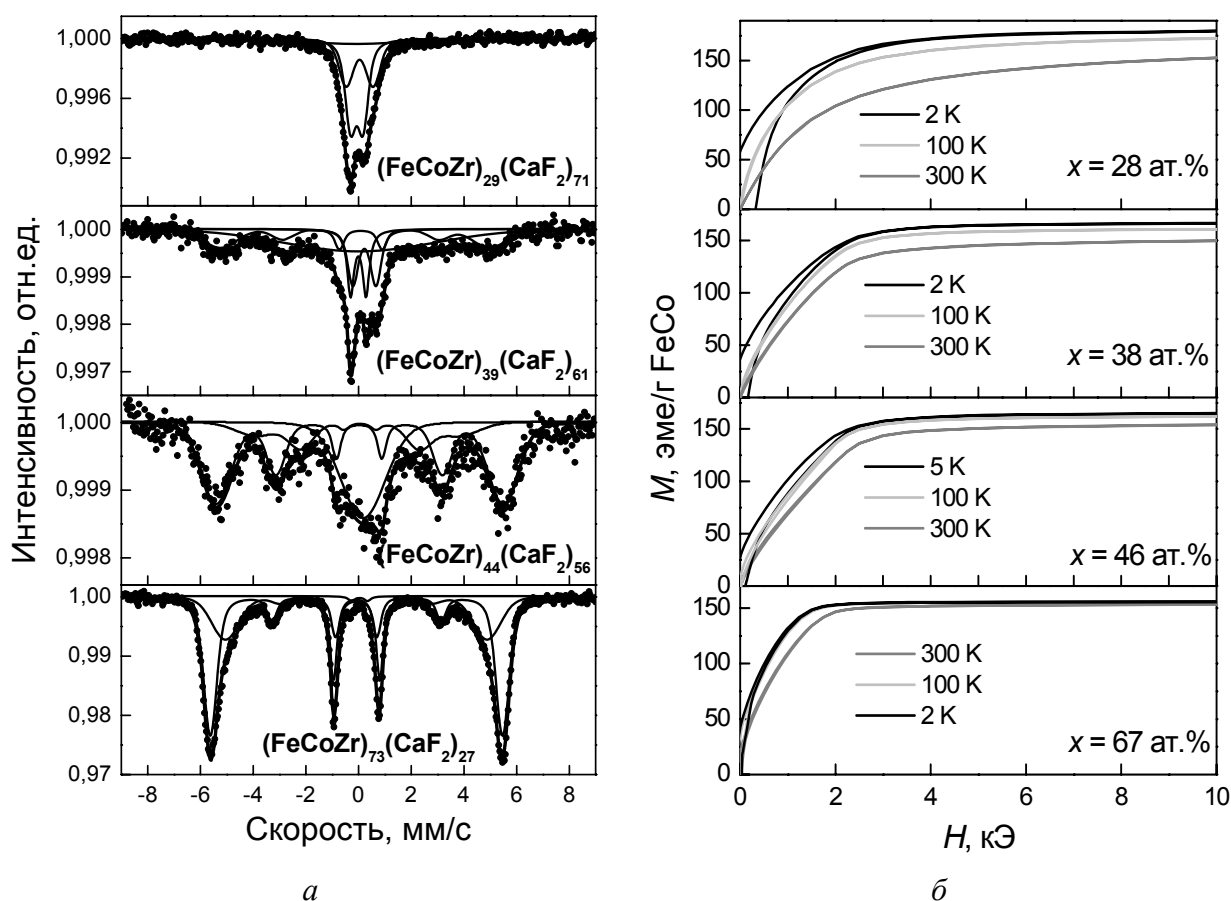


Рис. 2. ЯГР-спектры (а) и кривые намагниченности (б) ГНК пленок $(\text{FeCoZr})_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$, $28 \leq x \leq 73$ ат.%, синтезированных в бескислородной атмосфере

СП состояние наночастиц в пленке $(\text{FeCoZr})_{28}(\text{CaF}_2)_{72}$ подтверждает также характер кривых намагниченности данного ГНК (рис. 2 б), для которых не наблюдается

насыщение зависимостей в высоких полях (до 20-80 кЭ в зависимости от T). При увеличении x происходит постепенный переход к ФМ состоянию наночастиц, что обусловлено увеличением их размеров и агломерацией в крупные комплексы. Это проявляется в снижении поля насыщения зависимостей $M(H)$ до 2 кЭ и в отсутствии различий между кривыми намагниченности, измеренными при разных T .

Важная особенность структуры и магнитных свойств ГНК FeCoZr-CaF_2 с высоким содержанием FeCoZr связана с анизотропией направлений магнитных моментов частиц. Она проявляется в наблюдаемом соотношении интенсивностей спектральных линий в секстетах ($h_3:h_2:h_1$) ЯГР-спектров, которое для образца $(\text{FeCoZr})_{73}(\text{CaF}_2)_{27}$ составляет $3 : \sim 0,3 : 1$ (рис. 2 а). Это является следствием практически перпендикулярной к плоскости пленки ориентации магнитных моментов атомов Fe. Оценка угла θ между нормалью к плоскости пленки и направлением магнитных моментов частиц из соотношения интенсивностей линий приводит к значению $\theta \sim 20^\circ$ [4]. Кривые намагниченности соответствующих образцов (рис. 2 б) характеризуются наличием двух линейных участков – участок практически линейного роста намагниченности в области малых полей и область насыщения в полях $H > 2-4$ кЭ. Наличие точки перегиба в области достаточно высоких полей 2-3 кЭ (поле анизотропии), свидетельствует о том, что ось легкого намагничивания не лежит в плоскости пленки, т.е. параллельно прикладываемому полю.

Возникновение преимущественного направления магнитных моментов гранул, перпендикулярного плоскости пленки, вероятно связано с анизотропией формы металлических частиц, т.е. с ростом т.н. столбчатых структур [2]. Причины подобной анизотропии роста, вероятно, связаны с большой разницей в величине поверхностных энергий FeCoZr и CaF_2 , играющей значительную роль в процессах упорядочения частиц при напылении.

2.3 Усиление магниторезистивного эффекта в окисленных пленках

Анализ МС неокисленных ГНК FeCoZr-CaF_2 показал [4], что в пленках с $x = 24-33$ ат.% электротранспорт осуществляется по туннельному спин-зависимому механизму, тогда как при более высоких значениях x наблюдается формирование сплошной токопроводящей сети и смена режима проводимости на металлический (МС ~ 0 для $x = 58$ ат.%). Величина эффекта МС не превышает 2,5% для пленки с $x = 24$ ат.%, тогда как для образца с $x = 33$ ат.% данный параметр снижается до $\sim 0,2$ %. ГНК пленки, содержащие частично окисленные гранулы ($P_O = 4,3$ мПа) демонстрируют спин-зависимый механизм проводимости в широкой области x (рис. 3 а, б). Это обусловлено формированием оксидного слоя на поверхности наночастиц, препятствующего их агломерации в сплошную токопроводящую сеть.

В отличие от неокисленных ГНК, температурные зависимости МС окисленных образцов характеризуются монотонным ростом эффекта с понижением температуры (рис. 3 в), а полевые зависимости МС всех исследованных составов не выходят на насыщение в полях до 80 кЭ в широком температурном диапазоне $T = 10-300$ К (рис. 3 а). Очевидной, таким образом, является высокая степень разупорядочения направлений магнитных моментов наночастиц в окисленных композитах. Обращают на себя внимание также высокие значения эффекта отрицательного МС для окисленных пленок в низких температурах (7-8 % при $T = 10-25$ К), не наблюдавшиеся в композитах, полученных в бескислородной среде. Данные наблюдения, вероятно, связаны с присутствием оксидных оболочек вокруг металлических наночастиц.

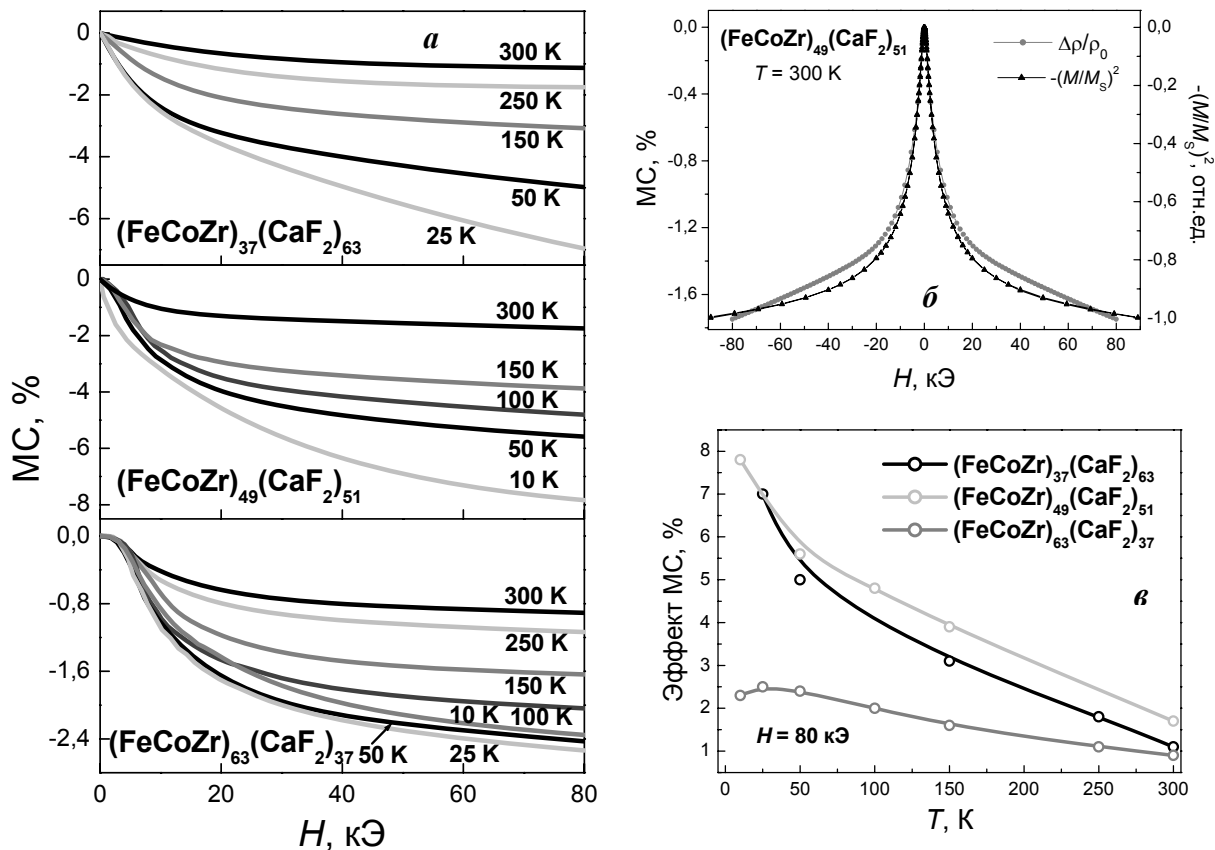


Рис. 3. Полевые (а) и температурные (б) зависимости МС, а также корреляция зависимостей МС(H) и $-(M/M_s)^2(H)$ (б) окисленных FeCoZr-CaF₂ ($P_0 = 4,3 \text{ мПа}$)

Заключение

Таким образом, синтез ГНК пленок FeCoZr-CaF₂ в атмосферах с разным содержанием кислорода, приводит к трансформации фазового состава наночастиц по мере увеличения давления кислорода в камере от $\alpha\text{-FeCo(Zr)}$ до кристаллического CoO (FeO). Усиленный в частично окисленных пленках низкотемпературный магниторезистивный эффект обусловлен образованием оксидных оболочек вокруг наночастиц. Обнаруженное методом ЯГР-спектроскопии в неокисленных пленках с высоким содержанием FeCoZr ($x \sim 67\text{-}73 \text{ ат. \%}$) преимущественное направление магнитных моментов гранул, перпендикулярное плоскости пленки, вероятно, вызвано анизотропией формы металлических частиц, то есть ростом столбчатых структур.

Литература

1. Fedotova J.A., Przewoznik J., Kapusta Cz., Milosavljevic M., Kasiuk J.V., Zukrowski J., Sikora M., Maximenko A.A., Szeptietowska D., Homewood K.P. / Magnetoresistance in FeCoZr-Al₂O₃ nanocomposite films containing 'metal core-oxide shell' nanogranules // J. Phys. D: Appl. Phys. - 2011. - Vol. 44. - P. 495001–495012.
2. Тимофеев А.А., Рябченко С.М., Калита В.М., Лозенко А.Ф., Троценко П.А., Стогней О.В., Ситников А.В. / Ростовая перпендикулярная анизотропия гранул в наногранулярных ферромагнитных пленках Co-Al-O // ФТТ - 2011. - Т. 53, №. 3. - P. 463–471.
3. Dong X.L., Zhang Z.D., Jin S.R., Kim B.K. / Characterization and magnetic properties of Fe-Co ultrafine particles // J. Magn. Magn. Mater. - 2000. - Vol. 210. P. 143–149.

4. Касюк Ю.В., Федотова Ю.А., Свито И.А., Калинин Ю.Е., Ситников А.В. / Влияние ближнего порядка в наночастицах FeCoZr на электрические и магнитотранспортные свойства нанокомпозитов FeCoZr–CaF₂ // ФТТ - 2012. - Т. 54, №. 10. - Р. 1963–1970.

Structure, magnetic and magnetotransport properties of FeCoZr-CaF₂ nanocomposites synthesized in atmosphere with variable oxygen content

J.V. Kasiuk ^a, J.A. Fedotova ^a, I.A. Svito ^b, J. Przewoznik ^c, Cz. Kapusta ^c,

^a *NC PHEP BSU, 153 M.Bogdanovich str., 220040 Minsk, Belarus*

^b *Belorussian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus*

^c *AGH University of Science and Technology, 30 Mickiewicza Ave., 30-059 Krakow, Poland*
e-mail: julia-nechaj@yandex.ru

The results of structure (electron microscopy), phase composition (diffraction of electrons, Mössbauer spectroscopy), magnetic (vibrating sample magnetometry) and magnetoresistive (2-probe method) properties analysis for FeCoZr-CaF₂ nanocomposite films are presented in the work. The films were obtained in oxygen-free and oxygen-containing atmosphere. Anisotropy of magnetic moments directions of α -FeCo(Zr) granules in nanocomposites with high FeCoZr concentration was detected. The enhancement of low temperature magnetoresistive effect was established for the films with partially oxidized granules.

Keywords: granular nanocomposite, oxidation, magnetic anisotropy, spin-dependent tunneling

Оптическая спектроскопия тонких пленок SnS

С.А. Башкиров, В.Ф. Гременок

*Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по
материаловедению, 220072, Беларусь, Минск, ул. П. Бровки, 19
e-mail: bashkirov@physics.by*

Сульфид олова (SnS) представляет интерес для оптоэлектроники и рассматривается как перспективный поглощающий материал для тонкопленочных солнечных элементов. В работе исследованы оптические свойства пленок SnS, полученных термическим вакуумным методом «горячей стенки» при температуре подложек 220-350 °С. Спектры пропускания и отражения получены в спектральном интервале 400-2500 нм с использованием спектрометра SPECORD PC 210 UV-VIS. Рассчитаны спектры коэффициентов экстинкции и преломления, определены значения ширины запрещенной зоны в зависимости от условий получения пленок.

Ключевые слова. Сульфид олова, спектры пропускания, спектры отражения, тонкие пленки.

1. Введение

Сульфид олова SnS ввиду высоких значений коэффициента оптического поглощения в видимой и ближней ИК-области спектра представляет интерес для оптоэлектроники. В ряде работ обсуждаются перспективы использования SnS в качестве поглощающего материала в тонкопленочных солнечных элементах [1, 2].

SnS относится к классу полупроводников $A^{IV}B^{VI}$, имеет слоистую структуру, и образует две орторомбической кристаллические фазы: при $T < 878$ К α -фаза со структурой *B16* (структурный тип GeS, пр. гр. *Pbnm*) и при $T > 878$ К β -фаза со структурой *B33* (структурный тип TlI, пр. гр. *Cmcm*) [3]. Наряду с SnS в системе олово – сера возможно образование кристаллических фаз состава SnS_2 [4], а также Sn_2S_3 и Sn_3S_4 [5].

Ранее мы сообщали о получении тонких пленок SnS на стеклянных подложках методом «горячей стенки» [6], который представляет собой разновидность метода термического испарения и отличается использованием нагретой трубки для переноса паров осаждаемого материала, что позволяет проводить процесс осаждения в условиях, близких к термодинамическому равновесию. Использование данного метода позволяет получать однофазные пленки SnS со стехиометрическим составом и кристаллической структурой, соответствующей стандартам [7,8].

В настоящей работе исследуются спектры пропускания и отражения пленок SnS, полученных методом «горячей стенки». На основе полученных спектров рассчитаны спектральные распределения коэффициентов экстинкции и преломления, определены значения ширины запрещенной зоны в зависимости от режимов получения пленок. Спектры пропускания и отражения получены в спектральном интервале 600-3000 нм с использованием спектрометра SPECORD PC 210 UV-VIS

2. Получение пленок

В настоящей работе исследовались пленки, полученные методом «горячей стенки» в вакууме при давлении $5 \cdot 10^{-4}$ Па, температуре стенок 550 °С, расстоянии между испаряемым материалом и подложкой 12 см [6-8]. Температура подложек T_s и время напыления τ варьировались в интервалах 220 – 350 °С и 10 – 50 мин соответственно. Выбор температуры стенок объясняется необходимостью сублимационного испарения материала. Выбор температур подложки обусловлен тем, что при указанных температурах пар SnS не разлагается и состоит преимущественно из двухатомных молекул SnS и их димеров Sn_2S_2 , что минимизирует отклонения от

стехиометрии конденсированной фазы SnS. Время напыления выбиралось исходя из необходимости получения пленок в широком интервале толщин.

2. Методика расчетов

Расчёт оптических констант пленок был проведен методами [9,10].

1.1 Расчет для области слабого поглощения

Для оценки спектрального распределения показателя преломления $n(\lambda)$ в области до края поглощения и в отсутствие примесного поглощения (т.е. при условии, что $k^2 \ll (n-n_0)^2$ и $k^2 \ll (n-n_1)^2$) используются следующие формулы:

$$N(\lambda) = \frac{n_0^2 + n_1^2}{2} + 2n_0n_1 \frac{T_{\max}(\lambda) - T_{\min}(\lambda)}{T_{\max}(\lambda)T_{\min}(\lambda)}, \quad (1)$$

$$n(\lambda) = \left[N(\lambda) + \left((N(\lambda))^2 - n_0^2 n_1^2 \right)^{1/2} \right]^{1/2}, \quad (2)$$

где $n(\lambda)$ – показатель преломления пленки, $n_0 = 1$ – показатель преломления воздуха, $n_1 = 1.54$ – показатель преломления подложки (стекло), $T_{\max}(\lambda)$ и $T_{\min}(\lambda)$ – значения верхней и нижней огибающих линий графика пропускания при длине волны λ соответственно.

Для оценки спектрального распределения коэффициента поглощения $\alpha(\lambda)$ и коэффициента экстинкции $k(\lambda)$ в условиях слабого поглощения используются следующие формулы:

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{d} \ln \frac{(n(\lambda) + n_0)(n_1 + n(\lambda)) \left[1 - (T_{\max}/T_{\min})^{1/2} \right]}{(n(\lambda) - n_0)(n_1 + n(\lambda)) \left[1 + (T_{\max}/T_{\min})^{1/2} \right]}, \quad (3)$$

$$k(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)\lambda}{4\pi}, \quad (4)$$

где d – толщина пленки.

Огибающие линии максимумов и минимумов $T_{\max}(\lambda)$ и $T_{\min}(\lambda)$ аппроксимированы полиномами шестой степени от λ . Показатель преломления $n(\lambda)$ рассчитан по формуле (2). Коэффициент поглощения рассчитан по формуле (3) и использованием полученных значений $n(\lambda)$. Коэффициент экстинкции $k(\lambda)$ рассчитан по формуле (4) с использованием полученных значений $\alpha(\lambda)$.

1.2 Расчет для области сильного поглощения

В области сильного поглощения выражения для пропускания и отражения имеют вид (подложка считается прозрачной):

$$T = \frac{16n_0n_1(n(\lambda)^2 + k(\lambda)^2)}{((n(\lambda) + n_1)^2 + k(\lambda)^2)(n_0 + n(\lambda))^2} \text{Exp}(-\alpha d), \quad (5)$$

$$R = \frac{(1 - n(\lambda))^2 + k(\lambda)^2}{(1 + n(\lambda))^2 + k(\lambda)^2}, \quad (6)$$

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi k(\lambda)}{\lambda}, \quad (7)$$

Уравнение (6) решается относительно $n(\lambda)$. Решение имеет вид:

$$n(\lambda) = \frac{1 + R + \sqrt{-k(\lambda)^2 + 4R + 2k(\lambda)^2 R - k(\lambda)^2 R^2}}{1 - R}, \quad (8)$$

Подстановка решения (8) с учетом выражения (7) в уравнение (5) приводит к трансцендентному уравнению вида:

$$T = f(k(\lambda), R, n_1) \exp\left(-\frac{4\pi k(\lambda)d}{\lambda}\right), \quad (9)$$

Уравнение (9) решается относительно $k(\lambda)$ методом Ньютона. Полученные значения $k(\lambda)$ подставляются в выражение (6) для расчета $n(\lambda)$ и в выражение (7) для расчета $\alpha(\lambda)$.

3. Результаты и обсуждение

На Рис. 1 представлены спектры пропускания и отражения пленок с толщинами 1.3 и 3 мкм. Выраженная интерференционная картина (Рис. 1а) наблюдается для пленок с толщиной не более 1.5-1.7 мкм.

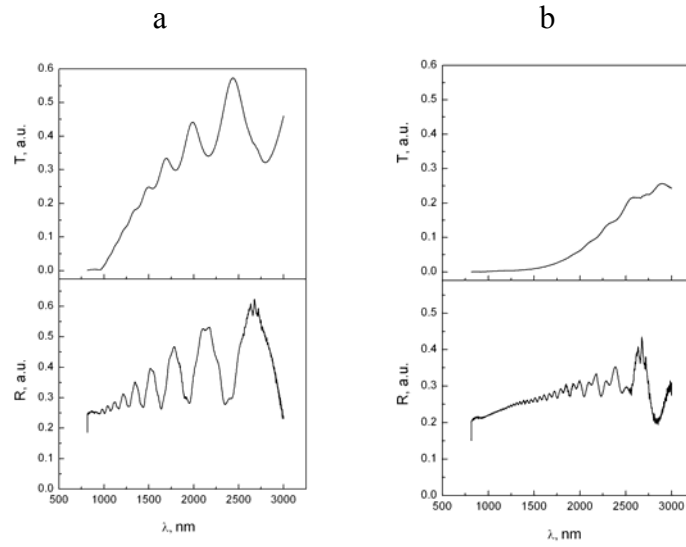


Рис. 1. Спектры пропускания и отражения пленок SnS с толщинами 1.3 мкм (а) и 3 мкм (б)

Толщины пленок, рассчитанные по положению интерференционных экстремумов, в среднем совпадают со значениями, полученными из анализа СЭМ-снимков поперечного сечения пленок, представленных в предыдущих работах [7,8].

Спектральные данные указывают на смещение области прозрачности пленок с изменением их толщины. Для оценки точного положения края поглощения и связанной с ним оптической ширины запрещенной зоны использовалось известное соотношение [11]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/n}, \quad (10)$$

где $h\nu$ - энергия фотонов, A – константа, n – показатель степени, равный 2, 2/3, 1/2 или 1/3 для прямых разрешенных, прямых запрещенных, непрямых разрешенных и непрямых запрещенных переходов соответственно.

Анализ спектров коэффициента поглощения $\alpha(h\nu)$, рассчитанных на основе спектров пропускания и отражения по формулам (1)-(9), показал, что для всех плёнок характерны прямые разрешенные оптические переходы. Рассчитанные значения оптической ширины запрещенной зоны для пленок в зависимости от толщины и условий получения представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Значения оптической ширины запрещенной зоны пленок SnS в зависимости от толщины и условий получения

t, мин	T _с , °C	d, мкм	E _g , эВ
50	220	3.0	1.22
	300	5.5	1.18
	350	12	1.08
30	220	2.0	1.24
	300	1.2	1.23
	350	8.0	1.16
10	220	0.7	1.46
	300	0.5	1.5
	350	3.0	1.18

Коэффициент поглощения пленок в области края поглощения имеет порядок 10^4 см^{-1} . Коэффициент экстинкции пленок составляет от 0.08 в области прозрачности до 0.4 в области края поглощения. Показатель преломления пленок в области прозрачности составляет $n = 3.20 \pm 0.10$, что хорошо согласуется с данными для монокристаллов ($n = 3.5$) [12]. Примечательно, что, в отличие от пленок, для монокристаллов SnS характерны не прямые оптические переходы. Также примечательно, что с увеличением толщин пленок значения E_g приближаются к значению для монокристаллов ($E_g = 1.07 \text{ эВ}$) [12].

4. Заключение

В настоящей работе исследованы оптические свойства тонких пленок SnS, полученных методом «горячей стенки» в интервале температур подложки от 220 до 350 °C. Получены спектры пропускания и отражения в интервале длин волны 400-2500 нм. На основе полученных спектров рассчитаны спектры коэффициентов экстинкции и преломления, определены значения ширины запрещенной зоны в зависимости от условий получения пленок и толщины пленок.

Результаты, представленные в настоящей работе, доказывают возможность получения методом «горячей стенки» тонких пленок SnS с воспроизводимыми оптическими свойствами, близкими к свойствам монокристаллов, и приемлемыми для фотовольтаического применения.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор № Ф12М-017) и при поддержке Гранта аспирантов НАН Беларуси.

Литература

1. Reddy, K. Photovoltaic properties of SnS based solar cells. / K. Reddy, N. Reddy, R. Miles. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells., – 2006. – Vol. 90, – P. 3041–3046.
2. Gunasekaran, M. Photovoltaic cells based on pulsed electrochemically deposited SnS and photochemically deposited CdS and $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$. / M. Gunasekaran, M. Ichimura. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells., – 2007. – Vol. 91, – P. 774–778.
3. Chattopadhyay, T. Neutron diffraction study of the structural phase transition in SnS and SnSe. / T. Chattopadhyay, J. Pannetier, H. von Schnering. // J. Phys. Chem. Solids., – 1986. – Vol. 47, – P. 879–885.
4. Albers, W. The p-T-x phase diagram of the system Sn-S. / W. Albers, K. Schol. // Philips Res. Repts., – 1961. – Vol. 16, – P. 329–342.
5. Sharma, R. The S-Sn (Sulfur-Tin) system. / R. Sharma, Y. Chang. // Bulletin of Alloy Phase Diagrams, – 1986. – Vol. 7, P. 269–273.
6. Lopez-Otero, A. Hot wall epitaxy / A. Lopez-Otero // Thin Solid Films – 1978. - Vol. 49, – P. 3-57.
7. Башкиров, С.А.. Физические свойства тонких пленок SnS, полученных методом «горячей стенки» / С.А. Башкиров, В.Ф. Гременок, В.А. Иванов. // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т.45. – С. 765–769.
8. Bashkirov, S.A. Microstructure of SnS Thin Films Obtained by Hot Wall Vacuum Deposition Method. / S.A. Bashkirov [et al.] // J. Adv. Microsc. Res. – 2011. – Vol. 6. –P. 153–158.
9. Manifacier, J.C. A simple method for the determination of the optical constants n , k and the thickness of a weakly absorbing thin film. / J. C. Manifacier, J. Gasiot, J. P. Fillard // J. Phys. E: Sci. Instrum. – 1976. – Vol. 9 – P. 1002–1004.
10. Tomlin, S.G. Optical reflection and transmission formulae for thin films. / S.G. Tomlin. // Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D), – 1968., – Vol. 1. – P. 1667–1671.
11. Ж. Панков. Оптические процессы в полупроводниках // М., «Мир», 1973.
12. Albers, W. The preparation and the electrical and optical properties of SnS crystals /W. Albers, C. Haas, V. van der Maesen //J. Phys. Chem. Solids. – 1960 – Vol. 15. – P. 306-310.

Tin sulfide (SnS) attracts attention as a promising material for optoelectronics and photovoltaic application including thin-film solar cells. The SnS thin films were deposited using hot wall vacuum deposition technique at substrate temperatures in range from 220 to 350 °C. Transmission and absorption spectra were obtained in spectral range from 400 to 2500 nm using SPECORD PC 210 UV-VIS spectrometer. Spectral distributions of the film optical constants including extinction coefficient and refraction index were calculated. The optical energy band gap values depending on the deposition conditions were examined.

Механизмы декогерентизации в открытой сферической квантовой точке

С.Е. Стародубцев

*Воронежский государственный университет,
394006 Россия, Воронеж, Университетская пл. 1
e-mail: starodubtcevs@yandex.ru*

В настоящей работе рассматривается декогерентизация электронных состояний в открытой сферической квантовой точке (ОСКТ). На примере динамики двухуровневой системы показано, что декогерентизация возникает как следствие запутывания состояний квантовой системы с состояниями окружения. В предложенной модели учитываются следующие механизмы, приводящие к потере когерентности: влияние флуктуации вакуумного поля, релаксация системы к термическому равновесию с окружением, влияние проницаемости стенок ОСКТ на время жизни электронных состояний. Вклад каждого механизма оценивался по временной динамике линейной энтропии.

Ключевые слова: декогерентизация, открытая квантовая система, энтропия, квантовые вычисления.

Введение

Декогерентизация квантовых состояний является одним из наиболее существенных препятствий на пути построения квантовых компьютеров. Взаимодействие квантовой системы и окружения приводит к квантовой корреляции двух систем, т.е. запутыванию состояний. Декогерентизацию можно понимать как релаксацию когерентности, поскольку система движется от неравновесного (когерентного) состояния к равновесному (смешанному) с возрастанием энтропии.

Процессы декогерентизации рассматриваются в различных приближениях и моделях. Первые попытки построить квантовую теорию процессов релаксации состояли в поиске метода квантования классических диссипативных уравнений [2-5]. Данный подход нарушал принцип неопределенности [3], поскольку заключался в поиске силы трения, зависящей от скорости, поэтому быстро изжил себя. Затем научились описывать декогерентизацию, включая в рассмотрение резервуар (окружение), взаимодействие с которым вызывало как диссипацию, так и декогерентизацию [6-10]. Но наиболее прорывным оказался подход, в котором диссипативные процессы изначально описывались универсальными и независимыми от модели способами – квантовая теория непрерывных измерений [11-12]. Его эффективность основана на том, что взаимодействие квантовой системы с окружением является измерением этой системы и в окружении всегда остается информация о квантовой системе [13-14].

В настоящей работе для описания процессов декогерентизации будет использована модель взаимодействия квантовой системы и резервуара, изложенная в работе [1], но значительно расширенная за счет учета дополнительного канала релаксации, связанного с вероятностью ухода частицы из квантовой системы. В качестве квантовой системы моделируется открытая сферическая квантовая точка CdS (ОСКТ) в полимерной матрице.

1. Квазистационарные состояния и энтропия открытой системы

Для построения функции декогерентизации рассмотрим квазистационарные электронные состояния в ОСКТ, полученные в работе [15]:

$$E = E_{nl}' - i\Gamma_{nl}/2, \quad (1)$$

где E'_{nl} – стационарные уровни энергии, а Γ_{nl} определяют уширение уровней, связанное с конечным временем жизни частицы $\tau_{nl} \sim \hbar/\Gamma_{nl}$ в заданном состоянии. В данном случае размытие энергетических уровней определяется вероятностью туннельного ухода электрона из квантовой точки.

Считая, что гамильтониан системы не зависит явно от времени можно выразить решение временного уравнения Шредингера через стационарную волновую функцию:

$$\psi_{nl}(t) = \psi_{nl}(0) \exp\left[-\frac{iE_{nl}t}{\hbar}\right] = \psi_{nl}(0) \exp\left[-\frac{iE'_{nl}t}{\hbar}\right] \exp\left[-\frac{\Gamma_{nl}t}{2\hbar}\right]. \quad (2)$$

Как будет показано ниже, функцию декогерентизации удобно вводить через динамическое отображение, тогда

$$\Gamma_{nm}(t) \equiv \Gamma_{n,l,n',l'}(t) = -\frac{\Gamma_{nl} - \Gamma_{n'l'}}{2\hbar}t. \quad (3)$$

Когда собственные функции чистых состояний квантовой системы, а также декогерентизация известны, используя формализм матрицы плотности, можно оценить, каким образом изменится квантовая система под воздействием окружения. В качестве меры запутанности в теории квантовой информации принято использовать энтропию.

Энтропия редуцированной системы зависит от времени, так как исходное чистое состояние преобразуется в статистическую смесь с течением времени. Такую динамику удобно проследить через эволюцию линейной энтропии [14]:

$$S_l(\rho_S(t)) = \text{tr}\{\rho_S - \rho_S^2\} = 1 - \text{tr}\rho_S^2 = 1 - \sum_{nm} |c_n(t)|^2 |c_m(t)|^2 \exp[2\Gamma_{nm}(t)], \quad (4)$$

где заселенности состояний $c_{n,m}(t)$ двухуровневой системы в пределе, когда частота Раби Ω_R на порядки превышает коэффициент затухания, можно представить в виде:

$$c_2(t) \approx \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos \Omega_R t, \quad c_1(t) = 1 - c_2(t). \quad (5)$$

2. Взаимодействие квантовой системы с термостатом

Для определения зависимости декогерентизации системы квантовая точка – окружение (резервуар) от флуктуаций вакуумного поля и термической релаксации, будем предполагать, что окружение является термостатом, находящимся в термодинамическом равновесном состоянии при температуре T . В этом случае матрица плотности окружения примет вид

$$\rho_B = \frac{1}{Z_B} \exp\left[-\frac{1}{k_B T} \sum_k \hbar \omega_k b_k^+ b_k\right], \quad (6)$$

где Z_B – статистическая сумма, ω_k – частота k -ой моды резервуара, b_k^+ и b_k – бозонные операторы рождения и уничтожения, k_B – постоянная Больцмана.

Гамильтониан взаимодействия квантовой точки и окружения задается как

$$H_I(t) = \sum_k \sigma_3 (g_k b_k^+ e^{i\omega_k t} + g_k^* b_k e^{-i\omega_k t}) \quad (7)$$

с константой связи g_k квантовой точки и мод резервуара, σ_3 – матрица Паули [1, 13].

Матрицу плотности для квантовой точки представим в терминах динамического отображения

$$\rho_{QD}(t) = V(t)\rho_{QD}(0) \equiv \text{tr}_B \{ U(t,0) [\rho_{QD}(0) \otimes \rho_B(0)] U^\dagger(t,0) \}, \quad (8)$$

где ρ_{QD} и ρ_B – матрицы плотности для квантовой точки и окружения, соответственно, $U(t, t_0)$ – оператор эволюции во времени всей системы, $V(t)$ – динамическое отображение. Таким образом, функция декогерентизации описывается математическим ожиданием с соответствующим температурным распределением ρ_B :

$$\Gamma_{nm}(t) = \ln \left| \left\langle V_m^{-1}(t) V_n(t) \right\rangle \right|. \quad (9)$$

Для спектральной плотности, полученной в квантовом оптическом режиме при условии допущения одномерности мод резервуара и экспоненциальном обрезании спектральной плотности на частоте Ω , то функция декогерентизации определяется как

$$\Gamma(t) = - \int_0^\infty \exp[-\omega/\Omega] \text{cth}(\omega/2k_B T) \frac{1 - \cos \omega t}{\omega} d\omega. \quad (10)$$

Разделив (10) на вакуумную составляющую, независящую от температуры, и термическую часть, получим конечные выражения для функции декогерентизации, вызванные флуктуациями вакуумного поля и релаксацией системы к термическому равновесию с окружением:

$$\Gamma_{vac}(t) = -\frac{1}{2} \ln(1 + \Omega^2 t^2), \quad \Gamma_{th}(t) = -\ln \left[\frac{\text{sh}(t/\tau_B)}{t/\tau_B} \right], \quad \tau_B = \frac{1}{\pi k_B T}. \quad (11)$$

3. Обсуждение результатов

Рассмотрим описанные выше механизмы декогерентизации на примере квантовой точки CdS , взаимодействующей с полимерной матрицей через полупроницаемый потенциальный барьер $U(r) = \alpha \delta(r - r_0)$, где r_0 – радиус квантовой точки, а α – коэффициент проницаемость барьера. Параметры моделируемой системы: эффективная масса квантовой точки $m_{CdS} = 0.2m_e$ и полимера $m_B = m_e$, где m_e – масса свободного электрона; параметр решетки $a_{CdS} = 5.818 \text{ \AA}$ и число монослоев на радиус

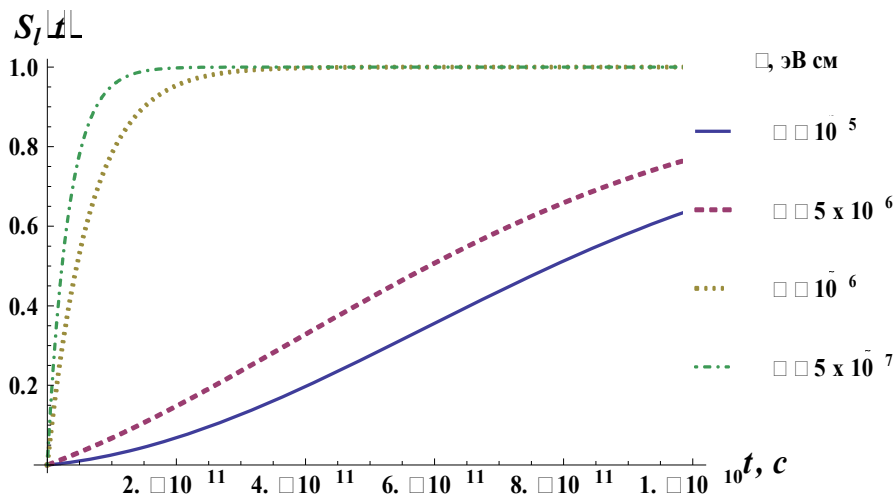


Рис. 1. Временная динамика энтропии ОСКТ при различной проницаемости α .

квантовой точки $N_{CdS} = 5$; частота Раби $\Omega_R = 10^{10} \text{ с}^{-1}$; частота обрезания $\Omega = 10^{13} \text{ с}^{-1}$; температура резервуара $T = 300 \text{ К}$.

Как видно из рис. 1, проницаемость потенциального барьера оказывает существенное влияние на энтропию системы. Так, с ростом α происходит снижение потерь когерентности, и в пределе приходим к закрытой системе. В реальных системах физическим аналогом коэффициента α является произвольный потенциальный барьер конечной ширины и высоты. Покрытие квантовой точки пассивирующим слоем приведет к уширению потенциального барьера, а значит к снижению декогерентизации. На рис. 2 (справа), представлена энтропия пассивированной ОСКТ CdS слоем ZnS, что обеспечивает стабилизацию электронных состояний.

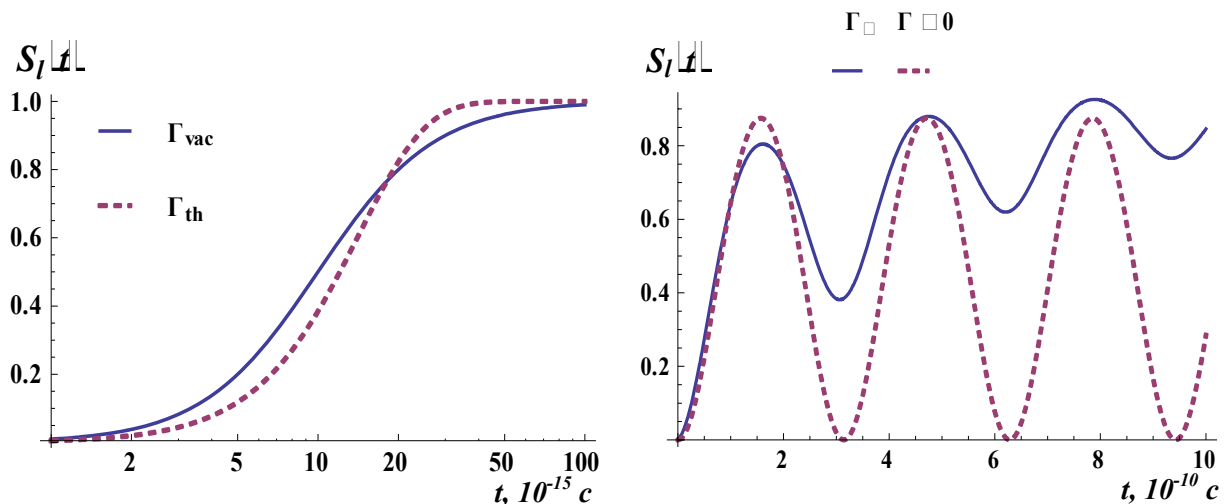


Рис. 2. Механизмы декогерентизации в ОСКТ. Слева: флуктуация вакуумного поля (сплошная линия) и релаксация системы к термическому равновесию (пунктирная линия); справа: конечное время жизни электронных состояний с учетом (сплошная линия) и без учета декогерентизации.

Что касается декогерентизации вследствие релаксации системы к термическому равновесию с окружением (рис. 2, слева), то его можно полностью устранить путем снижением температуры до абсолютного нуля. Однако полностью устранить шум в квантовых системах не удастся: на первый план выходят вакуумные флуктуации, обусловленные квантовой природой излучения.

Литература

1. Palma G. M., Suominen K. A., Ertmer A. K. / Quantum Computers and Dissipation // Proc. R. Soc. Lond. A. – 1996. – Vol. 452 – P. 567-584.
2. Dekker H. / Quantization of the linearly damped harmonic oscillator // Phys. Rev. A. - 1977. - Vol. 16, № 5. - P. 2126–2134.
3. Louisell W.H. Quantum Statistical Properties of Radiation / W.H. Louisell. – New York: Wiley, 1973. – 448 p.
4. Koch R. H., Van Harlingen D. J., Clarke J. / Ferroelectricity of Poly(Vinylidene Fluoride): Transition Temperature // Phys. Rev. Lett. - 1980. - Vol. 45, № 26. - P. 2132–2135.
5. Benguria R., Kac M. / Quantum Langevin Equation // Phys. Rev. Lett. - 1981. - Vol. 46, № 1. - P. 1–4.

6. Lindblad G. / On the generators of quantum dynamical semigroups // Commun. Math. Phys. — 1976. — № 48. — С. 119—130.
7. Dowker H. F., Halliwell J. J. / Quantum mechanics of history: The decoherence functional in quantum mechanics // Phys. Rev. D. - 1992. - Vol. 46, № 4. - P. 1580—1609.
8. Gell-Mann M., Hartle J. B. / Classical equations for quantum systems // Phys. Rev. D. -1993. - Vol. 47, № 8. - P. 3345—3382.
9. Braginsky V B / Quantum Measurement / V.B Braginsky, F.Ya. Khalili. - Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1992. — 205 p.
10. Giulini D. / Decoherence and the appearance of a classical world in quantum theory / D. Giulini. - Berlin: Springer, 1996. — 366 p.
11. Менский М. Б. / Диссипация и когеренция квантовых систем // УФН. - 2003. - Т. 173, № 11. - С. 1199—1219.
12. Mensky M. B., Stenholm S. / Quantum dissipative systems from theory of continuous measurements // Phys. Lett. A. — 2003. — Vol. 308. №4 — P. 243-248.
13. DiVincenzo D. P. / Two-bit gates are universal for quantum computation // Phys. Rev. A. - 1995. - Vol. 51, № 2. - P. 1015—1022.
14. Теория открытых квантовых систем / Х.-П. Бройер, Ф. Петруччионе; Пер. С. Нуянзин [и др.]. Москва: РХД, 2010. - 824 с.
15. Королев Н. В., Стародубцев С. Е., Бормонтов Е. Н., Клиньских А. Ф. / Особенности электронного спектра открытой сферической квантовой точки с дельта-потенциалом // Конд. среды и межфазные границы. - 2011. - Т. 13, № 1. С. 67—71.

Mechanisms of decoherence in open spherical quantum dot

S.E. Starodubtcev

Voronezh State University, 1 University sq., Voronezh, Russia, 394006

e-mail: starodubtcevs@yandex.ru

In this article decoherence of electron states in open spherical quantum dot is considered. On the example of two-level systems is shown that decoherence is consequence of the entanglement states of quantum systems with states of the environment. In the presented model various mechanism of decoherence, such as fluctuation of the vacuum field, the relaxation of the system to thermal equilibrium, the semitransparent potential barrier are explored. To describe decoherence of the quantum dot in a polymer matrix we use the density matrix formalism. For taking into account of entanglement of states, we use the linear entropy, which gives us information about the dynamic of open systems. In the following, we propose methods for to reduce decoherence.

Keywords: decoherence, quantum open system, entropy, and quantum computing.

Декогеренция и поляризуемость открытой сферической квантовой точки

Н.В. Королев

*Воронежский государственный университет,
394006 Россия, Воронеж, Университетская пл. 1
e-mail: korolevn33@yandex.ru*

В представленной работе построена модель открытой сферической квантовой точки с δ -потенциалом на границе, параметр которого определяет степень декогеренции квантовых состояний. В дипольном приближении методом амплитуд вероятностей рассчитана динамическая поляризуемость рассматриваемой системы с учетом влияния окружения. Для экситонных состояний с поправкой на квадратичный эффект Штарка предложена самосогласованная схема расчета диэлектрической проницаемости ансамбля квантовых точек, сформированных в полимерной матрице.

Ключевые слова: квантовая точка, декогеренция состояний, поляризуемость, диэлектрическая проницаемость.

Введение

Открытые квантовые системы – основной объект современных научно-технических исследований в области наносистем [1]. Такой выбор обусловлен переходом к изучению возможности применения на практике новых физических явлений, подчиняющихся законам квантовой физикой, к примеру, осцилляции Раби [2,3], коллапс и возрождение [4], запутанность квантовых состояний [1,5,6]. Здесь важно учитывать свойства не только самой квантовой системы, но и особенности, возникающие при взаимодействии с окружением.

Большой класс таких систем составляют квантовые точки, которые уже нашли применения в лазерных технологиях [7], метаматериалах [8,9] и биологических системах [10]. Перспективными направлениями является разработка нелинейных метаматериалов и устройств для квантово-информационных приложений [11].

Преимущественно отклик квантовой точки на внешнее возмущение описывается с помощью поляризуемости, которая в случае открытых систем должна учитывать декогеренцию, т.е. конечное время существования системы в заданном состоянии. Поэтому, целью данной работы является определение выражения для поляризуемости двухуровневой открытой сферической квантовой точки в электрическом линейно-поляризованном поле с учетом декогеренции квантовых состояний. Также, в случае экситонного режима будет представлена схема самосогласованного расчета диэлектрической проницаемости массива квантовых точек, заглубленных в полимерную матрицу.

1. Модель открытой сферической квантовой точки

Исследование энергетического спектра открытой квантовой точки проводилось на основе решения уравнения Шредингера в сферической системе координат в приближении эффективной массы для однородной системы, граница которой аппроксимировалась δ -потенциалом

$$U(r) = \Theta \delta(r - r_0), \quad (1)$$

где Θ – коэффициент проницаемости, определяющий степень декогеренции квантовых состояний, r_0 – радиус квантовой точки [12].

С учетом стандартных условий на непрерывность волновых функций и различия эффективных масс частиц для двух сред, трансцендентное уравнение на спектр примет вид

$$\frac{m_2}{m_1} \frac{j_{l+1}(k_1 r_0)}{j_l(k_1 r_0)} - \frac{k_1}{k_2} \frac{h_{l+1}^{(1)}(k_2 r_0)}{h_l^{(1)}(k_2 r_0)} - \frac{2m_2 \Theta}{k_1 \hbar^2} + \frac{l}{k_1 r_0} \left(1 - \frac{m_2}{m_1}\right) = 0, \quad (2)$$

где $j_l(kr)$ и $h_l^{(1)}(kr)$ сферические функции Риккати-Бесселя и Ханкеля первого рода соответственно, l – орбитальное квантовое число, $m_{1,2}$ – эффективные массы частицы в квантовой точке и матрице. Решение (2) представляет собой квазистационарный спектр $E = E'_{nl} - i\Gamma_{nl}/2$, где E'_{nl} – аналог стационарных состояний, а Γ_{nl} определяют уширение энергетических уровней (декогеренцию).

Кулоновское взаимодействие электронно-дырочной пары учитывается как поправка в рамках теории возмущений

$$V_Q = \left\langle \psi_{nl}^e \left| \frac{e^2}{\varepsilon |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \right| \psi_{n'l'}^h \right\rangle, \quad (3)$$

где ε – эффективная диэлектрическая проницаемость квантовой точки (Разд. 3). Тогда конечный спектр системы примет вид

$$E^{ex} = E^e + E^h - V_Q + \Delta E_{St}. \quad (4)$$

Здесь последний член $\Delta E_{St} = -1/2\alpha E_0^2$ описывает смещение стационарных состояний в присутствии электрического поля (квадратичный эффект Штарка), E_0 – напряженность электрического поля, α – поляризуемость квантовой системы.

2. Поляризуемость квантовой системы

Поляризуемость квантовой системы может рассматриваться в двух случаях: нерезонансном и квазирезонансном. В нерезонансном случае система находится преимущественно в основном состоянии. При таком походе поляризуемость описывается зависимостью, полученной Лоренцем для системы связанных осцилляторов, а позднее при рассмотрении отклика квантовых систем в дипольном приближении в присутствии слабого электромагнитного поля [13]

$$\alpha'(\omega) = \frac{e^2}{\mu} \sum_n \frac{f_n}{\omega_{nn'} - \omega + i\gamma_n/2}. \quad (5)$$

Здесь f_n – сила осциллятора перехода, γ_n – коэффициент релаксации, $\omega_{nn'}$ – собственная частота системы. Применительно к полупроводниковым квантовым точкам, данная зависимость нашла подтверждения в ряде экспериментов [14,15], однако формула (5) не описывает эффекты, возникающие при резонансном возбуждении квантовой системы, такие как осцилляции Раби.

При квазирезонансном возбуждении происходит значительное насыщение возбужденного состояния. В этом случае выражение для поляризуемости квантовой точки можно получить методом амплитуд вероятностей (МAB) [4]. В отличие от классического приближения, необходимо учесть конечное время жизни частицы в возбужденном состоянии в виде поправки Вайскопфа-Вигнера. Однако в данном случае коэффициент Γ связан с вероятностью туннельного выхода электрона из квантовой точки, хотя путем свертки могут быть включены дополнительные каналы релаксации.

В результате для двухуровневой квантовой точки в линейно-поляризованном электрическом поле в приближении вращающихся волн динамическая поляризуемость с учетом декогеренции квантовых состояний принимает вид

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2 f}{2\mu\omega_{01}} \frac{(\omega_{01} - \omega + i\Gamma/2)\omega_R}{(\omega_{01} - \omega)^2 + \Gamma^2/4 + \omega_R^2/4}, \quad (6)$$

где $\omega_R = |\vec{d}_{01}\vec{E}_0|/\hbar$ – частота Раби, μ – приведенная эффективная масса, \vec{d}_{01} – матричный элемент дипольного перехода.

3. Диэлектрическая проницаемость

В области исследования взаимодействия оптического излучения с двухкомпонентным наноструктурированным веществом, состоящим из диэлектрической матрицы и наночастиц, развито значительное количество теоретических подходов. С ранними работами можно ознакомиться в [16]. В частности, при описании композитных систем с малой концентрацией диспергированной фазы используется формула Максвелла-Гарнетта

$$\frac{\varepsilon_{av} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{av} + 2\varepsilon_m} = g \frac{\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_m}{\tilde{\varepsilon} + 2\varepsilon_m}, \quad (7)$$

где ε_{av} , ε_m , $\tilde{\varepsilon}$ – диэлектрические проницаемости (ДП) композитной системы, матрицы и вещества наночастиц, соответственно, а $g = 4\pi/3r_0^3 N$ – фактор заполнения [16,17]. Однако (7) не учитывает квантово-размерный эффект, проявляющийся в функциональной зависимости поляризуемость как $\sim r_0^4$. Поэтому в первом приближении из обобщенного соотношения Клаузиуса-Мосотти получено выражение для эффективной ДП композитной системы

$$\varepsilon_{av}(\omega) = \varepsilon_m \frac{1 + 2g\bar{\alpha}(\omega)}{1 - g\bar{\alpha}(\omega)} \quad (8)$$

где $\bar{\alpha}(\omega) = \alpha(\omega)/r_0^3$ – приведенная поляризуемость.

С помощью различных теоретических подходов было показано, что при уменьшении радиуса квантовых точек уменьшается и величина ДП [18,19]. В работе [20] по спектрам поглощения на основе соотношения Крамерса-Кронига определена комплексная ДП квантовых точек CdS и $CdSe$ с явным проявлением размерного эффекта. В виду этого, на основе (3), (4), (6) и (8) предлагается самосогласованный расчет эффективной ДП, который позволит учесть влияние окружения на кулоновское взаимодействие электронно-дырочной пары (3) внутри квантовой точки.

4. Обсуждение результатов

Результаты численного моделирования динамической поляризуемости с учетом различных параметров композитной системы в рамках приближения Лоренца и метода амплитуд вероятностей показали, что вблизи резонанса разница между двумя моделями, описывающими нелинейный отклик квантовой точки, становится более существенной с ростом декогеренции квантовых состояний (рис. 1). Вычисления проводились для CdS с эффективными массами $m_e = 0.2m_0$, $m_h = 0.7m_0$ для тяжелой дырки, где m_0 – масса свободного электрона; $E_0 = 10^4 \text{ В/см}$.

Самосогласованный расчет эффективной ДП проведен на примере массива квантовых точек CdS ($E_g = 2.42$ эВ) радиусом 2 нм, заглубленных в желатиновую матрицу с $\varepsilon_m = 2.56$ (рис. 2). Для сравнения представлена зависимость ДП (8) без процедуры самосогласования. Оказалось, что нелинейный эффект достигает наибольшей величины при минимальных размерах квантовых точек, в то время как разница между ДП (8) и самосогласованной ДП зависит от фактора заполнения \mathcal{Q} .

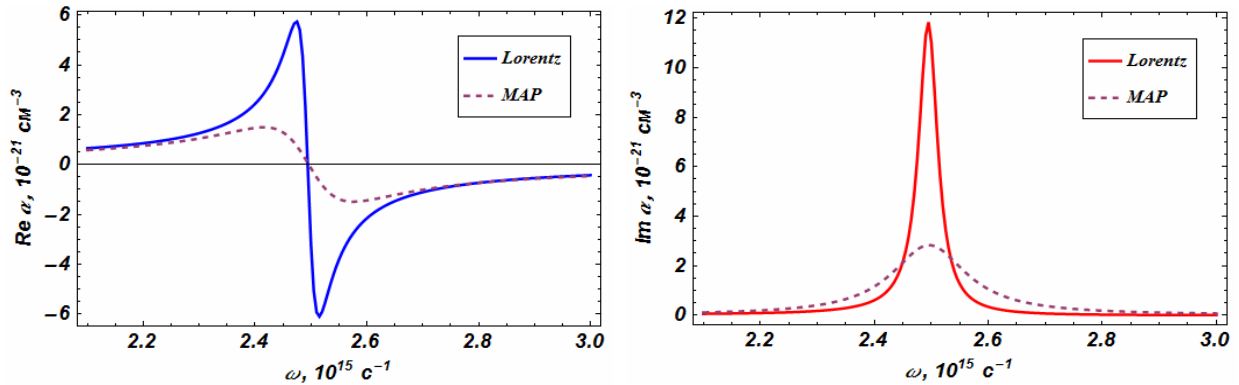


Рис. 1. Реальная (слева) и мнимая (справа) динамическая поляризуемость $\alpha(\omega)$ экситонного состояния E_{00}^{ex} в сферической квантовой точке CdS $d = 2$ нм в модели Лоренца (сплошная линия) и МАВ (пунктирная линия): $\Gamma_{01}^e = 36.8$ мэВ.

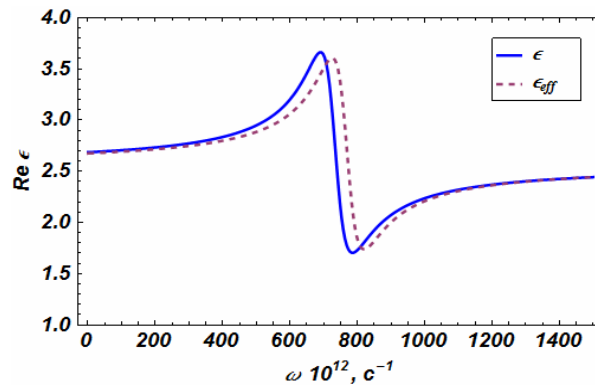


Рис. 2. Реальная часть ДП ε_{av} (сплошная линия) и самосогласованной ДП ε_{eff} (пунктирная линия) массива квантовых точек CdS в желатине ($\mathcal{Q} = 0.117$).

Основная идея метода эффективной среды или самосогласованного расчета ДП рассматриваемой композитной системы, содержится в утверждении, что гетерогенная система матрица/массив квантовых точек может рассматриваться как гомогенная среда с ДП, усредненной по неоднородностям. Здесь важно подчеркнуть, что эффективная ДП есть результат поляризационного взаимодействия наночастиц с окружением и характеризует систему в целом, в то время как характеристикой физических свойств наночастиц является поляризуемость.

Литература

1. Теория открытых квантовых систем / Х.-П. Бройер, Ф. Петруччоне; Пер. С. Нуанзин [и др.]. Москва: РХД, 2010. - 824 с.

2. Stievater T. H., Li X., Steel D. G., Gammon D., Katzer D. S., Park D. / Rabi oscillations of excitons in single quantum dots // *Phys. Rev. Lett.* - 2001. - Vol. 87, № 13. - P. 133603.
3. Schülzgen A., Binder R., Donovan M. E., Lindberg M., Wundke K., Gibbs H. M. / Direct observation of excitonic Rabi oscillations in semiconductors // *Phys. Rev. Lett.* - 1999. - Vol. 82, № 11. - P. 2346–2349.
4. Scully M.O. *Quantum optics* / M.O. Scully M.S.Zubairy. - Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1997. - 652 p.
5. Валиев К. А. Квантовые компьютеры и квантовые вычисления // *УФН.* - 1995. - Т. 75, № 1. - С. 3–39.
6. Nielsen M A. *Quantum computation and quantum information* / M. A. Nielsen, I. L. Chuang. - Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2000. - 675 p.
7. Ledentsov N. N., Ustinov V. M., Shchukin V. A., Kop'ev P. S., Alferov Zh. I., Bimberg D. / Quantum dot heterostructures: fabrication, properties, lasers (Review) // *Semiconductors.* - 1998. - Vol. 32, № 4. - P. 343–365.
8. Shalaev V. M., Cai W., Chettiar U. K. / Negative index of refraction in optical metamaterials // *Optics Lett.* - 2005. - Vol. 30, № 24. - P. 3356–3358.
9. Soukoulis C. M., Wegener M. / Optical metamaterials – more bulky and less lossy // *Science.* - 2010. - Vol. 330. - P. 1633–1634.
10. Medintz I. L., Mattossi H. / Quantum dot-based resonance energy transfer and its growing application in biology // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2009. - Vol. 11, № 1. - P. 17–45
11. Zheludev N. I. / The road ahead for metamaterials // *Science.* - 2010. - Vol. 328. - P. 582–583.
12. Королев Н. В., Стародубцев С. Е., Бормонтов Е. Н., Клиньских А. Ф. / Особенности электронного спектра открытой сферической квантовой точки с дельта-потенциалом // *Конд. среды и межфазные границы.* - 2011. - Т. 13, № 1. С. 67–71.
13. *Квантовая механика* / А.С. Давыдов; 3-е изд. - СПб.: БХВ-Петербург, 2010. - 704 с.
14. Alen B., Hoge A., Kroner M., Seidl S., Karrai K. / Absorptive and dispersive optical response of excitons in a single quantum dot // *arXiv: cond-mat 0509114v2*, 2007.
15. Schafer R., Schlecht S., Woenckhaus J., Becker J. A. / Polarizability of isolated semiconductor clusters // *Phys. Rev. B.* - 1996. - Vol. 76, № 3. - P. 471–474.
16. *Физика малых частиц* / Ю.И. Петров; Под ред. М.Я. Ген. Москва: Наука, 1982. - 360 с.
17. Woggon U. *Optical properties of semiconductor dots* / U. Woggon. - Berlin: Springer, 1997. - 251 p.
18. Wang L.-W., Zunger A. / Pseudopotential calculations of nanoscale CdSe quantum dots // *Phys. Rev. B.* - 1996. - Vol. 53, № 15. - P. 9579–9582.
19. Allan G., Delerue C., Lannoo M., Martin E. / Hydrogenic impurity levels, dielectric constant, and Coulomb charging effects in silicon crystallites / *Phys. Rev. B.* - 1995. - Vol. 52, № 16. - P. 11982–11988.
20. Alves-Santos M., Felice R. D., Goldoni G. / Dielectric functions of semiconductor nanoparticles from optical absorption spectrum: The case of CdSe and CdS // *J. Phys. Chem. C.* - 2010. - Vol. 114, № 9. - P. 3776–3780.

Decoherence rate and polarizability in open spherical quantum dot

N.V. Korolev

Voronezh State University, 1 University sq., Voronezh, Russia, 394006
e-mail: korolevn33@yandex.ru

In this article the model of open spherical quantum dot with δ – potential on boundary is presented. Here, the coefficient of δ – potential defines decoherence rate of quantum states by taking into account the influence of environment. Using this model the dynamic polarizability of such quantum system in Lorentz approach and the probability amplitude method with decoherence rate is calculated. It is shown that near resonance the difference between the two models, which describe the nonlinear response of a quantum dot, it becomes more significant with increasing decoherence rate of quantum states. Based on the results we propose for the exciton states the self-consistent scheme for calculating the effective dielectric constant of the ensemble of CdS quantum dots buried in the gelatin.

Key words: quantum dot, decoherence rate, polarizability, dielectric constant.

Спектрально-люминесцентные и структурные свойства наночастиц оксида церия в кремнезёмной оболочке

Т.Г. Хотченкова^а, В. Кииск^б, И. Силдос^б

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

^б *Институт физики тартуского университета, 50090, Тарту, Эстония
e-mail: t.khottchenkova@ifanbel.bas-net.by*

Целью настоящей работы было синтезировать наночастицы оксида церия в кремнезёмной оболочке. Было показано, что индивидуальные зёрна синтезированных порошков, отожжённых на воздухе, представляют собой наночастицы CeO_2 в кварцевой оболочке. Отжиг таких порошков в водороде при температуре 1250°C приводит к восстановлению ионов церия до трёхзарядного состояния и появлению новых оптических центров двух типов, которые можно связать с формированием наночастиц Ce_2O_3 .

Ключевые слова. золь-гель метод, наночастицы оксида церия, люминесценция

Введение

Диоксид церия широко применяется в различных областях науки и техники, например, в качестве прекурсора для получения керамических материалов, сенсоров кислорода, в косметической промышленности, а также в качестве люминесцентного материала [1]. Вместе с тем, CeO_2 обладает высокой каталитической активностью при окислении органических веществ в воздушной атмосфере при повышении температуры. Физические свойства порошков оксида церия, такие как размер частиц, морфология и особенности поверхности, играют важную роль в областях применения, указанных выше.

Трёхзарядные ионы церия широко используются в качестве активаторов в различных твёрдотельных матрицах и растворах [2]. Сильное перекрытие 5d-орбиталей активатора с орбиталями лигандов является причиной высокой чувствительности их спектрально-люминесцентных свойств к структуре локального окружения.

Эксперимент

Первым этапом синтеза золь-гель методом легированных церием порошков является получение золя SiO_2 путем гидролиза тетраэтилортосиликата $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ в водно-спиртовом растворе в присутствии соляной кислоты в качестве катализатора. Для этого в кварцевом стакане смешивали все исходные компоненты, pH раствора составляла ~ 2.5 ед. Сразу после смешивания компонентов начинала протекать реакция гидролиза, о чем свидетельствовало повышение температуры раствора. Мольные соотношения исходных компонентов составляли для $\text{H}_2\text{O} / \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 = 4$, а для $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} / \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 = 8$, мольное соотношение $\text{HCl} / \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ во всех случаях равнялось 0.01. Все реактивы по степени очистки от посторонних примесей соответствовали квалификации не хуже ЧДА.

Полученные золи легировали посредством добавления в них водно-спиртового раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ в количествах, позволяющих варьировать содержание солей в пределах 5 – 90 вес. %. Затем раствор перемешивали для равномерного распределения компонентов и помещали в сушильный шкаф при $T = 90^\circ\text{C}$ до завершения процесса полимеризации. Полученные таким образом гели измельчали в агатовой ступке до состояния высокодисперсного порошка.

Активированные порошки отжигали в муфельной печи на воздухе. Необходимый результат достигался при $T \approx 1200^\circ\text{C}$, причем скорость подъема

температуры составляла $\sim 5^\circ\text{C}$ в минуту, а оптимальное время выдержки при этой температуре определялось в зависимости от концентрации солей. Далее порошки инерционно охлаждали в печи до комнатной температуры.

Для понижения зарядового состояния активаторов полученные порошки отжигали в атмосфере сухого водорода при температурах 950°C и 1250°C в течение 7 часов с последующим инерционным охлаждением.

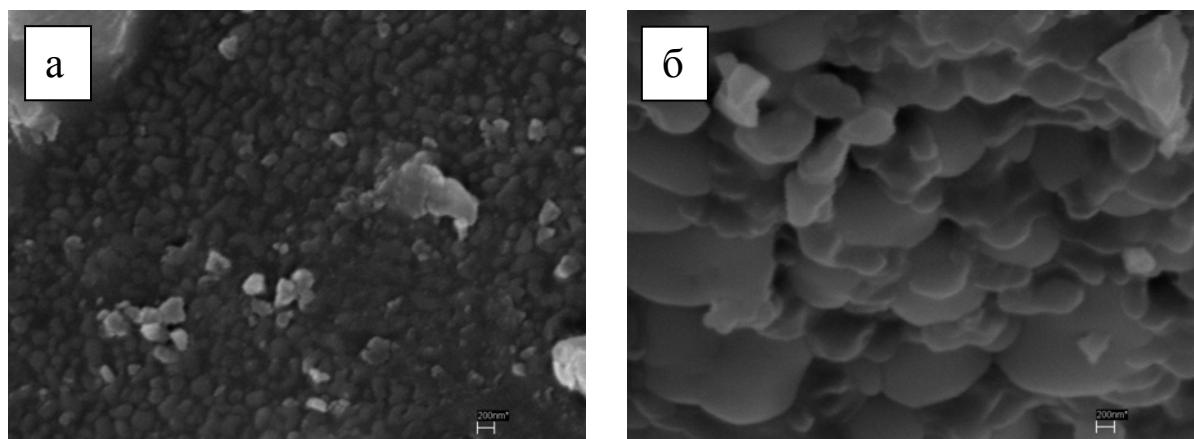


Рис. 1. Микрофотографии Се-содержащего порошка до (а) и после (б) отжига в водороде

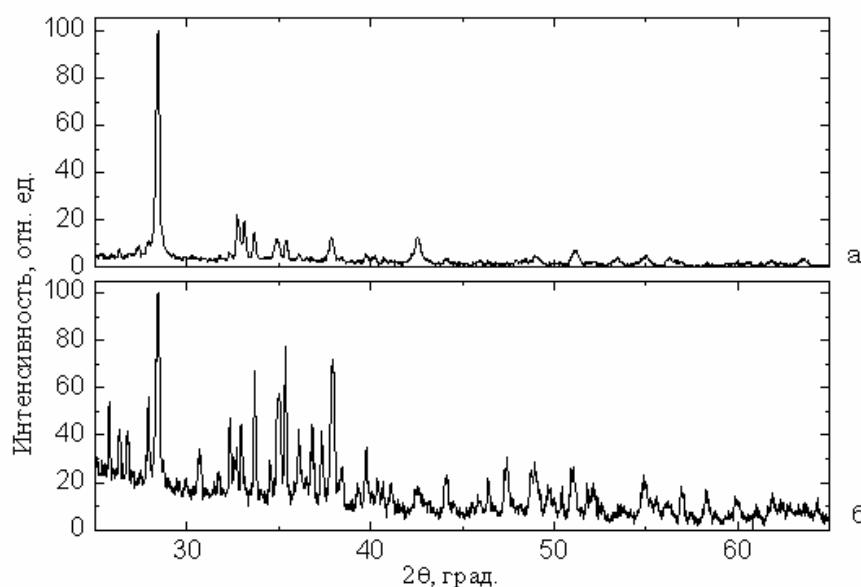


Рис. 2. Дифрактограммы Се-содержащего порошка до (а) и после (б) отжига в водороде

На рисунке 1 приведены микрофотографии синтезированного порошка после отжига в водороде при 950°C (а) и 1250°C (б). Видно, что порошок после относительно низкотемпературного отжига представляет собой смесь шароподобных наночастиц с размерами ~ 150 нм и их агломератов. Отжиг в водороде при температуре 1250°C приводит к спеканию наночастиц в агломераты округлой формы микрометровых размеров.

На рисунке 2 представлены дифрактограммы Се-содержащего порошка после отжига в водороде при 950 °С(а) и 1250 °С (б). На дифрактограмме спеченного на воздухе и отожжённого в водороде при 950 °С порошка наблюдаются брегговские рефлексы, относительные интенсивности и положение которых соответствуют кристаллической решётке CeO_2 . Отжиг в водороде при большей температуре приводит к проявлению на дифрактограмме дополнительных рефлексов, соответствующих Ce_2O_3 , при этом рефлексы CeO_2 сохраняются.

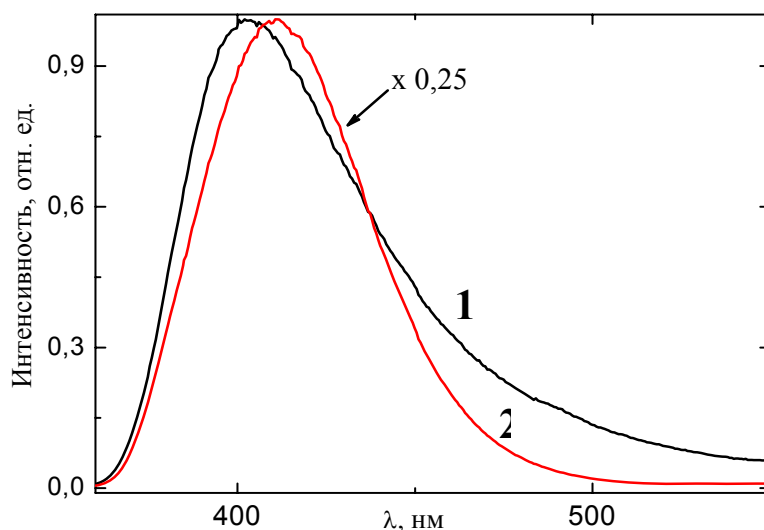


Рис. 3. Спектры люминесценции Се-содержащего порошка до (1) и после (2) отжига в водороде

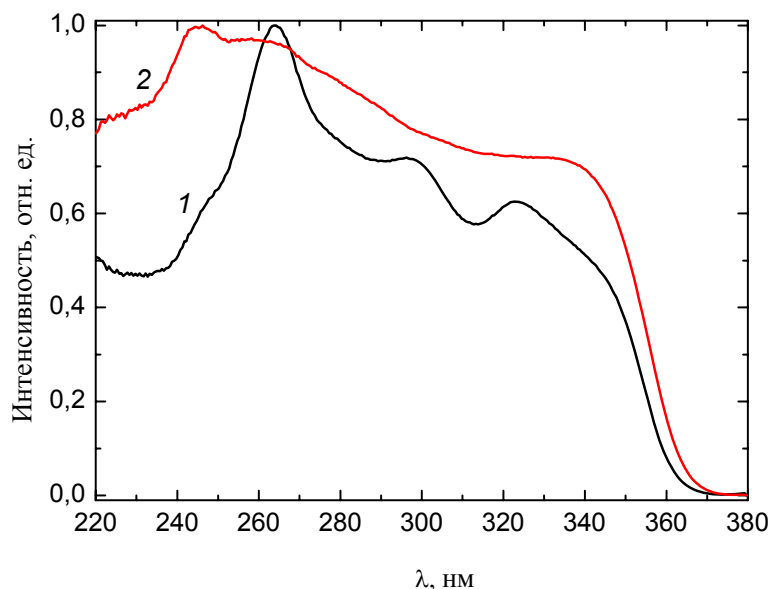


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции Се-содержащего порошка до (1) и после (2) отжига в водороде

Спектры люминесценции при $\lambda_{\text{возб}}=355$ нм (рисунок 3), Се-содержащего порошка после отжига в водороде при 950 °С(а) представляет собой широкую полосу с максимумом при 410 нм. Отжиг в водороде при большей температуре приводит к

небольшому сдвигу максимума полосы люминесценции в длинноволновую область и увеличению крутизны её длинноволнового края.

На рисунке 4 представлены спектры возбуждения люминесценции Ce-содержащего порошка после отжига в водороде при 950 °C (а) и 1250 °C (б), при регистрации на длине волны 410 нм. Отжиг в водороде при температуре 950 °C приводит к восстановлению ионов церия до трёхзарядного состояния, при этом (как отмечено при анализе рис. 2) релаксация их локального окружения к новому зарядовому состоянию не происходит. Отжиг в водороде при большей температуре приводит к значительному увеличению относительной интенсивности коротковолновой полосы с максимумом при 245 нм и некоторому расширению спектральной области возбуждения люминесценции, что может быть связано с формированием новых оптических центров двух типов, обусловленных наличием структуры Ce₂O₃.

Кинетики затухания люминесценции Ce-содержащего порошка после отжига в водороде при 950 °C и 1250 °C при различных длинах волн возбуждения имеют незначительные расхождения, что свидетельствует в пользу достаточной однородности сформированных оптических центров.

Заключение

Показано, что индивидуальные зёрна Ce-содержащих порошков, отожжённых на воздухе, представляют собой наночастицы CeO₂ в кварцевой оболочке диаметром около 150 нм. Отжиг в водороде приводит к восстановлению ионов церия до трёхзарядного состояния. Повышение температуры отжига до 1250 °C ведёт к появлению новых оптических центров, которые можно связать с формированием наночастиц Ce₂O₃.

Полученные порошки могут быть использованы в качестве люминофоров в гибридных «LED-люминофор» источниках света, а также в качестве присадок к типографским краскам для повышения степени защиты ценных бумаг.

Благодарности

Работа поддержана в рамках программы DoRa-5 социального фонда Архимеда (Эстония).

Литература

1. Siddiquey I.A., Furusawa T., Hoshi Y. / Silica coating of CeO₂ nanoparticles by fast microwave irradiation method // *Applied Surface Science*. -2008. - № 255. - P. 2419–2424.
2. Malashkevich G.E., Melnichenko I.M., Poddenezhny E.N., Boiko A.A. / New optical centers of triply charged cerium ions in silica gel-glasses saturated with hydrogen // *J. of Non-Crystalline Solids* - 1999. - №. 260. - P. 141–146.

The influence of annealing temperature on a spectral-luminescent properties of silica powders doped with cerium was investigated. The samples were prepared with the use of sol-gel method. It was shown that powders after annealing in hydrogen at 950 °C are the CeO₂ nanoparticles in silica shell, at that the part of cerium ions are in triply-charged state. Annealing in hydrogen at 1250 °C leads to relaxation of the local environment of reduced (Ce⁴⁺)⁻ ions to the new charged state and to the formation of Ce₂O₃ nanoparticles.

ИК спектры нанопористого Al_2O_3 , полученного в комбинированном электролите

И.В. Гасенкова ^a, Н.В. Богомазова ^b, Е.В. Остапенко ^a, И.М. Андрухович ^a, А.Г. Кароза ^a

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

^b *Минск, Беларусь, Белорусский государственный технологический университет
e-mail: ostapenco@open.by*

Выбран оптимальный состав электролита, для формирования нанопористого анодного оксида алюминия (АОА) с улучшенными электрофизическими свойствами. Исследована морфология поверхности АОА. Исследованы особенности ИК спектров АОА, полученного в комбинированном электролите и отожженного при температурах, близких к границам фазовых переходов. Показано уменьшение количества анионных примесей при отжиге и увеличение содержания CO_2 , связанное с разложением карбонатно-карбоксилатных групп. При переходе Al_2O_3 в кристаллическую α -фазу количество групп OH- и CO_2 резко уменьшается.

Ключевые слова: анодный оксид алюминия, комбинированный электролит, ИК спектр, морфология

Введение

Электрохимическая технология получения анодного оксида алюминия позволяет формировать микро- и наноразмерные устройства с планарными и объемными элементами разнообразной пространственной конфигурации [1]. АОА представляет собой самоорганизующуюся структуру с пространственными параметрами, недоступными для существующих технологий, например, литографических. Наличие большого количества наноразмерных пор, достаточно однородных, регулируемых в широком интервале размеров, перпендикулярных ограничивающим поверхностям, позволяет использовать АОА как функциональный и модельный материал. Возможность целенаправленного управления процессами фазовых превращений в анодном оксиде алюминия позволяет варьировать эксплуатационные характеристики приборов на его основе. В работе исследованы особенности ИК спектров АОА, полученного в комбинированном электролите и отожженного при температурах 800, 900, 1000 и 1300 °С.

1. Образцы и методика эксперимента

Формирование АОА производилось в комбинированных электролитах, включавших более агрессивную щавелевую и менее агрессивную лимонную кислоты в различных соотношениях (таблица 1). По характеру взаимодействия с оксидом алюминия такие электролиты относятся к слабо растворяющим Al_2O_3 . Использование комбинированного электролита позволяет наращивать оксиды толщиной 1-300 мкм с высокими диэлектрическими характеристиками [2]. Для использования оксида в качестве диэлектрика необходимо получать оксид с минимально возможным количеством примесей (гидроксогрупп, анионных остатков). Поэтому для процесса анодирования выбран комбинированный электролит при возможно более низкой температуре, концентрации кислот.

Процесс анодирования осуществлялся в гальваностатическом режиме при плотности тока 7 mA/cm^2 и температуре 11-12 °С до толщины подложек 30 – 40 мкм. Непроаноодированный алюминий селективно стравливался. В ходе процесса анодирования фиксировались хроновольтаические зависимости. Далее подложки АОА

были отождены на воздухе при температурах 800, 900, 1000 и 1300 °С в оптимальных скоростных режимах.

Таблица 1.– Начальное напряжение анодирования в электролитах различных составов

№ эл-та	C ₂ H ₂ O ₄ , масс.%	C ₆ H ₈ O ₇ , масс.%	U _{нач} , В
1	3	-	57,6
2	3	1	55,7
3	2	2	57,3
4	1	3	63,8
5	0,5	1,5	74,4
6	0,5	1	73,1
7	0,35	1	76,2
8	0,2	0,8	82,4

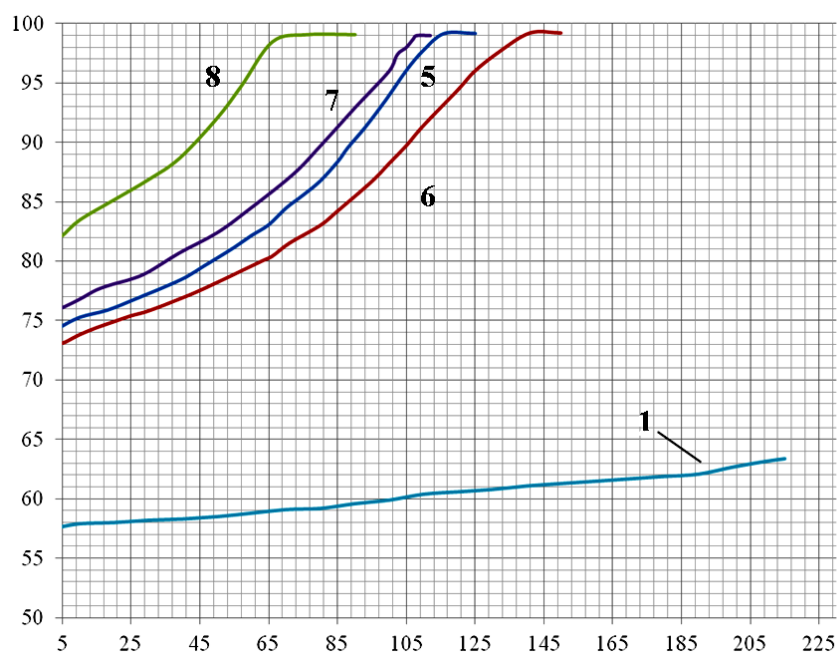


Рис. 1. Зависимости формирующего напряжения анодирования в различных электролитах.

ИК-спектры в диапазоне 1000-4000 см⁻¹ регистрировались на инфракрасном спектрофотометре FT-IR Nexus Thermo Nicolet (США) при удалении паров воды и углекислого газа с помощью автономного лабораторного газового генератора Parker Balston 74-5041.

Морфология пленок исследована с помощью растрового электронного микроскопа JSM-5610 LV.

2 Результаты и обсуждение

Хроновольтаические зависимости процессов анодирования алюминия в электролитах различных составов приведены на рисунке 1.

Повышение начального напряжения анодирования, величина которого фактически определяется падением напряжения в непроводящем барьерном оксиде, благоприятно отражается на диэлектрических свойствах пористого АОА. В наших экспериментах повышенные значения начального напряжения анодирования зафиксированы в электролитах с пониженным общим содержанием кислот с преобладанием лимонной кислоты (электролиты 5-8).

Использование лимонной кислоты в качестве компонента электролита анодирования положительно сказывается на диэлектрических свойствах подложек, однако приводит к снижению скорости роста пленки АОА. Сопоставление данных по формирующему напряжению и получаемой толщине пленки АОА выявило оптимальный состав комбинированного электролита анодирования: 0,35% щавелевой кислоты и 1% лимонной кислоты (электролит №7). Такой состав электролита позволяет получать подложки с улучшенными диэлектрическими свойствами при минимальных потерях в производительности процесса.

На рисунке 2 представлены РЭМ изображения поверхностей пленки АОА, полученного в электролите №7, со стороны барьерного слоя и электролита. Пленка АОА имеет характерную неупорядоченную пространственно-пористую структуру. Диаметр ячеек различен и колеблется от 200 до 400 нм, диаметр поры составляет в среднем 70 нм.

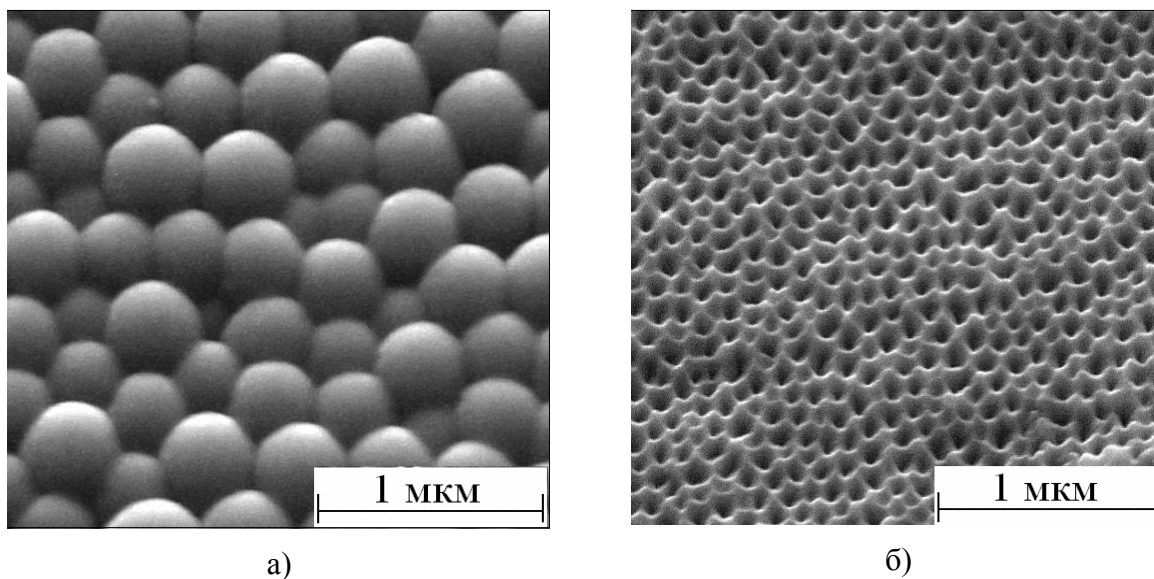


Рис. 2. РЭМ изображение поверхностей АОА со стороны барьерного слоя (а) и электролита (б).

На рисунке 3 приведены ИК-спектры аморфного анодного оксида алюминия, сформированного в комбинированном электролите, содержащем 0,35% щавелевой кислоты и 1% лимонной кислоты, и отожженного при температурах 800, 900, 1000 и 1300 °С. Непрерывное поглощение и ряд дискретных полос в области 3000-3750 см⁻¹ обусловлены валентными колебаниями молекулярно сорбированной воды и групп ОН⁻. Деформационным колебаниям воды соответствуют полосы поглощения в области спектра 1620 см⁻¹. Полоса деформационных колебаний молекул Н₂О перекрывается с

широкой интенсивной полосой $1300\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, которая характерна для ионизированных карбоксильных групп COO^- и карбонатных комплексов. Полоса поглощения в диапазоне $2350\text{--}2300\text{ см}^{-1}$ обусловлена колебаниями молекул CO_2 .

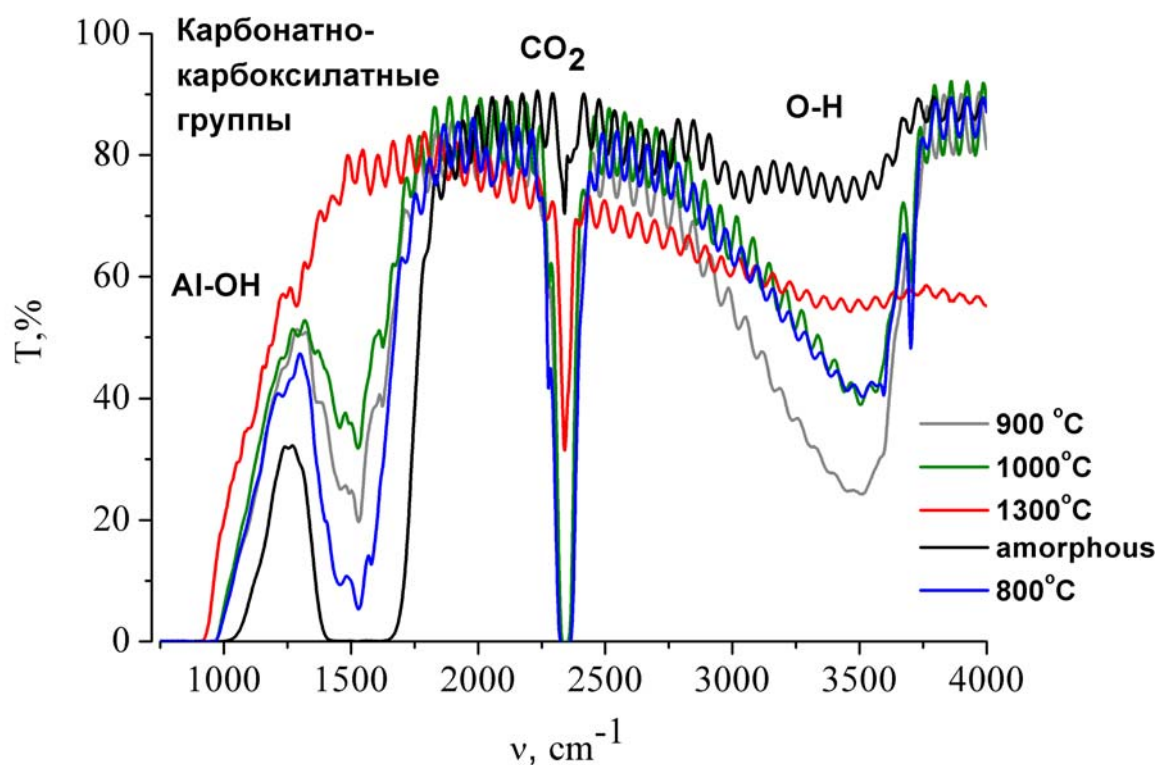


Рис. 3. ИК спектры аморфного и отожженных при 800, 900, 1000 и 1300 °C образцов АОА.

Отжиг при температурах 800, 900 и 1000 °C приводит к частичному удалению карбонатно-карбоксилатных групп. Максимальное их содержание наблюдается в неотожженном анодном оксиде. С повышением температуры отжига количество карбонатно-карбоксилатных групп уменьшается вследствие термического разложения. Вид спектра образца, отожженного при температуре 1300 °C, позволяет говорить о практически полном удалении карбонатно-карбоксилатных групп. Анализ формы спектра показал, что термический отжиг при 800, 900 и 1000 °C увеличивает содержание CO_2 гидроксильных групп за счет термического разложения карбонатно-карбоксилатных групп.

Заключение

Исследование процессов формирования анодного оксида алюминия в комбинированных электролитах различного состава с пониженным содержанием органических кислот показали, что для получения конструктивных элементов электронных устройств с повышенными электроизоляционными свойствами предпочтительно использование электролитов с преобладанием лимонной кислоты.

Выбран оптимальный состав электролита, позволяющий получать пленки АОА с повышенными изоляционными свойствами при некритичном снижении скорости роста оксида.

Морфологическое исследование показало формирование характерной неупорядоченной пространственно-пористой структуры оксида с диаметром ячейки 200-400 нм и диаметром поры 70 нм.

ИК спектры аморфного и отожженных образцов выявляют уменьшение количества карбонатно-карбоксилатных групп при увеличении температуры отжига образцов. Термическое разложение органических анионных остатков приводит к увеличению количества CO_2 и групп OH^- в образцах, отожженных при температурах 800, 900 и 1000 °С. Отжиг при температуре 1300 °С приводит к практически полному удалению примесей.

Литература

1. Мухуров, Н.И. Аллюмооксидные микро-наноструктуры для микроэлектромеханических систем / Н.И. Мухуров. – Минск: Бестпринт, 2004. – 166с.
2. Аверьянов, Е.Е. Справочник по анодированию / Е.Е. Аверьянов. – М.: Машиностроение, 1988. – 224 с.
3. Гасенкова, И.В., Мазуренко, Н.И., Остапенко, Е.В. / Химический состав и морфология поверхности анодного оксида алюминия по данным электронной микроскопии и термогравиметрии // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 10, - с. 96–101
4. Григоришин, И.Л., Мухуров, Н.И., Мардилович, П.П., Трохимец, А.И. / ИК-спектроскопическое исследование пленок свободного анодного оксида алюминия // Весці АН БССР. Сер. фіз.-мат. навук. – 1984. – № 3. - С.61.

IR spectra of nanoporous Al_2O_3 formed in a combined electrolyte

I.V. Gasenkova^a, N.V. Bogomazova^b, E.V. Ostapenco^a, I.M. Andrukhovich^a, A.G. Karoza^a

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

^b *Minsk, Belarus, Belorussian State University of Technology
e-mail: ostapenco@open.by*

Optimal composition of the electrolyte to form a nanoporous anodic aluminum oxide with improved physical properties selected. The morphology of the surface, as well as features of IR spectra of the oxide, obtained in a combined electrolyte and annealed at temperatures close to the boundaries of phase transitions, investigated. Decrease in the amount of anionic impurities during annealing and the increase of CO_2 associated with the decomposition of carbonate-carboxylate groups is identified. The transition of Al_2O_3 to the crystalline α -phase is accompanied by a sharp decrease in OH^- groups and CO_2 .

Keywords: Ключевые слова: anodic aluminum oxide, combined electrolyte, IR spectra, morphology

Оптические свойства наночастиц золота, полученных методом лазерной абляции в жидкостях

А.В. Буцень^а, Н.Н. Тарасенко^а, М. Мацюлевичус^б, А. Винчюнас^б

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

^б *Center for Physical Sciences and Technology, LT-02300 Vilnius, Lithuania
e-mail: nat_phoenix@tut.by*

В работе представлены результаты экспериментов по синтезу наночастиц золота методом лазерной абляции в жидкости и он-лайн регистрации оптических спектров полученных наночастиц. Изучена зависимость оптических свойств синтезированных наночастиц от экспериментальных условий (параметров лазерного излучения, присутствия стабилизатора). Для установления корреляции между оптическими свойствами и морфологией частиц использовалась ПЭМ. Показано, что сочетание лазерной абляции с последующим лазерным облучением коллоидных растворов является удобным методом модификации морфологии и структуры наночастиц.

Ключевые слова. лазерная абляция, наночастицы золота, оптические свойства, лазерно-индуцированная модификация.

Введение

Наноструктуры металлов и их соединений обладают уникальными механическими, электрическими и магнитными свойствами и являются перспективными объектами с точки зрения их применения в различных областях науки и техники, включая микроэлектронику и нелинейную оптику, биологию и медицину, гетерогенный катализ, синтез новых композиционных материалов и т.д. Однако свойства наночастиц зависят от их размера и формы, поэтому важно разработать методы получения монодисперсных нанометрических частиц с заданными параметрами.

Одним из способов контролируемого синтеза наночастиц может быть использование лазерной абляции в жидкости. Метод основан на воздействии высокоэнергетических лазерных импульсов на мишень, что сопровождается образованием плазмы вблизи поверхности мишени и приводит к частичному разрушению материала мишени с образованием нанометрических частиц. Данный метод позволяет регулировать параметры синтезируемых частиц путем изменения параметров лазерного излучения.

Наночастицы, образующиеся в результате лазерной абляции в жидкостях, свободны как от посторонних ионов, так и от поверхностно-активных веществ, что является преимуществом по сравнению с химическими методами синтеза [1]. Дополнительным преимуществом метода лазерной абляции в жидкости является более эффективный сбор полученных частиц, так как после завершения процесса синтеза, они остаются диспергированными в коллоидном растворе.

Несмотря на продемонстрированные возможности, широкому внедрению лазерного метода в практику препятствует отсутствие надежных методов контроля параметров частиц в процессе их синтеза. Поэтому целью данной работы является исследование оптических свойств и морфологии наночастиц золота, полученных методом лазерной абляции в воде и растворе глюкозы, а также выяснение условий получения наночастиц золота с заданными параметрами и разработка на основании полученных результатов методики контролируемого синтеза наночастиц.

1. Методика экспериментов

В экспериментах по абляции использовалось излучение лазера на основе Nd:YAG (LOTIS TII, LS2134D), работающего в двухимпульсном режиме на основной частоте (1064 нм, 80 мДж/импульс, частота 10 Гц, длительность импульса 8 нс), которое фокусировали на поверхность золотой мишени (Goodfellow, 99.95%, толщина 500 мкм), погруженную в кювету, заполненную водой или водным раствором глюкозы. Объем жидкости составлял 50 мл. Схема установки изображена на рис.1:

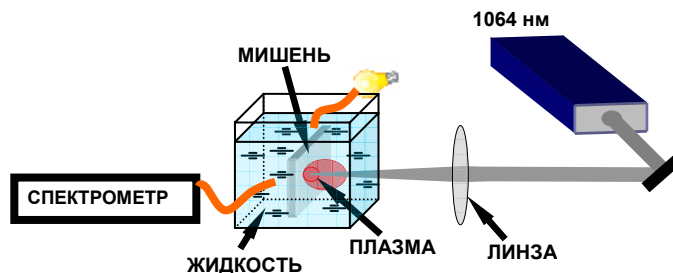


Рис. 1. Схема установки для синтеза наночастиц методом лазерной абляции в жидкости.

В двухимпульсном режиме используется последовательность из двух лазерных импульсов, смещенных по времени друг относительно друга. Показано, что в таком режиме скорость наработки наночастиц выше, чем сумма моноимпульсных скоростей наработки [2]. Кроме того, в двухимпульсном режиме при определенной временной задержке между импульсами, происходит уменьшение размеров наночастиц в результате нагрева и фрагментации аблированного материала, полученного под действием первого импульса [2].

Использование спектрометра с оптоволоконным вводом и выводом излучения позволяло измерять спектры поглощения коллоидного раствора через каждые несколько миллисекунд после лазерного импульса, что дает возможность контролировать оптические свойства частиц в процессе их синтеза.

Полученный коллоид подвергали также лазерной модификации излучением второй гармоники лазера на основе Nd:YAG (длина волны 532 нм, длина импульса 10 нс) с плотностью энергии 80 – 400 мДж/см².

Для нахождения корреляции между оптическими свойствами наночастиц и их морфологией использовалась просвечивающая электронная микроскопия. Для этого каплю раствора наносили на медные сеточки, покрытые пленкой формвара.

2. Результаты экспериментов

На рис.2. приведен типичный вид спектров поглощения полученных наночастиц золота. Как видно, в спектре наблюдается полоса плазмонного поглощения при 520 нм, типичная для наночастиц с размерами менее 40 нм [3]. Изменение задержки между импульсами не приводит к заметному смещению этой полосы или к изменению ее ширины, что позволяет сделать вывод, что при разных задержках формируются наночастицы приблизительно одинакового размера. Однако при этом значение временной задержки между импульсами определяет скорость наработки наночастиц, на что указывает зависимость интенсивности плазмонной полосы от значения задержки (рис.2б). Как видно из рисунка, максимальная скорость наработки частиц наблюдается при задержке, равной 25 мкс, в то время как наименьшая концентрация частиц наблюдается при нулевой задержке, то есть в одноимпульсном режиме. Это

подтверждает вывод об эффективности использования двухимпульсного режима для синтеза наночастиц. Считается, что первый импульс приводит к формированию кавитационного пузырька вблизи поверхности мишени, что облегчает ее абляцию вторым импульсом.

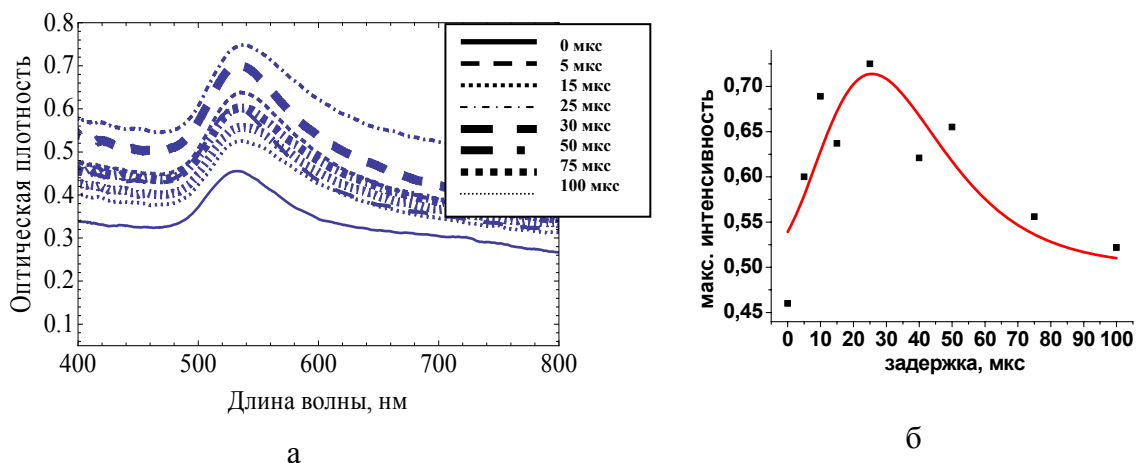


Рис. 2. Спектры поглощения наночастиц золота в воде в зависимости от задержки между лазерными импульсами (а) и зависимость максимума плазмонного поглощения от задержки (б).

При лазерной модификации полученных коллоидных растворов излучением второй гармоники лазера (532 нм) спектры поглощения изменялись, причем характер этих изменений зависит от энергии импульсов (рис.3). Как видно из рисунка, при малой энергии импульсов не происходит изменения положения полосы и ее интенсивности. Однако при этом уменьшается ширина полосы поглощения, что указывает на то, что энергии импульса, равной 16 мДж, недостаточно для изменения размеров или формы наночастиц золота. Однако при этом происходит разрушение агрегатов, что подтверждается сужением полосы поглощения. При увеличении энергии происходит смещение полосы в коротковолновую область, что говорит о уменьшении размеров частиц. Рост интенсивности поглощения объясняется увеличением концентрации частиц в растворе. Необходимо отметить, что во всех случаях ширина полосы поглощения уменьшается, что позволяет сделать вывод о сужении распределения частиц по размерам в результате лазерной модификации.

Необходимо отметить, что при абляции мишени в растворе глюкозы формируются частицы с более узким распределением по размерам, чем в воде. Кроме того, полоса плазмонного поглощения частиц в растворе глюкозы смещена в коротковолновую область по сравнению с водным раствором, что позволяет сделать вывод о меньшем размере частиц в коллоиде.

Выводы, сделанные на основании изучения оптических свойств наночастиц, подтверждаются результатами микроскопических исследований (рис.4). Так, в исходном коллоидном растворе присутствует два типа частиц: крупные сферические частицы размером более 20 нм, а также мелкие вытянутые наночастицы, которые представляют собой агрегаты, состоящие из сплавленных сферических наночастиц, что видно на вставке на рис.4а. Присутствие вытянутых частиц приводит к появлению длинноволнового хвоста в спектре поглощения наночастиц. После лазерной модификации вытянутые агрегаты разрушаются с формированием сферических наночастиц с узким распределением по размерам.

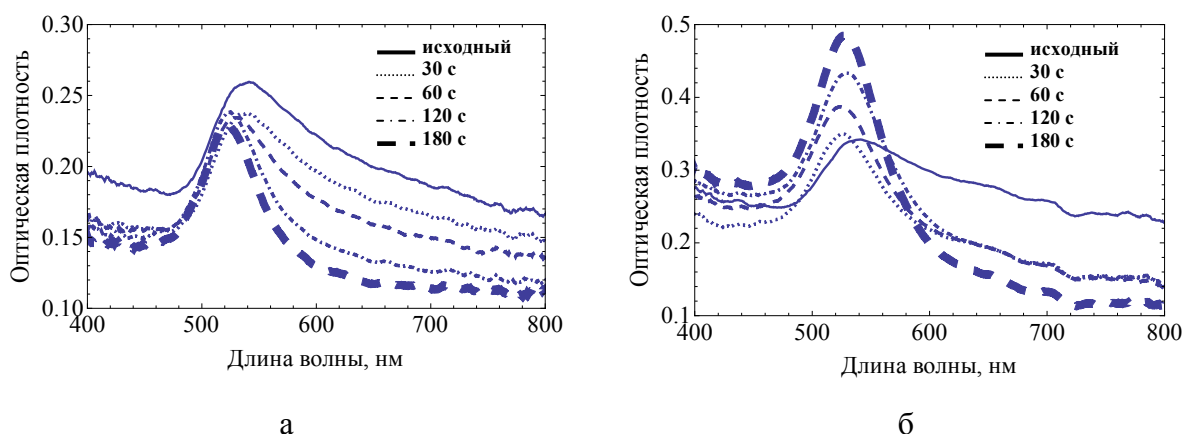


Рис. 3. Влияние энергии импульса ($\lambda=532$ нм) на спектры поглощения наночастиц золота в воде: а – 16 мДж, б – 80 мДж.

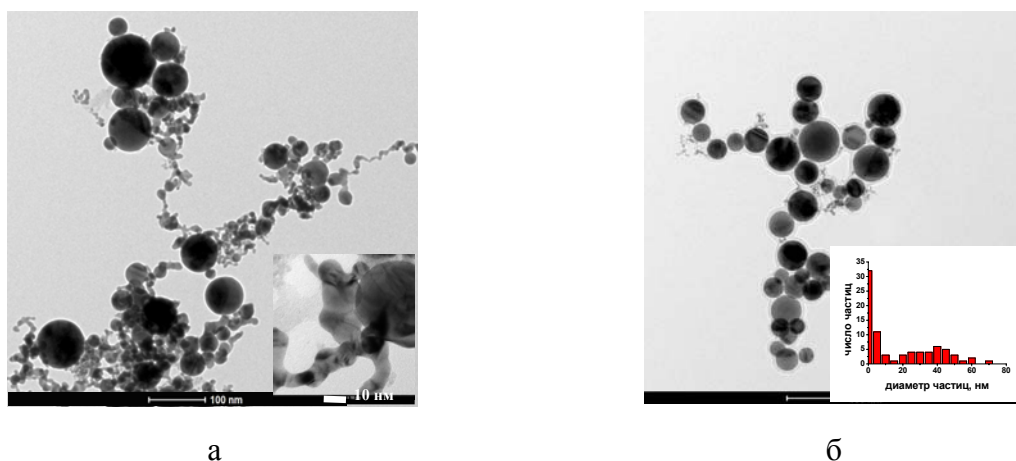


Рис. 4. ПЭМ изображения наночастиц золота до (а) и после (б) лазерного облучения

Заключение

В работе представлены результаты экспериментов по синтезу наночастиц золота методом лазерной абляции в жидкости и он-лайн регистрации оптических спектров полученных наночастиц. Изучена зависимость оптических свойств наночастиц от экспериментальных условий (параметров лазерного излучения, присутствия стабилизатора). Корреляция между оптическими свойствами и морфологией частиц установлена на основе анализа ПЭМ - изображений. Показано, что сочетание лазерной абляции с последующим лазерным облучением коллоидных растворов может быть использовано для селективной модификации их морфологии и внутренней структуры.

Литература

1. Sylvestre J. P., Poulin S., Kabashin A. V., Sacher E., Meunier M., Luong J. H. T. / Surface chemistry of gold nanoparticles produced by laser ablation in aqueous media // J Phys Chem. B. -2004. Vol. 108. P. 16864–16869.
2. Burakov V. S., Tarasenko N. V.; Butsen A. V.; Rozantsev V. A.; Nedel'ko M. / Formation of nanoparticles during double-pulse laser ablation of metals in liquids // I. Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2005. Vol. 30. P. 107–113.

3. Haiss W., Thanh N. T. K., Aveyard J., Fernig D. G. / Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV–Vis Spectra // *Analytical Chemistry*. 2007. Vol. 79. P. 4215–4221.

Optical characterization of gold nanoparticles produced by laser ablation in liquids

A.V. Butsen^a, N.N. Tarasenko^a, M. Maciulevicius^b, A. Vincius^b

^a *B.I. Stepanov Institute of Physics NAS Belarus, 220072 Minsk, Belarus*

^b *Center for Physical Sciences and Technology, LT-02300 Vilnius, Lithuania*
e-mail: nat_phoenix@tut.by

The experiments on the synthesis and on-line characterization of Au nanoparticles were done. Nanoparticles were produced by laser ablation of gold plate immersed in distilled water and aqueous glucose solutions. Optical absorption spectra of nanoparticles depending on the experimental conditions (laser irradiation parameters, presence of a surfactant) were studied. The TEM images of the colloids were used to establish the correlation between morphology and optical characteristics of the particles. The combination of laser ablation with post-ablation laser irradiation of the colloids for modification of the morphology and structure of the formed particles was demonstrated.

Keywords: laser ablation, gold nanoparticles, optical properties, laser-induced modification.

Оптические свойства наночастиц кремния, синтезированных в плазме электрического разряда в воде

Е.А. Невар, М.М. Марданиан

*Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси,
220072 Беларусь, Минск, пр. Независимости 68
e-mail: a.nevar@ifanbel.bas-net.by*

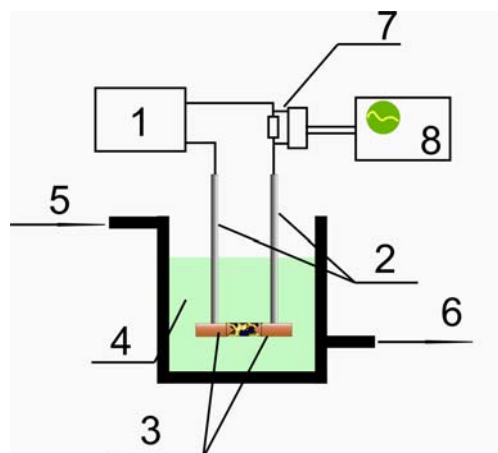
Показана возможность получения наночастиц кремния при электрическом разряде в дистиллированной воде. Исследованы оптические свойства частиц. В спектрах КР нанокристаллов наблюдался сдвиг характерной линии кристаллического кремния относительно ее положения для объемного материала (520 см^{-1}). Спектры люминесценции наночастиц кремния в синей области спектра характеризуются наличием двух максимумов (около 417 и 439 нм). Оцененная из спектров оптического поглощения ширина запрещенной зоны синтезированных частиц составила 1,7 эВ. Исследования размеров и микроструктуры показали, что частицы в основном имеют кристаллическую структуру, сферическую форму и размер $\sim 5\text{ нм}$.

Ключевые слова: электрический разряд в жидкости, наночастицы кремния, ширина запрещенной зоны, спектры комбинационного рассеяния, люминесценция.

Введение

В настоящее время большой интерес к наночастицам кремния определяется широкими перспективами их практического применения. В частности в полупроводниковой промышленности кремниевые частицы используются для создания фотоэлементов с повышенным КПД, в металлургии – в качестве добавок в некоторые сплавы, в оптоэлектронике – для создания светоизлучающих приборов, работающих в видимом спектральном диапазоне, в медицине и биологии – в качестве оптических меток при диагностике и терапии онкологических заболеваний.

Существует несколько методов получения наночастиц кремния. Сообщается о синтезе наночастиц методом лазерной абляции [1-4], конденсации из пара [5], путем электрохимического травления [6], пиролизом моносилана [7] и т.д. [8]. В нашей работе для получения кремниевых наночастиц использовался электрический разряд в жидкости. Данный метод характеризуется достаточно высокой производительностью и прост в реализации.



1 – высоковольтный источник питания разряда; 2 – держатели электродов; 3 – электроды, 4 – кювета с дистиллированной водой, 5, 6 – вход и выход контура водяного охлаждения, 7 – шунт, 8 – осциллограф

Рис. 1. Схема эксперимента.

1. Методика эксперимента

Принципиальная схема установки представлена на рис. 1. Более подробно электроразрядный метод синтеза описан в работах [9,10]. Для проведения экспериментов использовался источник питания на базе генератора переменного тока

типа УГЭ-4 в режиме высоковольтной искры (8,5 кВ). Разряд инициировался между двумя кремниевыми электродами, погруженными в 150 мл дистиллированной воды.

Синтезированные образцы получали в виде коллоидных растворов и исследовали спектроскопическими методами. Спектры поглощения коллоидных растворов регистрировались на спектрофотометре Cary-500 в диапазоне длин волн 200 – 800 нм, используя 0,5 см кювету. Для исследования спектров люминесценции использовался спектрометр Solar SFL-1211A с ксеноновой лампой в качестве источника возбуждения. Анализ внутренней структуры наночастиц проводили методами ИК и КР спектроскопии, для этого частицы из коллоидного раствора осаждались на алюминиевую фольгу. Спектры комбинационного рассеяния регистрировались на КР-спектрометре Spectra Pro 500i. ИК спектры пропускания наночастиц кремния записывались на инфракрасном Фурье-спектрометре NEXUS. Регистрируемой величиной в данной методике является сигнал отражения – поглощения (R-A) при падении излучения на образец под углом 20°.

ПЭМ исследования выполнялись на микроскопе JEOL-1200EX с ускоряющим напряжением 100 кВ. Для исследований капля раствора наносилась на медную сеточку, с углеродным напылением с последующим испарением при комнатной температуре. Средний размер частиц был оценен по 160 частицам. Полуколичественный анализ фазового состава синтезированного порошка проводился на рентгеновском дифрактометре D8-Advance.

2. Результаты и обсуждения

По результатам спектроскопии поглощения можно оценить ширину запрещенной зоны E_g . Кремний является непрямозонным полупроводником и оценка ширины запрещенной зоны проводилась по формуле [11]

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^2, \quad (1)$$

где α – коэффициент поглощения, $h\nu$ – энергия фотона.

Коэффициент поглощения α оценивался используя экспериментально полученные данные оптического поглощения D и длины оптического пути l из выражения $\alpha = D/0.43 \cdot l$. Построив зависимость $(\alpha h\nu)^{1/2}$ как функцию энергии фотона и экстраполируя кривую поглощения прямой линией определим значение ширины запрещенной зоны (см. рис. 2). Определенная ширина запрещенной зоны составила 1,7 эВ, что значительно больше, чем для объемного кремния ($E_{Si_{bulk}} = 1,12$ эВ [12]) и может объясняться квантоворазмерными эффектами.

Используя полученное значение ширины запрещенной зоны, можем оценить размер синтезированных частиц из выражения [12]:

б)

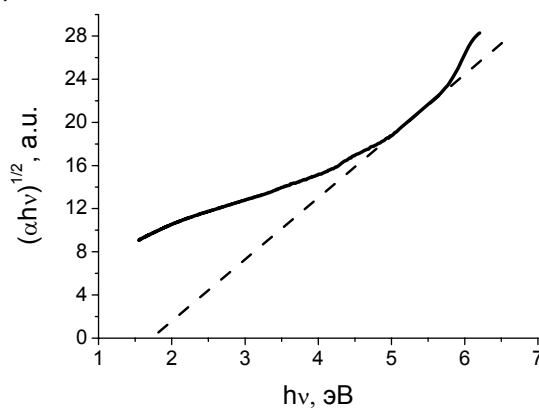


Рис. 2. Оценка ширины запрещенной зоны наночастиц кремния.

$$E_g = E_{Si_{bulk}} + \left(\frac{3.73}{d^{1.39}} \right), \quad (2)$$

где $E_{Si_{bulk}}$ – ширина запрещенной зоны объемного кремния, d – диаметр частицы. Из соотношения (2) следует, что средний размер синтезированных частиц составляет ~ 3.8 нм.

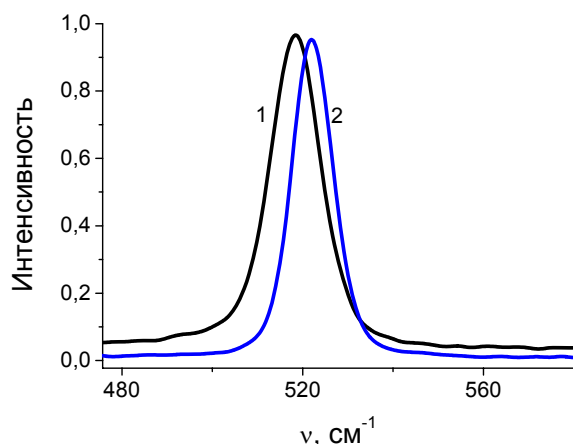


Рис. 3. Нормированные спектры комбинационного рассеяния наночастиц Si, полученных при электрическом разряде в жидкости (1) и спектр массивного кремния (2).

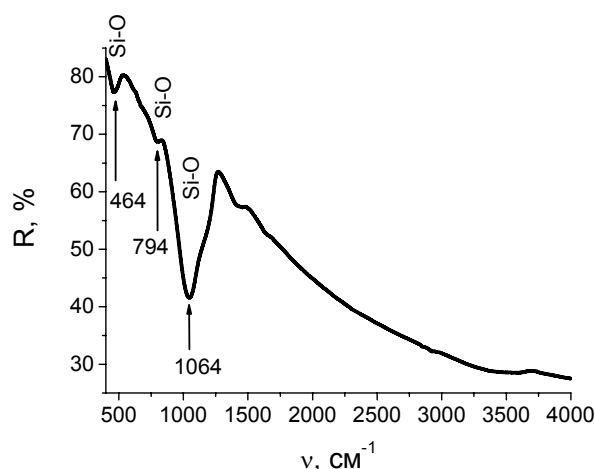


Рис. 4. ИК-Фурье спектр отражения наночастиц кремния, полученных при электрическом разряде в жидкости.

Микроструктура наночастиц, т.е. наличие либо отсутствие кристаллической решетки, определялась посредством спектроскопии комбинационного рассеяния света на фонах кристалла. В спектрах КР (рис. 3) нанокристаллов наблюдался сдвиг характерной линии кристаллического кремния относительно ее положения для объемного материала (520 см^{-1}). Линий, соответствующих аморфной фазе кремния или оксидным включениям, зарегистрировано не было, что свидетельствует о наличии кристаллической фазы кремния в полученных наночастицах. Согласно [1], зависимость сдвига положения пика ($\Delta\nu$) от размеров частиц кремния (d) можно описать формулой (3):

$$\Delta\nu = -52.3 \cdot (0.543/d)^{1.586}. \quad (3)$$

Смещение пика на 2.5 см^{-1} по сравнению с объемным материалом соответствует размеру частиц 3,6 нм.

Результаты исследования синтезированных частиц методом ИК Фурье-спектроскопии представлены на рисунке 4. Широкая полоса поглощения в диапазоне $1050 - 1200 \text{ см}^{-1}$ в спектре соответствует характеристической полосе колебаний Si-O [13]. Присутствие пика вблизи 460 см^{-1} и слабого пика около 800 см^{-1} также связано с валентными колебаниями, соответствующим Si-O [1,6]. Данный факт может свидетельствовать о наличии оксидного слоя на поверхности частиц. Присутствие оксида кремния в образце подтверждается также рентгеноструктурными исследованиями (рис. 5). Синтезированные в воде наночастицы на 85 % состоят из кремния кубической структуры и на 15 % из оксида кремния SiO_2 моноклинной структуры. Согласно [5], оксидная оболочка на поверхности частиц играет ключевую роль в испускании света в видимой области.

На рисунке 6 представлены спектры люминесценции наночастиц кремния. Широкая полоса люминесценции наночастиц кремния в синей области спектра характеризовалась наличием двух максимумов (около 417 и 439 нм), что согласуется с данными работ [1,2].

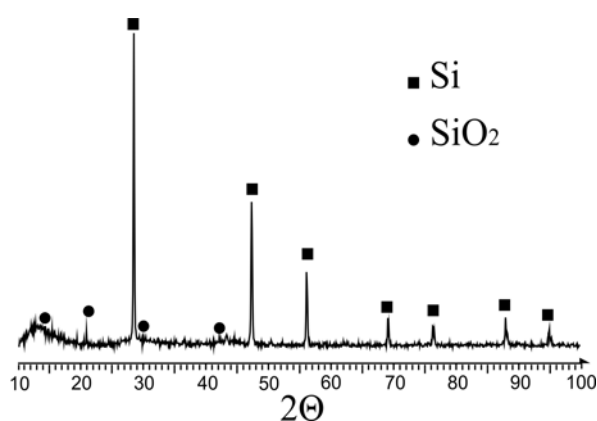


Рис. 5. Дифрактограмма порошка наночастиц кремния, полученных при электрическом разряде в жидкости.

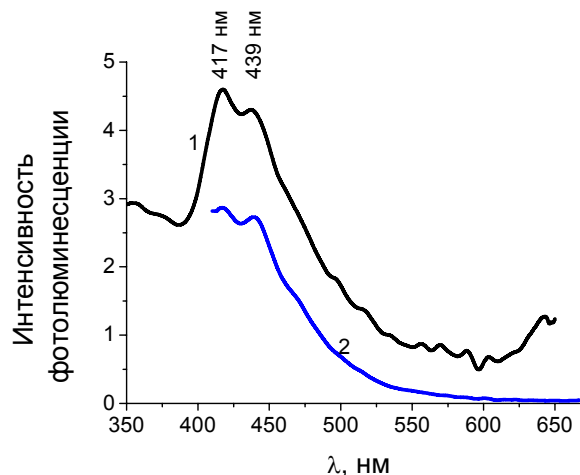


Рис. 6. Спектры люминесценции наночастиц кремния, полученных при электрическом разряде в жидкости. Длина волны возбуждения: $\lambda = 270$ нм (кривая 1), $\lambda = 365$ нм (кривая 2).

Типичное ПЭМ-изображение и гистограмма распределения синтезированных при электрическом разряде в дистиллированной воде наночастиц кремния представлено на рисунке 7. Полученные частицы имеют сферическую форму. Средний размер частиц составил $5,5 \pm 0,2$ нм, что согласуется с оценками по формулам (2) и (3).

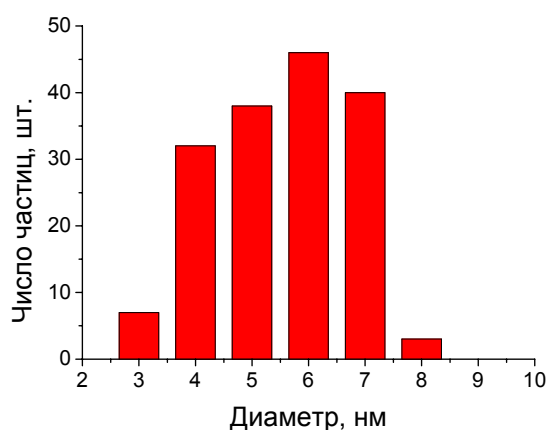
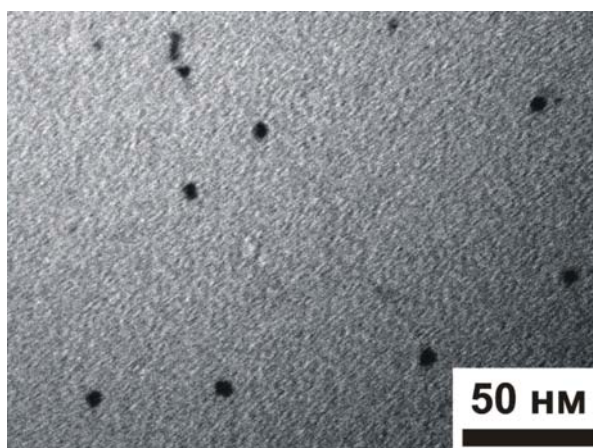


Рис. 7. ПЭМ-изображение и гистограмма распределения наночастиц кремния.

Заключения

Предложен способ синтеза наноразмерных частиц кремния при электрическом разряде в дистиллированной воде. Исследования размеров и микроструктуры показали,

что частицы в основном имеют кристаллическую структуру, сферическую форму и размер порядка 5 нм. В спектрах КР нанокристаллов наблюдался сдвиг характерной линии кристаллического кремния относительно ее положения для объемного материала (520 см^{-1}). Ширина запрещенной зоны синтезированных частиц составила 1,7 эВ. Синтезированные частицы люминесцируют в синей области спектра, что в перспективе может быть использовано с оптоэлектронике и медицинской диагностике.

Литература

1. Yang, Sh. Polycrystalline Si nanoparticles and their strong aging enhancement of blue photoluminescence / Sh. Yang, W. Cai, H. Zeng, Zh. Li // J. Appl. Phys. – 2008. – Vol. 104. – P. 023516-1 – 023516-5.
2. Yang, Sh. Size and structure control of Si nanoparticles by laser ablation in different liquid media and further centrifugation classification / Sh. Yang, W. Cai, H. Zhang, X. Xu, H. Zeng // J. Phys. Chem. C, 2009, 113 (44), P. 19091 – 19095.
3. Abderrafi, K. Silicon nanocrystals produced by nanosecond laser ablation in an organic liquid / K. Abderrafi, R. G. Calzada, M. B. Gongalsky, I. Suarez, R. Abarques, V. S. Chirvony, V. Yu. Timoshenko, R. Ibanez, J. P. Martínez-Pastor // J. Phys. Chem. C. – 2011. – Vol. 115. – P. 5147 – 5151.
4. Intartaglia, R. Luminescent silicon nanoparticles prepared by ultra short pulsed laser ablation in liquid for imaging applications / R. Intartaglia, K. Bagga, M. Scotto, A. Diaspro, F. Brandi // Optical materials express. – 2012. – Vol. 2, № 5. – P. 510 – 518.
5. Chen, H.-S. On the photoluminescence of Si nanoparticles / H.-S. Chen, J.-J. Chiu, T.-P. Perng // Mater. Phys. Mech. – 2001. – Vol. 4. – P. 62 – 66.
6. Svrcek, V. Photovoltaic Applications of Silicon Nanocrystal Based Nanostructures Induced by Nanosecond Laser Fragmentation in Liquid Media / V. Svrcek, D. Mariotti, T. Nagai, Y. Shibata, I. Turkevych, M. Kondo // J. Phys. Chem. C. – 2011. – Vol. 115. – P. 5084 – 5093.
7. Владимиров, А.Г. Получение и исследование стабильно люминесцирующих наночастиц кремния: автореферат дис. ... канд. ф.-м. наук 01.04.21 / А.Г. Владимиров ; Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН. – Москва, 2012. – 21 с.
8. Swihart, M.T. Process for producing luminescent silicon nanoparticles / M.T. Swihart, X. Li, Y. He // United States Patent US 7,371,666 B2. – 2008.
9. Бураков, В.С. Морфология и оптические свойства наноструктур оксида цинка, синтезированных методами термического и электроразрядного распыления / В.С. Бураков, Н.В. Тарасенко, Е.А. Невар, М.И. Неделько // ЖТФ. – 2011. – Т. 81, вып. 2. – С. 89 – 97.
10. Бураков, В.С. Синтез наночастиц методом импульсного электрического разряда в жидкости / В.С. Бураков, Н.А. Савастенко, Н.В. Тарасенко, Е.А. Невар // Журн. прикл. спектроскопии – 2008. – Т. 75, № 1. – С. 111 – 120.
11. Intartaglia, R. Luminescent silicon nanoparticles prepared by ultra short pulsed laser ablation in liquid for imaging applications / R. Intartaglia, K. Bagga, M. Scotto, A. Diaspro, F. Brandi // Optical materials express. – 2012. – Vol. 2, № 5. – P. 510 – 518.
12. Semaltianos, N. G. Silicon nanoparticles generated by femtosecond laser ablation in a liquid environment / N. G. Semaltianos, S. Logothetidis, W. Perrie, S. Romani, R. J. Potter, S. P. Edwardson, P. French, M. Sharp, G. Dearden, K. G. Watkins // J. Nanopart. Res. – 2010. – Vol. 12, № 2. – P. 573 – 580.
13. Chen, H.-S. On the photoluminescence of the Si nanoparticles / H.-S. Chen, J.-J. Chiu, T.-P. Perng // Mater. Phys. Mech. – 2001. – Vol. 4. – P. 62 – 66.

Optical properties of silicon nanoparticles synthesized in electrical discharge plasma

A.A. Nevar, M.M. Mardanian

*B.I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus,
68 Nezavisimosti Ave., Minsk, Belarus 220072
e-mail: a.nevar@ifanbel.bas-net.by*

The possibility of obtaining silicon nanoparticles via an electric discharge in distilled water was shown. Optical properties of particles were investigated. The shift of the characteristic lines of crystalline silicon with respect to its position for the bulk material (520 cm^{-1}) was observed in Raman spectra of nanocrystals. The luminescence spectrum of silicon nanoparticles in the blue region was characterized by the presence of two maxima (around 417 and 439 nm). The band gap of the synthesized particles was estimated to be 1.7 eV. The results of the size and the microstructure research showed that the particles had a crystalline structure, a spherical shape and a size of the order of 5 nm.

Keywords: electrical discharge in liquid, silicon nanoparticles, bandgap, Raman spectroscopy, luminescent.

СЕКЦИЯ:
ФИЗИКА ПЛАЗМЫ

Анодные пятна и флуктуации в тлеющем разряде атмосферного давления

И.М. Цуприк, Е.А. Сафронов, Л.В. Симончик

*Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси,
220072 Беларусь, Минск, пр. Независимости 68
e-mail: tsuprik.ilia@gmail.com*

Изучены устойчивые структуры анодных пятен в тлеющем разряде атмосферного давления в гелии. Наличие двух или более анодных пятен сопровождается колебаниями параметров разряда: тока, межэлектродного напряжения, интенсивности света и т.д. При токах в несколько ампер пятна в анодной области исчезают. Частота колебаний составляет порядка 1 МГц. Получены корреляционные функции флуктуаций яркости пятна, разрядного тока и напряжения. При определенных параметрах разряда происходит синхронизация колебаний пятна, колебания напряжения и тока становятся практически регулярными.

Ключевые слова: тлеющий разряд атмосферного давления, анодные пятна, флуктуации, самоорганизация.

Введение

Проблема получения устойчивой однородной объемной разрядной плазмы при повышенных давлениях является актуальной в настоящее время. Благодаря нелинейному характеру процессов и наличию приэлектродных слоёв, в разряде легко проявляется множество неустойчивых состояний и происходит самоорганизация различных диссипативных структур, что может качественно изменить структуру разряда и приводить к его контракции. Примером такой самоорганизации в тлеющем разряде являются структуры анодных пятен.

Анодные пятна, часто проявляющие себя в виде ярких и красочных образований, были описаны при низких давлениях еще в начале прошлого века [1]. Они обычно выглядят как светящиеся полусферы. С помощью зондов было установлено, что они имеют двухслойную структуру [2]. Однако, многие феноменологические аспекты однородного горения тлеющего разряда и формирования токовых пятен, до сих пор не ясны, как и многие детали их теории.

О существовании анодных пятен в тлеющем разряде атмосферного давления (ТРАД) в гелии указывалось еще в [3]. Их наличие в [4] связывается с колебаниями мегагерцового диапазона разрядного тока и напряжения на электродах. В спектре Фурье для разрядного тока, напряжения и интенсивности светового излучения на частотах в 0.7-0.8 МГц присутствует узкая линия. Были установлены корреляционные зависимости тока в разряде и интенсивности света. Как следует из [5], эти флуктуации составляют значительную (до 15%) часть от общего значения тока и интенсивности света соответственно. Частота этих колебаний не зависит от емкостно-индуктивных параметров внешней электрической цепи. Они исчезают при токах в несколько ампер. Например, при промежутке 10 мм это происходит при токе 2.3–2.4 А. Исчезновение колебаний сопровождается пропаданием структуры анодных пятен, при этом на аноде остается одно интенсивное пятно, т.е. имеет место контракция анодной области, которая исследовалась в [6].

В данной работе изучаются характеристики колебаний тока и напряжения, существующих в тлеющем разряде атмосферного давления, устанавливается взаимосвязь колебаний тока с колебаниями пятен на аноде, исследуется поведение отдельных пятен в разряде при различных токах.

1. Экспериментальная установка

Тлеющий разряд зажигался в прямоугольной герметичной камере 1 (Рис. 1, а). Медный катод имел форму цилиндра диаметром 36 мм и при токах более 0,1 А охлаждался водой. В качестве рабочего газа использовался гелий, который прокачивался через камеру с расходом около 1 литра в минуту.

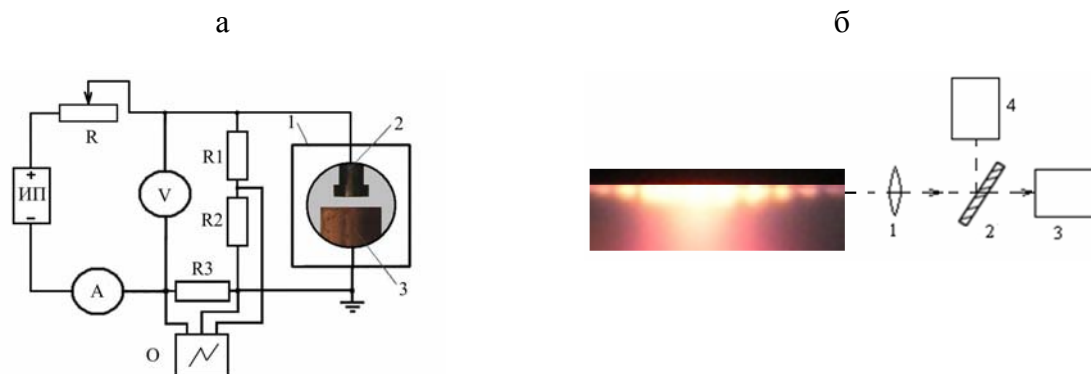


Рис. 1. Схема питания и измерения электрических параметров ТРАД (а) и фотография анодной области с оптической схемой регистрации флуктуаций интенсивности анодных пятен (б); (а): 1 – разрядная камера; 2 – анод; 3 – катод; ИП – источник питания; V – вольтметр; А – амперметр; R – балластное сопротивление; R1, R2 – сопротивления делителя; R3 – шунт; О – осциллограф; (б): 1 – линза, 2 – полупрозрачное зеркало, 3 и 4 – ФЭУ.

Для питания разряда использовался источник питания ИП, напряжение с которого через регулируемый балластный резистор R подавалось на электроды 1 и 2. Напряжения на электродах и сила тока разряда измерялись с помощью цифрового вольтметра постоянного напряжения (Щ-300, инструментальная погрешность 0,1%) и амперметра (М-1104, инструментальная погрешность 0,2 %) соответственно. Резисторы R1 и R2 использовались в качестве делителя напряжения с коэффициентом 1000:1, к которому подключался осциллограф С8-40 (Белвар) для регистрации осцилляций напряжения разряда. Резистор R3=50 Ом использовался для измерения осцилляций тока.

Схема же регистрации светового излучения пятен представлена на Рис. 1, б. После объектива 1 с фокусным расстоянием 90 мм устанавливалась стеклянная светоделительная (50%:50%) пластинка 2. Одновременно мы получали два одинаковых увеличенных в пять раз изображения анодной области на двух непрозрачных экранах. В экранах были проделаны отверстия диаметром ~0,5 мм, напротив которых размещались фотоумножители 3 и 4 (ФЭУ-79). Перемещая экраны с отверстиями можно было настраиваться на различные точки изображения анодной области.

2. Колебания в ТРАД при наличии одиночных анодных пятен

При разрядных токах в несколько миллиампер и при изменении промежутка 0,5–1 мм возможно получение режимов горения гелиевого ТРАД с одним, двумя и т.д. анодными пятнами. Разрядный ток в эксперименте составлял около 5 мА. Режим с одним пятном получен при промежутке ~0,7 мм. Здесь следует отличать две ситуации. Первая – напряжение источника питания U_{ps1} меньше пробойного U_{br} данного промежутка, а нагрузочная прямая пересекает вольтамперную характеристику гелиевого ТРАД при токах, ненамного превышающих нижнюю границу его существования. В этом случае разряд зажигается касанием электродов с последующим

их разведением до 0.7 мм, когда наблюдается одно пятно. Флуктуации тока, как и флуктуации свечения пятна при этом отсутствуют. Вторая – напряжение источника питания U_{ps1} больше пробойного U_{br} . В этом случае наблюдаются релаксационные колебания, описанные в [7]. Их существование обусловлено падающей вольтамперной характеристикой при переходе от таунсендовского разряда к нормальному тлеющему разряду. Следует особо отметить, что их частота существенно зависит от емкостно-индуктивных параметров внешней питающей цепи.

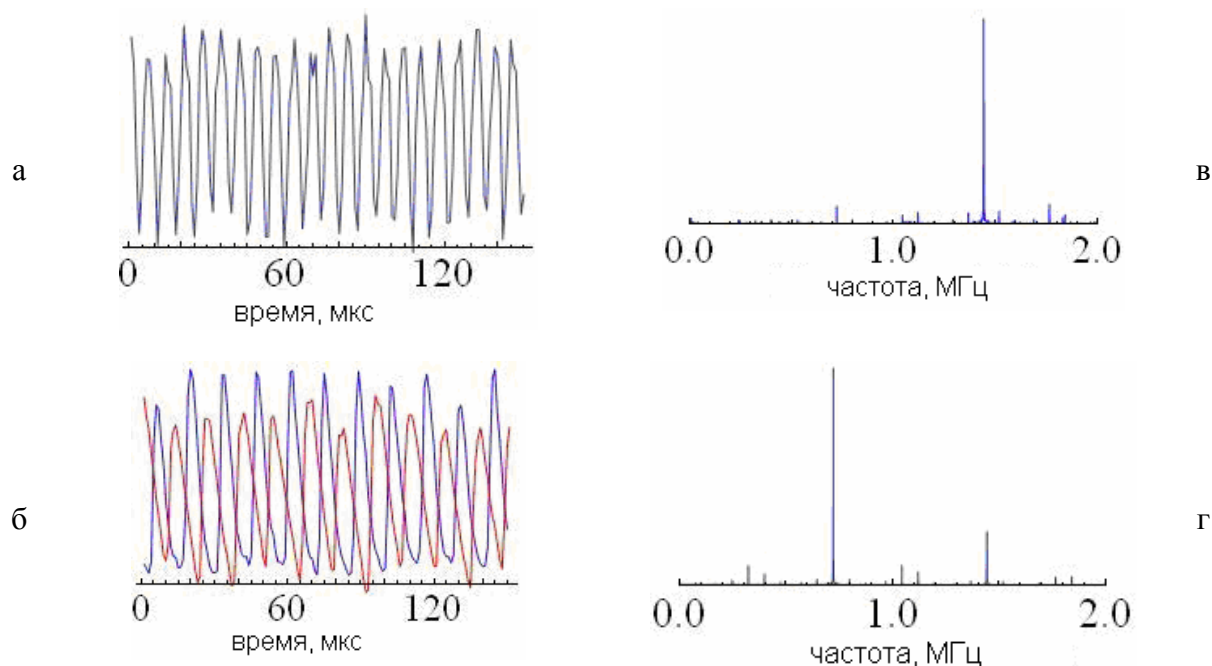


Рис. 2. Колебания напряжения (а) и интенсивности свечения (б) при наличии двух отдельных пятен и их Фурье-спектры (в, г)

При увеличении разрядного промежутка до 1 мм на аноде возможно образование двух пятен. Наблюдаемые при этом колебания напряжения, тока и интенсивности светового излучения пятен будут близки к гармоническим (рис. 2). Следует отметить, что частота колебаний интенсивности излучения света в 2 раза меньше, чем частота колебаний напряжения. Кроме того, колебания интенсивности пятен находятся строго в противофазе, о чем свидетельствует взаимно корреляционная функция сигналов фотоумножителей. Это значит, что пятна вспыхивают поочередно.

3. Колебания в ТРАД при наличии устойчивой структуры анодных пятен

При повышении разрядного тока, и увеличении разрядного промежутка на аноде образуется устойчивая структура, состоящая из множества пятен. Колебания тока и напряжения в разряде не совсем регулярные и их частота порядка 0.7 МГц (Рис. 3 а). Следует заметить, что это уже не узкая компонента Фурье-спектра как это было в случае 2-х пятен, а линия, имеющая определенную полуширину (Рис. 3, б). Причем существует, пусть и слабая, компонента на удвоенной частоте.

Как взаимосвязаны колебания свечения анодных пятен из разных частей анодной области? Перемещая один экран с отверстием перед фотоумножителем, настроимся на пятно в центре картины пятен, а отверстие второго экрана – на пятно на ее периферии. Соответствующие осциллограммы осцилляций свечения пятен приведены на Рис. 3, в.

Видно, что осцилляции не отличаются регулярностью и частота их значительно меньше частоты колебаний тока. Взаимно корреляционная функция этих сигналов свидетельствует о том, что взаимосвязь между ними слабая. Если посмотреть на Фурье-спектры колебаний света (Рис. 3, д и е), то можно увидеть, что их спектры значительно шире спектра флуктуаций тока. При этом частота флуктуаций пятен в центре анодной картины выше, чем частота флуктуации пятен на ее периферии.

При большой силе тока (более 1 А) флуктуации параметров разряда пропадают.

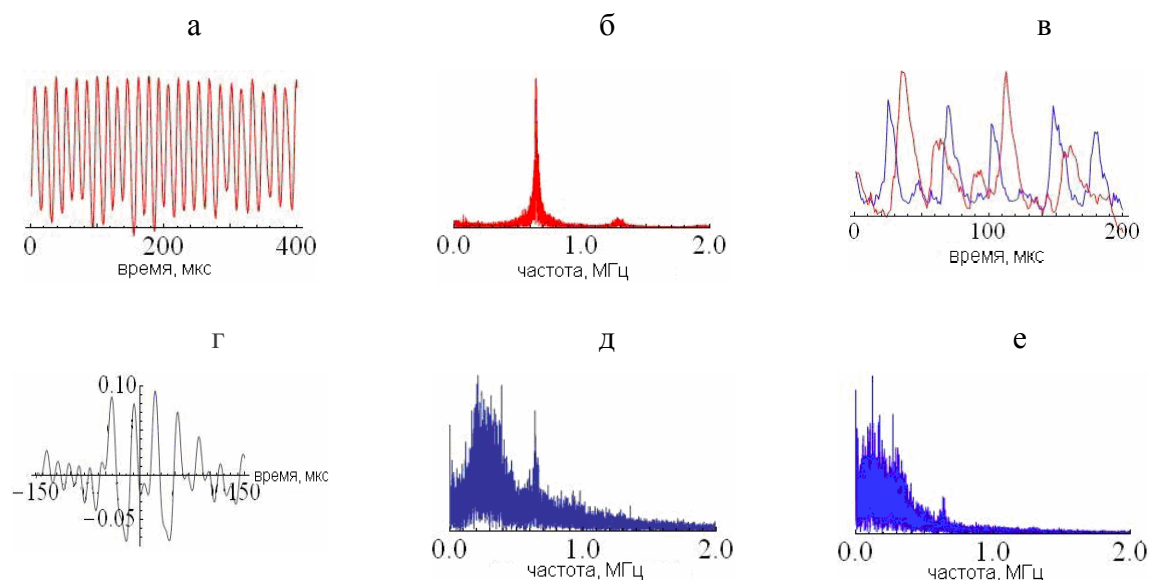


Рис. 3. Осциллограммы флуктуаций тока и света (а, в), их корреляционная функция (г) и соответствующие спектры (б, д, е)

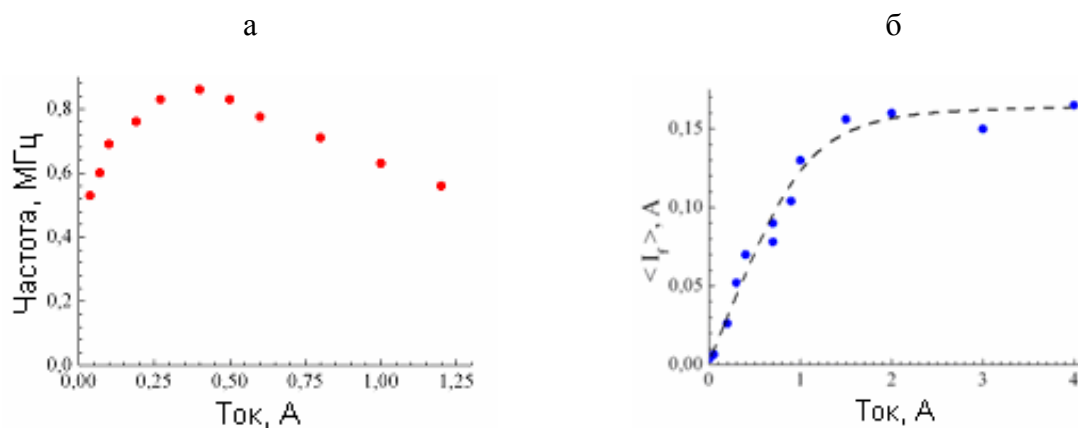


Рис. 4. График зависимости частоты колебаний от разрядного тока (а), график зависимости амплитуды флуктуаций от разрядного тока

Отметим, что ни активные, ни реактивные элементы внешней цепи, изменяемые в широких пределах, не влияют на частотные характеристики колебаний. При увеличении разрядного тока частота колебаний тока и напряжения увеличивается (Рис. 4, а). При малых токах (несколько десятков миллиампер) она составляет около полмегагерца, при токе в 300 мА возрастает почти до мегагерца. Имеется также слабая зависимость от промежутка. Так при токе 0.5 А при изменении промежутка от 3 мм до

9 мм частота колебаний тока увеличивается на 0.1 МГц. С ростом тока амплитуда колебаний тока увеличивается (Рис. 4, б).

Заключение

В данной работе изучены колебания параметров (напряжения на электродах, интенсивности светового излучения, разрядного тока) гелиевого ТРАД на постоянном токе. Установлена связь этих колебаний с существующими на аноде токовыми пятнами. В случае одиночного пятна колебания его интенсивности наблюдаются, если напряжение источника питания превышает пробойное для разрядного промежутка. При этом они имеют вид релаксационных колебаний, частота которых зависит от электрических параметров внешней цепи. При наличии двух пятен на аноде колебания наблюдались всегда и имели гармонический вид. При этом частота колебаний напряжения (тока) была в два раза выше частоты колебания интенсивности светимости отдельного пятна, причём пятна вспыхивают поочередно. При увеличении разрядного промежутка и силы тока число пятен растёт и они образуют устойчивую структуру. Показано, что колебания в разных частях структуры происходят независимо и их мигания близки к хаотическим, а яркость пятен, по-видимому, определяется частотой мигания. В то же время колебания тока и напряжения разряда имеют высокую степень гармоничности. Их амплитуда возрастает при увеличении тока до порядка 1 А и может составлять до 15% его средней величины. Частота колебаний тока, которая порядка 0.75 МГц при силе тока 0.5 А, изменяется в пределах $\pm 10\%$ при изменении промежутка от 1 мм до 10 мм и максимальна (порядка 0.85 МГц) при разрядном токе порядка 0.4 А. При больших токах (2–4 А в зависимости от разрядного промежутка) колебания исчезают, когда происходит контракция анодной области в одно анодное пятно.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта БРФФИ-НЦНИ Ф11Ф-002.

Литература

1. Lehmann O. / Gasspectra in Magnetfelde // Ann. d. Physik. -1902. - Vol. 313, № 7. - P. 625–642.
2. Sandulouiciu M. / Self-organization phenomena in current carrying plasmas related to the non-linearity of the current versus voltage characteristic // Physics Letters A. – 1995. – Vol. 208, P. 1136-142.
3. Kiselevskii L.I. / The Anode Region Structure Of Atmospheric Pressure Glow Discharge In The Helium Flow // Proc. of the 7th Escampig – 1984. - P. 700.
4. Arkhipenko V.I., Kirillov A.A., Safronau Ya.A., Simonchik L.V., Zgirouski S.M. / Self-sustained dc atmospheric pressure normal glow discharge in helium: from microamps to amps // Plasma Sources Sci. Technol. – 2009. - Vol. 18, №4. – P. 045013.
5. Arkhipenko V.I., Kirillov A.A., Simonchik L.V., Zgirouski S. M. / The fluctuations of luminosity and electric parameters of atmospheric pressure glow discharge // Proc. 4th Intern.Conf. “Plasma Physics and Plasma Technology” -2003. - P. 175–178.
6. Головатый А.И., Мазуренко С.Л., Макаревич А.Н. / Измерение плотности электронов в анодной области тлеющего разряда атмосферного давления в потоке гелия // ЖПИС. - 1985, т. 43, № 5, с. 722-726.
7. Arkhipenko V.I., Kirillov A.A., Safronau Ya.A., Simonchik L.V. / DC atmospheric pressure glow microdischarges in the current range from microamps up to amperes // Eur. Phys. J. D. – 2010. - Vol. 60, №3. – P. 455-463.

Anode spots and fluctuations in a glow discharge in atmospheric pressure helium

I.M. Tsuprik, Y.A. Safronau, L.V. Simonchik

*B.I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus,
68 Nezavisimosti Ave., Minsk, Belarus 220072
e-mail: tsuprik.ilia@gmail.com*

Stable anode spots patterns are studied in a glow discharge in atmospheric pressure helium. The presence of two or more anode spots is accompanied by fluctuations of the discharge parameters: discharge current, interelectrode voltage, light intensity, etc. The spots disappear at anode region contraction at a current of several amps. The frequency of fluctuations is on the order of 1 MHz. Correlation functions of fluctuations of spots luminosity, discharge current and voltage were obtained. At certain discharge parameters a synchronization of spots oscillations occurs, the voltage and current fluctuations become almost regular.

Keywords: Atmospheric pressure glow discharge, anode spots, fluctuations, self-organization.

Управление пропусканием волноводного СВЧ фильтра с помощью тлеющих разрядов

Е.А. Сафронов, М.С. Усачёнок

*Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси,
220072 Беларусь, Минск, пр. Независимости 68
e-mail: m.usachonak@dragon.bas-net.by*

В данной работе экспериментально продемонстрирована возможность управления уровнем пропускания волноводного полосно-пропускающего фильтра СВЧ 10-см диапазона длин волн с помощью несамостоятельных тлеющих разрядов атмосферного давления (ТРАД). Подавление проходящего сигнала при разрядном токе 200 мА в несамостоятельном ТРАД в атмосферах гелия, аргона и воздуха составило примерно 7, 10 и 5 дБ, соответственно.

Ключевые слова. Волноводный фильтр СВЧ, плазма тлеющего разряда, диэлектрическая проницаемость, концентрация электронов, амплитудно-частотная характеристика.

Введение

В последнее десятилетие значительно возрос интерес исследователей к электромагнитным структурам (EBG-структурам) [1] и их применениям [2]. EBG-структуры являются разновидностью метаматериалов и характеризуются наличием запрещенной зоны для электромагнитного излучения. Метаматериалы – это композитные материалы, свойства которых определяются не столько природой их элементов, сколько их структурой. Метаматериалы проявляют новые свойства, такие как анизотропия, существование запрещенной зоны, отрицательный показатель преломления и др., которые не встречаются в природе. Благодаря этим «экзотическим» свойствам метаматериалов возможно их эффективное использование в качестве элементов, позволяющих управлять распространением электромагнитного излучения. При этом длина волны электромагнитного излучения может превышать геометрические размеры структурных элементов метаматериала. EBG-структуры могут быть применены в СВЧ антеннах [3], фильтрах [4] и других элементах [5]. Классические волноводные СВЧ элементы и устройства с EBG-структурами реализуются на основе металлических элементов, которые имеют постоянные электрические свойства и не позволяют менять либо быстро перестраивать характеристики созданных устройств.

Плазма тлеющего разряда имеет большой потенциал для применения в полосовых СВЧ устройствах в качестве управляющих элементов [6]. Это связано с тем, что меняя ток разряда можно управлять параметрами плазмы (концентрацией электронов n_e , электронной плазменной частотой ω_{pe}), от которых зависят ее электрические характеристики (диэлектрическая проницаемость ε_{pe} и удельная проводимость σ). ε_{pe} для падающего СВЧ излучения с частотой ω дается формулой [7]

$$\varepsilon_{pe} = 1 - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega^2(1 + i\nu/\omega)} = 1 - \frac{e^2 n_e}{\varepsilon_0 m_e \omega^2(1 + i\nu/\omega)} \quad (1)$$

где ν – частота столкновений электронов с нейтральными частицами, e – заряд электрона, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума и m_e – масса электрона.

Удельная проводимость плазмы σ во внешнем высокочастотном поле является комплексной величиной [7]:

$$\sigma = \sigma_r + i\sigma_i, \quad \sigma_r = \frac{ne^2}{m} \frac{\nu}{\nu^2 + \omega^2}, \quad \sigma_i = -\frac{ne^2}{m} \frac{\omega}{\omega^2 + \nu^2}. \quad (2)$$

Видно что, меняя n_e можно добиться выполнения следующих условий: $\omega < \omega_{pe}$ и $\nu < \omega_{pe}$, при этом ε_{pe} становится отрицательной. Такой плазменный объем отражает электромагнитное излучение, которое проникает в плазму только на глубину скин-слоя. Концентрация электронов при которой $\omega = \omega_{pe}$, называется «критической» n_c .

В данной работе в качестве одномерной периодической структуры представлен волноводный полосно-пропускающий СВЧ фильтр 10-см диапазона длин волн, в котором плазма тлеющего разряда атмосферного давления (ТРАД) использована в качестве элемента, управляющего пропусканием фильтра. Отличительной особенностью волноводной реализации фильтра СВЧ является возможность применения данного типа фильтра при больших уровнях проходящей мощности (≥ 10 Вт).

1. Экспериментальная ситуация

1.1 Волноводный полосно-пропускающий фильтр СВЧ 10-см диапазона длин волн

Фильтр СВЧ 10-см диапазона длин волн (рис. 1, а) выполнен из отрезка прямоугольного волновода (90×10 мм²) длиной 510 мм путем введения перпендикулярно его широкой стенки стержневых диафрагм. В качестве прототипа полосно-пропускающего волноводного фильтра СВЧ с непосредственными связями был использован ступенчатый переход с максимально плоской характеристикой. Каждая стержневая диафрагма состоит из трех стержней, расстояние между которыми равно $a/4$ ($a = 90$ мм – широкая стенка волновода). Расчет длин резонаторов (расстояния между диафрагмами) и диаметров стержней в диафрагмах был выполнен по схеме, приведенной в [8]. Оптимизация конструкции фильтра и его амплитудно-частотной характеристики (АЧХ) проводилась в среде программы HFSS Ansoft.

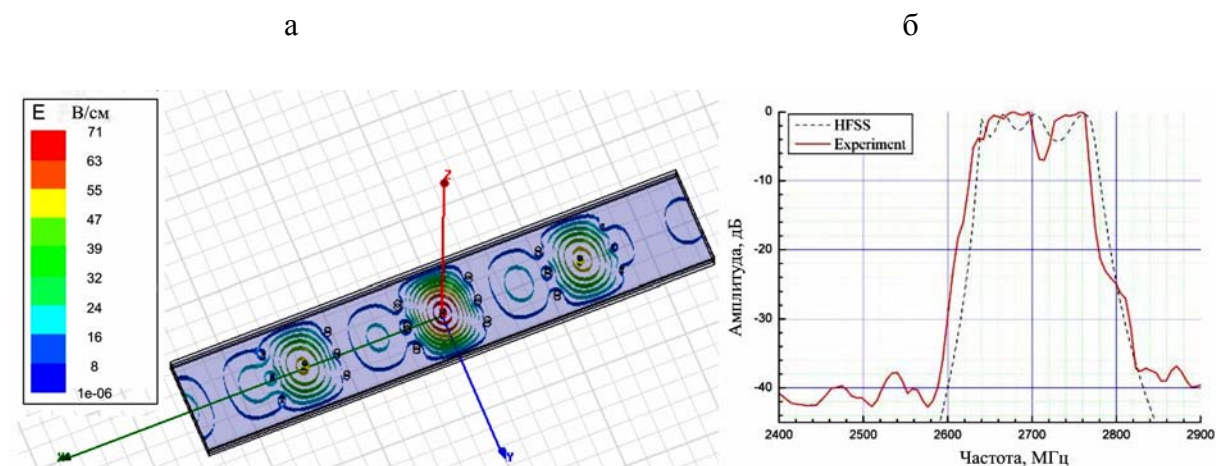


Рис. 1. Трехмерная модель волноводного полосно-пропускающего фильтра СВЧ 10-см диапазона длин волн (а) и его экспериментальная и расчетная АЧХ (б).

Экспериментально полученная и рассчитанная с помощью HFSS Ansoft АЧХ волноводного полосно-пропускающего фильтра СВЧ 10-см диапазона длин волн представлены на рис. 1, б. Они хорошо согласуются между собой. В эксперименте генератором и приемником СВЧ излучения (мощность ~ 5 Вт) служил измеритель Р2-53/2. Аналоговый сигнал от измерителя с помощью АЦП преобразовывался в цифровой

и регистрировался персональным компьютером. Регистрировались спектры пропускания в частотном диапазоне 2400–2900 МГц. Моделирование распространения СВЧ волны ($f_0 = 2710$ МГц) в фильтре показало, что максимумы напряженности электрического поля находятся в центрах резонаторов фильтра (рис. 1, *а*). В этих точках и следует располагать дополнительные неоднородности (разрядную плазму) для оказания максимального влияния на распространение СВЧ волны.

1.2 Газоразрядные лампы ГШ-5

В [6] отмечается, что для применения разрядной плазмы в качестве функционального элемента ЕВГ-структуры концентрация электронов в плазме должна быть сравнима или превосходить критическую концентрацию для падающего излучения ($n_e \geq n_c$). Для частоты 2900 МГц критическая концентрация составляет $n_c = 10,4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Управляя током в разряде, мы меняем электрические характеристики плазмы разряда (ε_{pe} , σ) и, следовательно, меняем характеристики самого фильтра СВЧ. Для демонстрации возможности управления уровнем пропускания волноводного фильтра СВЧ 10-см диапазона длин волн в качестве управляющих плазменных элементов были использованы промышленные газоразрядные лампы ГШ-5. Общая длина лампы составляет 250 мм, внутренний диаметр трубки, где находится положительный столб разряда, равен ~ 3 мм. Номинальный рабочий ток составляет порядка 70 мА. Лампа ГШ-5 наполнена неоном при давлении 70 Торр, соответственно концентрация атомов неона в лампе ГШ-5 составляет $N = 2,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

В положительном столбе тлеющего разряда диффузионная составляющая тока пренебрежимо мала по сравнению с дрейфовой, и ионный ток ничтожен по сравнению с электронным, следовательно, для расчета концентрации электронов была использована следующая формула:

$$j = en_e v_{dr} (E/N). \quad (3)$$

Зависимость дрейфовой скорости электронов от приведенной напряженности электрического поля в плазме рассчитывалась с помощью программы BOLSIG+ [9].

Полученная зависимость концентрации электронов в плазме разряда от тока является линейной, и концентрация электронов принимает значения от $0,66 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ до $3,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ при изменении тока от 30 мА до 120 мА (рис. 2, *а*).

2. Результаты и обсуждение

2.1 Управление пропусканием фильтра СВЧ с помощью ламп ГШ-5

Лампа ГШ-5 устанавливались в сквозном отверстии в центральном резонаторе фильтра СВЧ (рис. 1, *а*). Изменяя разрядный ток в лампе ГШ-5 от 60 мА до 120 мА ($n_e = 1,5 \cdot 10^{13} - 3,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$) было получено уменьшение уровня пропускания в полосе пропускания на 10–15 дБ, соответственно (рис. 2, *б*).

Если лампу ГШ-5 заменить металлическим стержнем изолированным от стенок волновода кварцевой трубкой, то пропускание в диапазоне частот 2400–2900 МГц отсутствует, то есть уровень пропускания сигнала лежит ниже уровня чувствительности прибора (менее -40 дБ).

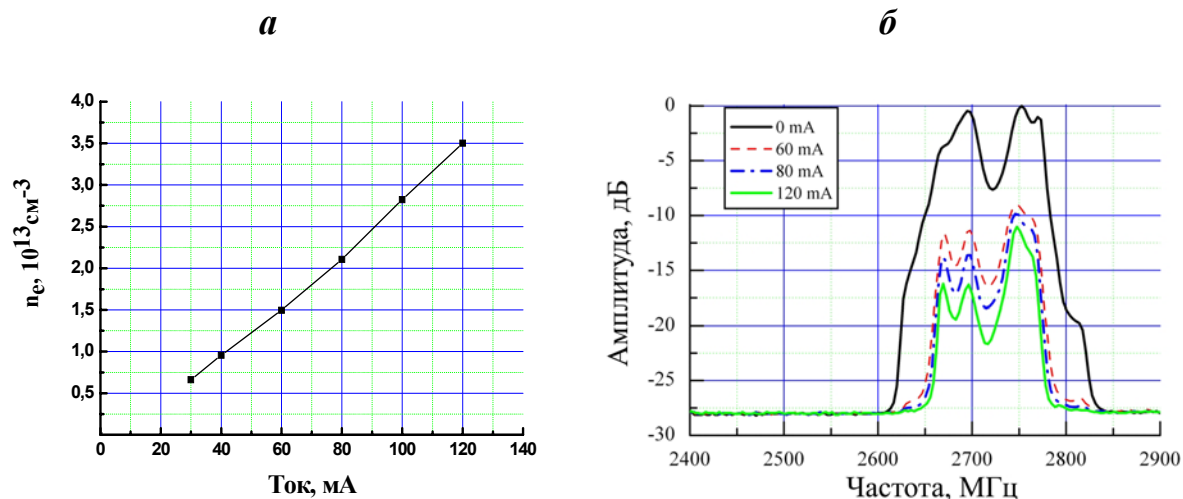


Рис. 2. Зависимость n_e в плазме лампы ГШ-5 от тока в ней (а) и экспериментальные АЧХ волноводного фильтра СВЧ при различных токах в лампе ГШ-5 (б).

2.2 Управление пропусканием фильтра СВЧ с помощью ТРАД

Для поджига несамостоятельного ТРАД в волноводе на одну из широких стенок волновода накладывался катодный узел, служащий плазменным катодом, а с другой – изоляционная пластина из гетинакса, на которой крепился третий электрод. Волновод при этом заземлен и является средним электродом в трехэлектродной системе поджига несамостоятельного ТРАД [10].

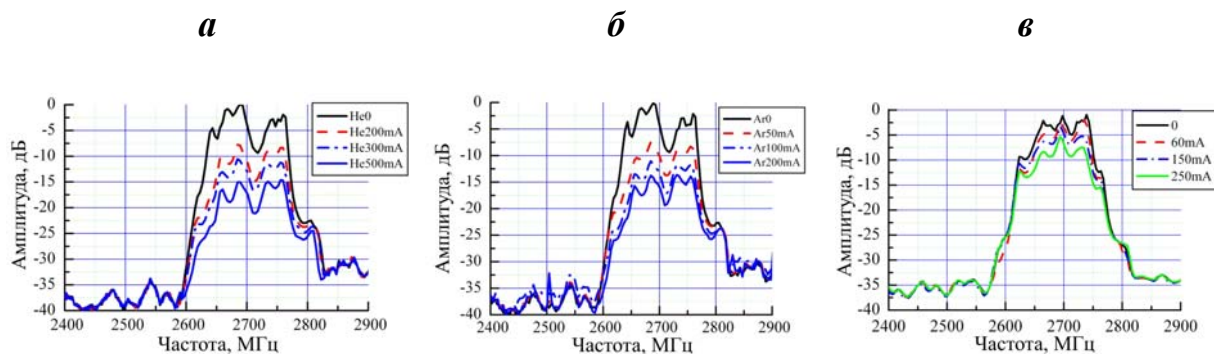


Рис. 3. АЧХ волноводного фильтра СВЧ при различных токах несамостоятельного ТРАД в атмосферах гелия (а), аргона (б) и воздуха (в).

Несамостоятельный ТРАД в различных атмосферах (гелий, аргон и воздух) зажигался в центральном резонаторе созданного фильтра СВЧ на его оси перпендикулярно широким стенкам волновода. При изменении разрядного тока в несамостоятельном ТРАД в атмосфере гелия от 0 до 500 мА ($n_e \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) изменение уровня пропускания фильтра СВЧ достигает 15 дБ в полосе пропускания фильтра 2620–2780 МГц. При токе 200 мА подавление составляет 7 дБ ($n_e \sim 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) (рис. 3, а). В атмосфере аргона подавление проходящего сигнала на 10 дБ наблюдалось при токе 200 мА ($n_e \sim 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) (рис. 3, б). В данной атмосфере с изменением тока от 50 до

200 мА концентрация электронов меняется незначительно и имеет значения близкие к $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, при этом диаметр положительного столба разряда увеличивается. В атмосфере воздуха при токе 250 мА ($n_e \sim 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$) изменение уровня пропускания составило 5 дБ (рис. 3, в). Поглощение падающей мощности СВЧ несамостоятельным ТРАД при токе 200 мА в диапазоне частот 2400–2900 МГц составило менее 1 дБ.

Из представленных выше результатов для ТРАД и лампы ГШ-5, установленных в фильтре, можно заключить, что ТРАД позволяет избавиться от хрупких элементов конструкции (стекло); максимальное влияние со стороны ТРАД при токе 200 мА получено в атмосфере аргона, следовательно, для применения ТРАД необходимо, чтобы максимальная концентрации электронов в плазме была $n_e \geq 10^{14} \text{ см}^{-3}$, и радиальное распределение концентрации электронов имело достаточно большой радиус, в котором $n_e > n_c$.

Использование плазмы несамостоятельных ТРАД позволяет существенным образом влиять на уровень пропускания сигнала СВЧ в полосе пропускания фильтра, что демонстрирует перспективность их применения в качестве управляющих элементов полосовых устройств СВЧ.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант Ф11М-044).

Литература

1. Банков, С.Е. Электромагнитные кристаллы/ С.Е. Банков. – Москва: Физматлит, 2010. – 352 с.
2. A metamaterial absorber for the terahertz regime: Design, fabrication and characterization / H. Tao [et al.] // Optics Express. – 2008. – Vol. 16, № 10. – P. 7181–7188.
3. Boutayeb, H. Bandwidth widening techniques for directive antennas based on partially reflecting surfaces / H. Boutayeb, T.A. Denidni, and M. Nedil // Progress In Electromagnetics Research. – 2007. – Vol. 74. – P. 407–419.
4. Moghadasi, S.M. Compact and wideband 1-d mushroom-like EBG filters / S.M. Moghadasi, A.R. Attari, and M. M. Mirsalehi // Progress In Electromagnetics Research. – 2008. – Vol. 83. P. 323–333.
5. Xu, H.-J. Analysis of the connection between k connector and microstrip with electromagnetic bandgap (EBG) structures / H.-J. Xu, Y.-H. Zhang, and Y. Fan // Progress In Electromagnetics Research. – 2007. – Vol. 73. – P. 239–247.
6. O Sakai and K Tachibana. Plasmas as metamaterials: a review // Plasma Sources Sci. Technol. 21 (2012) 013001 (18pp).
7. Голант, В.Е. Сверхвысокочастотные методы исследования плазмы/ В.Е. Голант. – Москва: Наука, 1968. – 328 с.
8. Фельдштейн, А.Л. Справочник по элементам волноводной техники/ А.Л. Фельдштейн, Л.Р. Явич, В.П. Смирнов. – Москва: Советское радио, 1967. - 652 с.
9. BOLSIG+: user-friendly solver for electron Boltzmann equation [Electronic resource] / CPAT, 2005. - Mode of access : <http://www.laplace.univ-tlse.fr/Download/?lang=fr> - Date of access : 6.07.2012.
10. Сафронов, Е.А. Создание Активного элемента волноводного СВЧ-фильтра на основе несамостоятельного тлеющего разряда атмосферного давления / Е.А. Сафронов, Л.В. Симончик, М.С. Усачёнок// Международная научно-практическая конференция молодых ученых «Научные стремления - 2011», Минск, Беларусь, 14-18 ноября 2011 / Национальная академия наук Беларуси. – Минск: Белорусская наука, 2011. - Том 1. – С. 604-608.

Control of waveguide microwave filter transmission by using glow discharges

Y.A. Safronau, M.S. Usachonak

*B.I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus,
68 Nezavisimosti Ave., Minsk, Belarus 220072
e-mail: m.usachonak@dragon.bas-net.by*

Possibility of control of transmission level of band-pass waveguide microwave filter by using atmospheric pressure glow discharge was experimentally demonstrated. Suppression values of transmitted signal for atmospheric pressure glow discharges in helium, argon and air at discharge current of 200 mA were about 7, 10 and 5 dB, respectively.

Keywords: waveguide microwave filter, glow discharge plasma, permittivity, electron density, amplitude frequency characteristic.

Перспективы использования миниатюрного магнитоплазменного компрессора в качестве двигателя для малых космических аппаратов

А.А. Мищук, П.Н. Шоронов

*Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси,
220072 Беларусь, Минск, пр. Независимости 68
e-mail: antonmi@mail.ru*

Проведен анализ возможности использования миниатюрного магнитоплазменного компрессора в качестве двигателя для малых космических аппаратов. Приведены результаты измерений динамического давления, оказываемого сгенерированным в такой системе компрессионным плазменным потоком, на преграду. Проведены баллистические измерения передаваемого импульса, оценены плотность и цена тяги.

Ключевые слова: магнитоплазменный компрессор, компрессионный плазменный поток, плазменный двигатель, малый космический аппарат.

Введение

Современный этап освоения космического пространства характеризуется разработками и применением малых космических аппаратов (МКА) массой 100 — 500 кг, что объясняется их относительно низкой стоимостью, сокращением сроков разработки и изготовления и удешевлением вывода на орбиту. Функциональные возможности, надежность и срок использования малых космических аппаратов во многом определяется совершенством их двигателей, которые должны выполнять следующие функции: коррекция орбиты МКА с целью устранения ошибок выведения; изменение орбиты в течение периода активного существования спутника; ориентация МКА.

Основными характеристиками двигательных установок МКА являются: сила тяги — средняя сила развиваемая двигателем; импульс тяги — передаваемый МКА импульс; удельный импульс тяги (отношение импульса тяги к весу рабочего вещества); плотность тяги — сила тяги отнесенная к площади сопла; цена тяги — отношение затраченной энергии к переданному импульсу.

Наиболее перспективными системами для двигательных установок таких аппаратов являются плазменные ускорители различных типов.

Стационарные плазменные системы обеспечивают непрерывную тягу с удельным импульсом 1000 — 5000 с и силой тяги 0,1 — 1 Н, которая однако реализуется при большой потребляемой мощности (~1 кВт) и относительно больших размерах системы (плотность тяги $<10^4$ Н/м²) и ценой тяги $\sim 20 \cdot 10^3$ Вт/Н [1-3].

Основными преимуществами двигательных систем на основе импульсных плазменных ускорителей являются их малый вес и объем, а также исключительная простота и надежность конструкции. Например, импульсный двигатель на спутниках TIR и NOVA проработал 20 лет, совершив около 15 миллионов разрядов [4].

В последнее время значительные усилия направлены на исследование и оптимизацию коаксиальных квазистационарных плазменных ускорителей. Первые исследования таких систем относятся к 60-70 гг. [5-7], однако высокие требования к источнику питания и накопителю энергии не позволяли в то время использовать их на космических аппаратах. Прогресс в технологии изготовления высоковольтных конденсаторов и систем коммутации привел к тому, что интерес к квазистационарным системам в качестве двигателей для МКА значительно возрос. Так, в работах [8-9] проводится всесторонний анализ различных электромагнитных двигателей, которые могут быть использованы для пилотируемого полета на Марс, и указывается, что

квазистационарные плазменные системы являются самыми перспективными кандидатами. Величина удельного импульс тяги, развиваемой лабораторными двигателями составляет $10^3 — 10^4$ с при КПД $\sim 50\%-70\%$ [10-11].

В настоящее время активно ведутся работы по проектированию стратосферных дирижаблей, которые будут действовать в верхних слоях атмосферы (20 — 80 км). Одновременно ведутся исследования эффективных двигательных систем для таких аппаратов. Большинство из упомянутых выше плазменных двигателей не пригодны для использования в стратосферных дирижаблях из-за присутствия воздуха с давлением ~ 50 мм.рт.ст.

Газоразрядные магнитоплазменные компрессоры (МПК) способны работать как в режиме с импульсным напуском рабочего вещества, так и в режиме остаточного газа при давлении до 100 мм.рт.ст. Это позволяет использовать двигатели на их основе как в открытом космосе, так и в верхних слоях атмосферы. В настоящей работе исследована возможность применения миниатюрного магнитоплазменного компрессора (мини-МПК) как основы плазменных двигателей нового поколения.

1. Компрессионные плазменные потоки, генерируемые мини-МПК

Мини-МПК является газоразрядным магнитоплазменным компрессором с относительно малыми геометрическими размерами разрядного устройства (длина — 40 мм, внешний диаметр — 26 мм) [12]. В настоящем исследовании мини-МПК работал в режиме остаточного газа (воздух) в диапазоне давлений $p_0=1-50$ мм.рт.ст. Начальное напряжение на конденсаторной батарее изменялось в пределах $U_0=1.0-3.0$ кВ, что соответствует величине накопленной энергии 200–1800 Дж.

На рис. 1 представлена интегральная фотография плазменного потока, генерируемого разрядным устройством мини-МПК. Длина области максимального сжатия составляет около 10 мм, диаметр — 4 мм.

Концентрация электронов плазмы в этой области составляет $4 - 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, в зависимости от режима работы ускорителя. Температура электронов плазмы составляет 3 - 4 эВ [13].



Рис. 1. Интегральная фотография свечения компрессионного плазменного потока мини-МПК

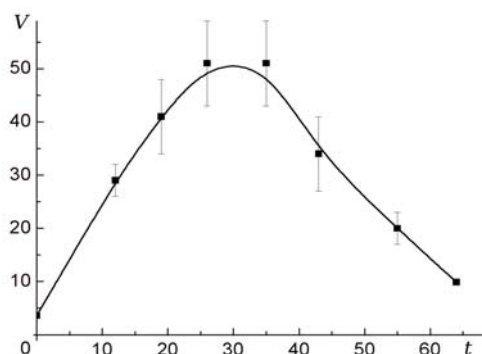


Рис.2. Зависимость скорости движения плазмы в компрессионном плазменном потоке от времени. $p_0=10$ мм.рт.ст.; $U_0=2.5$ кВ. V , км/с; t , мкс

Разряд в мини-МПК имеет колебательный характер с сильным затуханием. Длительность первого полупериода разрядного тока составляет 67 мкс. Ввод энергии в плазменный поток заканчивается в основном к концу первого полупериода разрядного

тока. Энергетический коэффициент полезного действия составляет 30 — 40 % в зависимости от режима работы ускорителя.

На рис. 2 представлен график зависимости скорости плазмы от времени. Скорость переднего фронта плазменного потока составляет ~ 4 км/с. Затем скорость плазмы в потоке быстро возрастает и к середине разряда достигает ~ 50 км/с. При меньшем давлении остаточного газа (3 тора) и начальном напряжении на конденсаторной батарее 3 кВ скорость плазмы в потоке составляет более 60 км/с. При давлении остаточного газа 30 тор значение максимальной скорости уменьшается до ~ 35 км/с.

2. Динамическое давление плазменного потока мини-МПК

Для измерения динамического давления КПП использовали оптический датчик на основе двухлучевой интерферометрической схемы [14]. В качестве акустического элемента в настоящем исследовании использовали латунный ($c=3500$ м/с) стержень длиной 210 мм и диаметром 5 мм. Торец акустического элемента располагался на расстоянии 30 мм от среза катода разрядного устройства. Время регистрации составляло 60 мкс, что сравнимо с длительностью разряда.

На рис. 3 приведены результаты измерений среднего динамического давления в плазменном потоке в различных режимах работы. Значения усреднены за время первого полупериода разрядного тока. При давлении остаточного газа 10 мм.рт.ст. и начальном напряжении на конденсаторной батарее 3 кВ среднее динамическое давление превосходит 7 атм.

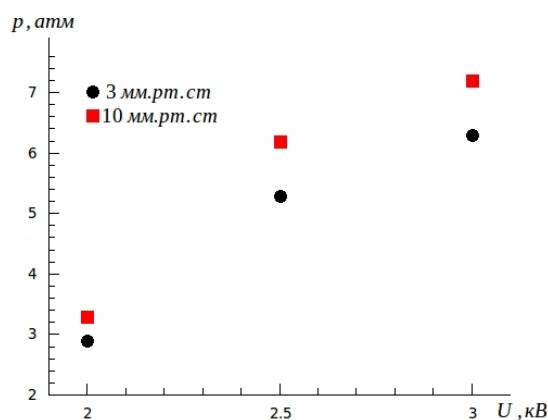


Рис. 3. Среднее динамическое давление КПП в различных режимах работы ускорителя, $U_0=3.0$ кВ

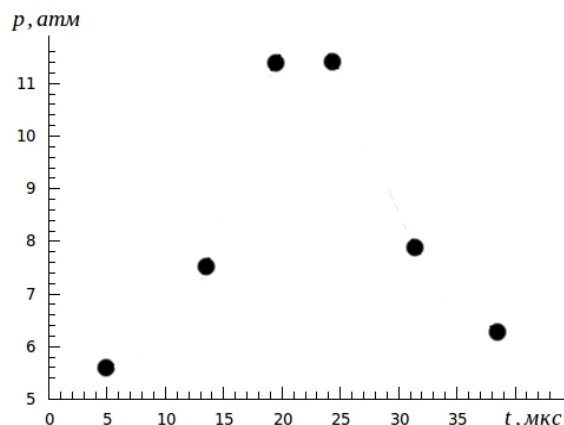


Рис. 4. Мгновенное динамическое давление, $U_0=3.0$ кВ; $p_0=10$ мм.рт.ст

На рис. 4. приведена зависимость мгновенного давления оказываемого КПП от времени протекания разряда. Максимальное значение давления ~ 12 атм реализуется на ~ 22 мкс разряда, что соответствует максимальному значению мгновенной мощности вкладываемой в разряд. Приведенные значения давления позволяют оценить силу и плотность тяги двигателя на основе мини-МПК. Считая что давление распределено по площади $\sim 1 \text{ см}^2$, получим значение ~ 500 Н. Ускоритель должен работать в частотном режиме, поэтому средняя сила тяги будет на 2-3 порядка меньше, т. е. ~ 1 Н. Площадь «сопла» можно принять равной $\sim 10 \text{ см}^2$, тогда плотность тяги составляет 1 кН/м^2 .

Измерения импульса тяги проводили с помощью баллистического маятника, состоящего из квадратной пластины плексигласа (50x50 мм), подвешенной на двух жестких медных проволочках. Масса маятника составляла 31,4 г. Процесс взаимодействия плазменного потока с маятником фиксировался на цифровую видеокамеру. Частота съемки 60 кадров/с была достаточной для точного определения максимального смещения маятника. В эксперименте измеряли горизонтальное смещение нижней точки маятника по которому вычисляли высоту подъема центра масс маятника.

На рис. 5 приведены результаты измерений переданного маятнику импульса в различных режимах работы. С ростом начального напряжения на конденсаторной батарее переданный импульс закономерно увеличивается и достигает ~10 мН·с. С ростом же остаточного давления в камере его величина изменяется незначительно, за исключением давлений меньших 3 мм.рт.ст.

Зависимости величины переданного импульса от энергии запасенной в накопителе приведены на рис. 6.

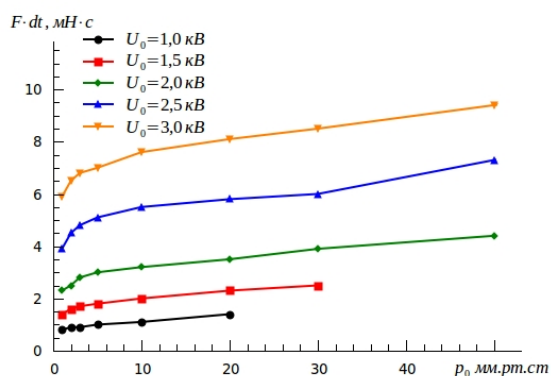


Рис. 5. Импульс, переданный маятнику КПП мини-МПК.

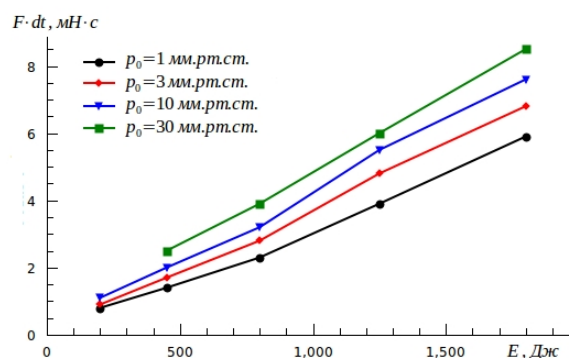


Рис. 6. Зависимость величины переданного импульса, от энергии запасенной в накопителе.

Приведенные зависимости позволяют оценить цену тяги для двигательных устройств на базе мини-МПК. С учетом энергетического КПД ускорителя (~30%) цена тяги составляет $\sim 60 \cdot 10^3$ Вт/Н. Величина цены тяги оцененная таким образом значительно превосходит (~3 раза) цену тяги двигателей упомянутых во введении. Однако следует отметить, что измерение импульса тяги маятниковым методом дает заниженное значение. Считая, что импульс был передан за время одного полупериода разрядного тока ~60 мкс, получим среднюю силу ~150 Н.

Заключение

Проведенные исследования показали принципиальную возможность использования миниатюрного магнитоплазменного компрессора в качестве двигателей для малых космических аппаратов. Двигательные системы на основе мини-МПК могут обеспечивать достаточно высокий, по сравнению с существующими двигателями на основе квазистационарных систем, уровень силы (~1Н) и плотности тяги (~1 кН/м²) при сравнимом уровне энергопотребления. Преимуществом подобных систем также является возможность работы при относительно высоком давлении воздуха, что позволяет использовать их в верхних слоях атмосферы.

Благодарности

Авторы выражают благодарность В.М. Асташинскому за постановку задачи и обсуждение результатов, а также А.М. Кузьмицкому и Е.А. Костюкевичу за помощь при проведении экспериментов.

Литература

1. Morozov, A.I. and Savelyev, V.V., “Fundamentals of stationary plasma thruster theory”, Reviews of Plasma Physics, edited by B.B. Kadomtsev and V.D. Shafranov, Vol. 21, Consultants Bureau, New York, 2000, p. 203-220.
2. Manzella, D., Oh, D., and Aadland, R., “Hall thruster technology for NASA science missions”, AIAA Paper 2005-3675, July 2005.
3. Mueller, J., “Thruster options for microspacecraft: A review and evaluation of state-of-the-art and emerging technologies”, Micropropulsion for Small Spacecraft, edited by M.M. Micci and A.D. Ketsdever, Vol. 187, Progress in Astronautics and Aeronautics, AIAA, Reston, VA, 2000, pp. 45-137.
4. Kowal, S.J., “Post-Launch Results of the TIP Spacecraft Pulsed-Plasma Microthrusters”, 1980 JANNAF Propulsion Meeting, Vol. 5, CPIA Publication 315, March 1980.
5. П.Е. Ковров, А.И. Морозов, Л.Г. Токарев, Г.Я. Щепкин. Распределение магнитного поля в коаксиальном инжекторе плазмы. ДАН СССР, 172, № 6, 1967.
6. Хелл, Бэрлок, Джаррет. Измерение скорости и тяги в квазистационарном плазмодинамическом двигателе. Ракетная техника и космонавтика, 9, № 10, 1971.
7. K.E. Clark and R.G. Jahn. Quazi-steady plasma acceleration. AIAA Journal, 8, 216-220, 1970.
8. K. Sankaran, L. Cassady, A.D. Kodys and E.Y. Choueiri “A survey of Propulsion Options for Cargo and Piloted Missions to Mars”, International Conference on New Trends in Astrodynamics, Jan 20-22, 2003.
9. T.D. Schmidt, M. Auweter-Kurtz “Adequate Electric Propulsion System Parameters for Piloted Mars Missions”, 20th International Electric Propulsion Conference, Princeton University October 31 – November 4, 2005.
10. Nerheim, V.M. And Kelly, A.J., “A critical Review of the Magnetoplasmadynamic (MPD) Thruster for Space Applications”, NASA – JPL, TR 32-1196, Pasadena, CA, 1968.
11. Myers, R.M., Mantenieks, M.A. And LaPointe, M.R., “MPD Thruster Technology”, AIAA Paper 91-3568, Aug. 1991.
12. В. М. Асташинский, А. М. Кузьмицкий, А. А. Мищук. Динамика формирования компрессионного плазменного потока в миниатюрном магнитоплазменном компрессоре. 2011, ИФЖ, Т. 84, № 5, с. 1022 — 1027.
13. В.М. Асташинский, А.М. Кузьмицкий, А.А. Мищук. Динамика взаимодействия генерируемого магнитоплазменным компрессором плазменного потока с преградой. ЖПС, Т. 78, № 3, 2011, С.404-409.
14. Костюкевич Е.А. Оптические датчики импульсного давления. ПТЭ № 5, 1982 г. с 209-212.

Prospects for the use of a compact magnetoplasma compressor as a thruster for small space vehicles

A.A. Mishchuk, P.N. Shorono

*B.I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus,
68 Nezavisimosti Ave., Minsk, Belarus 220072
e-mail: antonmi@mail.ru*

The possibility for a compact magnetoplasma compressor to be used as a thruster for small space vehicles has been analyzed. The paper presents results of measurements of a dynamic pressure on a target subjected to a compression plasma flow generated in such a system. Ballistic measurements of a transferred pulse were done and the thrust density and thrust-specific power estimated.

Keywords: magnetoplasma compressor, compression plasma flow, plasma engine, small space vehicle.

СЕКЦИЯ:

ЛАЗЕРЫ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

Приповерхностный лазерофорез динамическими градиентными световыми полями

С.В. Солоневич^a, Т.А. Железнякова^b, А.А. Рыжевич^a

^a Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси,
220072 Беларусь, Минск, пр. Независимости 68

^b Белорусский государственный университет, 220030 Минск, Беларусь
e-mail: a.ryzhevich@dragon.bas-net.by; zhelez@bsu.by

Предложен и исследован метод приповерхностного лазерофореза с помощью динамических градиентных световых полей (ДГСП). Экспериментально реализованы устройства для формирования ДГСП с полосчатым и ячеистым распределением интенсивности в поперечном сечении. Максимумы интенсивности ДГСП можно контролируемо перемещать в плоскости, перпендикулярной направлению распространения светового излучения. Показано, что частота пульсации интенсивности ДГСП на поверхности облучаемой биоткани может быть оптимизирована в соответствии с ее микропараметрами.

Ключевые слова: лазерное излучение, лазерофорез, градиентное световое поле, биоткань.

Введение

В ряде клинических случаев в качестве способа доставки лекарственного препарата целесообразно применять лазерофорез – введение препарата в биоткань под действием лазерного излучения. Зачастую, когда патологические процессы локализованы на внешних поверхностях организма – коже и слизистой оболочке, имеет смысл вводить лекарственный препарат только в пораженные области биоткани, т.е. на небольшую глубину. Для проведения поверхностного лазерофореза нами предложено применять динамические градиентные световые поля (ДГСП), представляющие собой суперпозицию двух и более когерентных световых пучков, разность фаз между которыми изменяется по определенному закону.

1 Влияние динамического градиентного светового поля на процесс лазерофореза

В [1, 2] показано, что периодически изменяющееся по интенсивности лазерное излучение может быть существенно эффективнее с точки зрения лазерофореза по сравнению с излучением, постоянным по интенсивности. ДГСП, представляющее собой смещающиеся с течением времени по облучаемой поверхности интерференционные полосы, аналогично по своему воздействию синусоидально-модулированному излучению, поскольку распределение интенсивности по облучаемой площади в каждый конкретный момент времени описывается синусоидальными функциями. Если интенсивность $I(t, z)$ излучения зависит от времени t таким образом:

$$I(t) = I_0 \sin^2(\omega t), \quad (1)$$

где I_0 – интенсивность излучения в начальный момент времени, ω – циклическая частота, то отклонение $\Delta T(t)$ температуры структурного элемента облучаемой биоткани от начального значения с учетом начального условия $\Delta T(0) = 0$ К определяется формулой

$$\Delta T(t) = b I_0 \tau [-4e^{-t/\tau} \omega^2 \tau^2 + 4\omega^2 \tau^2 + 1 - \cos(2\omega t) - 2\omega \tau \sin(2\omega t)] / [8\omega^2 \tau^2 + 2], \quad (2)$$

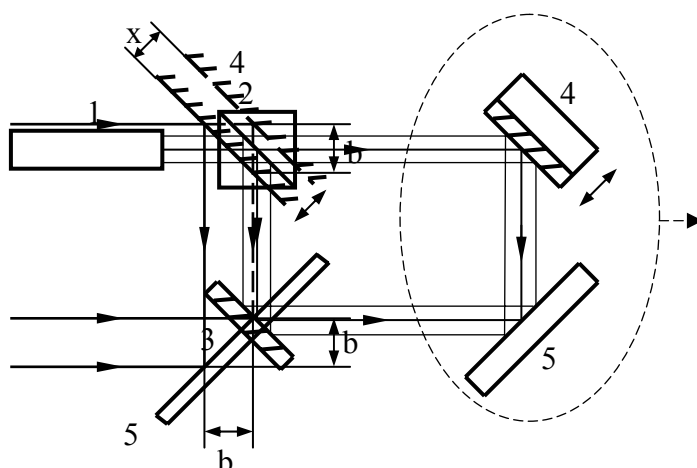
где $b = \Delta\alpha(\lambda) / (\rho c)$; $\Delta\alpha(\lambda) = \alpha_1(\lambda) - \alpha_2(\lambda)$; $\alpha_1(\lambda)$ и $\alpha_2(\lambda)$ – коэффициенты поглощения среды на длине волны λ для областей структурного элемента и жидкости, окружающей структурный элемент, соответственно; ρ , c – плотность и удельная теплоемкость среды в структурном элементе; $\tau = L^2 / \chi$ – характерное время температурной релаксации

структурного элемента; L – линейный размер структурного элемента; $\chi = \kappa / (\rho c)$ – коэффициент температуропроводности биоткани; κ – коэффициент теплопроводности биоткани. В случае ДГСП интерференционные полосы должны смещаться по облучаемой поверхности на 1 межполосное расстояние за время от 4 до 20 τ [2].

Биологические ткани в большинстве своем являются сильно рассеивающими, мутными средами, исключением являются, например, прозрачные ткани глаза. При распространении в сильно рассеивающих биотканях интерферирующие парциальные когерентные волны быстро теряют когерентность и деполяризуются [3 и ссылки там], из-за чего контрастность интерференционной картины так же быстро падает. Вследствие этого эффективность лазерофореза при облучении биоткани ДГСП в более глубоких слоях будет намного меньше, чем в поверхностных. Таким образом, применяя ДГСП, можно существенно ослабить нежелательное поступление лекарственного препарата в глубокие слои биоткани и общий кровоток.

2 Формирование динамического градиентного светового поля в виде полос

Для формирования и исследования ДГСП авторами данной работы разработана установка, схема которой представлена на рис. 1. В этой установке для изменения разности хода интерферирующих между собой лучей периодически изменяется пространственное положение укрепленного на пьезоэлектрическом элементе зеркала 4.



1 – лазер, 2 – светоделительный элемент, 3 – зеркало, 4 – зеркало на пьезокерамической подложке, 5 – поверхность объекта.

Рис. 1. Оптическая схема установки для формирования динамического градиентного светового поля на поверхности объекта воздействия.

Характерной особенностью пьезоэлектрических элементов является отсутствие рабочего тока и безынерционность, что делает их особенно востребованными при генерации колебаний высоких частот. При этом наиболее предпочтительны кристаллы кварца, обладающие хорошими пьезоэлектрическими свойствами, механической прочностью, высокими изоляционными свойствами и независимостью пьезоэлектрической характеристики от изменения температуры. С помощью экспериментальной установки при плавном изменении оптического пути одного из световых потоков посредством увеличения напряжения, подаваемого на пьезоэлектрический элемент, получены распределения интенсивности

интерференционного светового поля в виде параллельных полос на поверхности облучаемого объекта. Зеркало 4 под действием управляемого переменного напряжения может смещаться на величины, сравнимые и большие, чем длина волны светового излучения. Благодаря этому интерференционные полосы на поверхности объекта 5 могут смещаться на период световой волны и более. При периодическом смещении полос ровно на один период интенсивность в конкретной точке поверхности объекта описывается функцией вида $\sin^2 x$, что с точки зрения лазерофореа аналогично облучению поверхности излучением, интенсивность которого модулирована по амплитуде в виде синусоидальных импульсов. При периодическом смещении зеркала 4, как показано на рис. 1, на расстояние $x = (2m+1)\lambda/2^{3/2}$, где $m = 0, 1, 2, \dots$ в каждой точке поля происходит $2m+1$ изменений значения интенсивности от минимального до максимального значения и наоборот, от максимального до минимального. Следует отметить, что значение максимальной интенсивности интерференционного поля двух плоских волн в 2 раза больше, чем в исходном поле до его разделения на две волны. Необходимые значения управляющего напряжения можно задавать посредством генератора импульсных сигналов.

3 Формирование ячеистого динамического градиентного светового поля

ДГСП может быть сформировано не только в виде параллельных полос, но и в виде, например, совокупности периодически расположенных ячеек – максимумов интенсивности. Такие поля принято называть ячеистыми. Нами предложено [4] и экспериментально реализовано устройство для формирования трехпучкового ДГСП с ячеистым распределением интенсивности в поперечном сечении в виде совокупности округлых, близких между собой по размеру максимумов интенсивности, которые можно контролируемо перемещать в плоскости, перпендикулярной оптической оси поля. На рис. 2 показана оптическая схема созданного нами устройства.

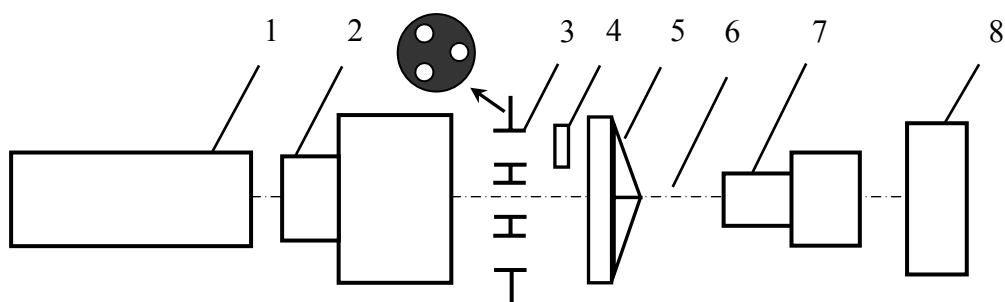


Рис. 2. Схема для формирования трехпучкового ДГСП.

Устройство состоит из источника лазерного излучения 1, телескопа-коллиматора 2, диафрагмы 3 с тремя одинаковыми круглыми отверстиями, центры которых являются вершинами равностороннего треугольника, центр треугольника лежит на оптической оси начального пучка, прозрачной стеклянной плоскопараллельной пластины 4 толщиной $0,1 \div 2$ мм, полностью перекрывающей одно из отверстий диафрагмы и закрепленной с возможностью поворота пластины на контролируемый угол в плоскости, содержащей оптическую ось начального пучка и центр указанного отверстия, и стеклянной трехгранной пирамиды 5, основание которой перпендикулярно оптической оси начального пучка, вершина лежит на оптической

оси 6 начального пучка, а наклонные грани образуют с основанием три одинаковых угла в пределах $0 \div 45$ градусов.

Устройство работает следующим образом. Источник лазерного излучения 1 и телескоп-коллиматор 2 формируют коллимированный когерентный световой пучок с аксиально симметричным распределением интенсивности, который направляется на диафрагму 3 с тремя круглыми отверстиями, расположенными в вершинах равностороннего треугольника, и полностью их освещает симметрично относительно оптической оси начального пучка. На пути одного из этих отверстий установлена плоскопараллельная стеклянная пластина 4 толщиной $0,1 \div 2$ мм с возможностью поворота на контролируемый угол, лежащий в плоскости, содержащей оптическую ось начального пучка и ось того выделенного диафрагмой пучка, который проходит сквозь эту пластину. При повороте пластины 4 на некоторый угол изменяется оптический путь пучка, проходящего сквозь нее, и, соответственно, возникает и изменяется разница в фазе этого пучка по отношению к двум другим. Параллельное смещение пучка, проходящего сквозь заклоненную пластину, в силу ее малой толщины также мало и поэтому не оказывает существенного влияния на вид выходного интерференционного поля. После прохождения трех выделенных диафрагмой пучков сквозь трехгранную пирамиду 5 (каждый из трех выделенных диафрагмой пучков проходит только через одну наклонную грань пирамиды) в области интерференции пучков за пирамидой формируется динамическое градиентное поле, все максимумы интенсивности которого при повороте пластины 4 по причине изменения разницы в фазе одного из пучков с двумя другими одновременно во всех поперечных сечениях смещаются в плоскости, перпендикулярной одновременно плоскости поворота пластины и оптической оси начального пучка. Наличие ДГСП, формируемого этим устройством в зоне интерференции, можно зарегистрировать с помощью микроскопа 7 и CCD-камеры 8, поскольку ячейка интенсивности имеет размер порядка нескольких микрометров.

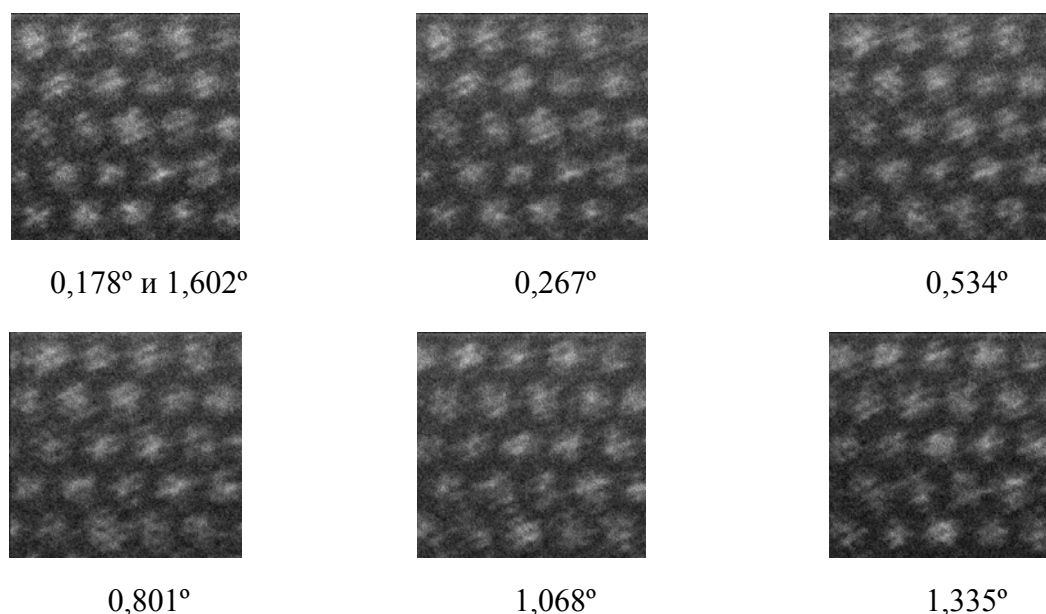


Рис. 3. Экспериментальная зависимость интенсивности светового поля в поперечном сечении от угла поворота стеклянной пластины, обуславливающего разницу в фазе одного из трех интерферирующих пучков

На рис. 3 показана экспериментально зарегистрированная зависимость распределения интенсивности в поперечном сечении формируемого интерференционного поля от угла поворота стеклянной пластины толщиной 1 мм, обеспечивающего разницу в фазе одного из трех интерферирующих пучков, проходящего сквозь нее, относительно двух других. При изменении угла поворота пластины световые максимумы интерференционного поля контролируемо смещаются.

Градиент интенсивности в поперечном сечении формируемого поля существенно больше, чем в интерференционном поле в виде параллельных полос, формируемом при интерференции двух пучков. Таким образом, изготовленное нами устройство вполне применимо для формирования градиентного поля, световые максимумы которого можно контролируемо перемещать в его поперечном сечении.

Заключение

Динамические градиентные световые поля могут применяться для проведения лазерофореа в тех случаях, когда нужно локально воздействовать препаратом только на приповерхностные слои биоткани. Чем меньше должна быть глубина проникновения препарата, тем ближе к синей области спектра должна быть длина волны применяемого излучения, поскольку более коротковолновое излучение гораздо сильнее поглощается биотканями.

Можно отметить, что предложенные нами устройства и получаемые с их помощью световые поля можно использовать не только для дозированного лазерного воздействия на ансамбли микрообъектов в микро- и нанотехнологиях с целью их перемещения и перемешивания, на органические ткани в биологии и медицине с регуляционными, терапевтическими либо профилактическими целями, но также и для воздействия на различные материалы с целью их локальной лазерной обработки одновременно во многих точках.

Литература

1. Введение препаратов в организм под действием лазерного излучения. Экспериментальная база, закономерности, область применения и перспективы развития лазерофореа / А.А. Рыжевич, Т.А. Железнякова, С.В. Солоневич. – Саарбрюккен: Lambert Academic Publishing, 2011. – 216 с. – ISBN 978-3-8433-1371-1.
2. Железнякова Т.А., Солоневич С.В., Рыжевич А.А., Кугейко М.М. / Метод лазерофореа посредством излучения с периодически изменяющейся во времени интенсивностью // Вестн. БГУ. Сер. 1. – 2009. – № 3. – С. 24–30.
3. К вопросу оптимизации характеристик излучения, применяемого в фотохромотерапии / А.Б. Веселовский, А.С. Митрофанов, Г.Д. Фефилов : [Электрон. ресурс] / С.-Пб. госуд. ун-т информационных технологий, механики и оптики. – Режим доступа: books.ifmo.ru/book/vip/23.pdf. – Дата доступа: 20.08.2009. – С. 134–139.
4. Устройство для формирования динамического градиентного светового поля: пат. № 7053 Респ. Беларусь на полезную модель, МПК (2009) / А.А. Рыжевич, Т.А. Железнякова, С.В. Солоневич; заявитель Институт физики НАН Беларуси. – № u 20100682; заявл. 30.07.2010; опубл. 28.02.2011 // Афіцыйны бюл. Вынаходствы. Карысныя мадэлі. Прамысловыя ўзоры / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2011. – № 1 (78). – С. 223.

Near-surface laser phoresis by dynamic gradient light field

S. V. Solonevich^a, T. A. Zheleznyakova^b, A. A. Ryzhevich^a

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

^b *The Belarusian State University, Minsk, Belarus
e-mail: a.ryzhevich@dragon.bas-net.by; zhelez@bsu.by*

The method of near-surface laser phoresis by dynamic gradient light field (DGLF) was suggested and investigated. Equipment for formation of DGLF with a banded and a cellular distribution of intensity in cross-section was realized. Intensity maxima of DGLF are possible to appropriately moved on surface which is perpendicularly to propagation direction of light radiation. We have shown that the pulse frequency of DGLF intensity on irradiated bio-tissue surface can be optimized in accordance with bio-tissue microparameters.

Фототоксическое действие блеббистатина на здоровые и раковые клетки человека

А.В. Микулич^а, S. Kavaliauskiene^б, В.Ю. Плавский^а, Р. Juzenas^б

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

^б Институт исследования рака, Университет г. Осло, NO-0310 Осло, Норвегия
e-mail: a.mikulich@dragon.bas-net.by

Исследовано цито- и фототоксическое действие специфического ингибитора активности немышечного миозина II, блеббистатина, по отношению к культурам здоровых и раковых клеток человека в условиях *in vitro*.

Ключевые слова. Фотосенсибилизация, фотодинамическая терапия (ФДТ), активные формы кислорода (АФК), фототоксичность, синглетный кислород

Введение

Увеличение числа раковых заболеваний во всем мире и связанная с ними смертность (по данным ВОЗ [1] число пациентов, умерших от рака в 2008 г. – 7,6 млн. человек с прогнозом увеличения до 11 млн. к 2030 г.) постоянно стимулирует поиск новых высокоэффективных терапевтических средств и методов. Одним из таких средств может стать соединение «блеббистатин» (далее – блеббистатин). В серии экспериментов было обнаружено, что блеббистатин является специфическим ингибитором активности немышечного миозина II, играющего важную роль в процессах клеточного деления, миграции, адгезии [2]. Именно это позволило широко использовать его в качестве эффективного средства при изучении механизма динамических процессов цитокинеза.

Вместе с тем, потенциал блеббистатина при его использовании в качестве терапевтического агента в борьбе с раковыми заболеваниями полностью не изучен. В настоящей работе проведено исследование цито- и фототоксического действия блеббистатина на культуры здоровых и раковых клеток человека в условиях *in vitro*.

1. Материалы и методы

1.1 Реагенты

Использовали блеббистатин (1-фенил-2,3-дигидро-4-гидроксипирроло[2,3-b]-6-метил-4-хинолинон, кат. № B0560, рис.1, Е) от Sigma-Aldrich Norway AS (Норвегия). Исходный раствор блеббистатина (5×10^{-3} М) готовили в диметилсульфоксиде (ДМСО, Sigma-Aldrich). Для культивирования клеток использовали питательные среды RPMI-1640 (Sigma-Aldrich) или DMEM (Lonza, Verviers, Бельгия). Питательные среды содержали 10% раствор эмбриональной телячьей сыворотки (FBS) (PAA Laboratories GmbH, Pasching, Австрия), 1% раствор антибиотиков (Sigma-Aldrich) и 2 мМ раствор L-глутамина (Sigma-Aldrich). Метиленовый синий и сульфородамин В (Sigma-Aldrich) использовали для проведения колориметрического анализа при вычислении выживаемости клеток [3, 4]. Для исследования активных форм кислорода использовали флуоресцентные зонды - дигидрородамин 123 (DHR) (Sigma-Aldrich) [5] и Singlet Sensor Oxygen Green (SOSG) (Invitrogen AS, Oslo, Норвегия) [6].

1.2 Культуры клеток

Использовали следующие культуры клеток человека – аденокарцинома простаты (Du145 и LNCaP), глиобластома (U87), меланома (FEMX-I) и иммортализованные фибробласты (F-11hTERT). Клеточные линии Du145, LNCaP, FEMX-I культивировали в питательной среде RPMI-1640 с добавлением 10% FBS. Клеточные линии U87 и F11-hTERT культивировали в питательной среде DMEM с добавлением 10% и 20% FBS, соответственно. Клетки культивировали при 37°C во влажной атмосфере в присутствии 5% CO₂. Оценку цитотоксических эффектов блеббистатина проводили через 3 и 24 часа после добавления в 96-луночные планшеты с плоским дном (Corning Inc., Corning, NY). Растворы с необходимой концентрацией блеббистатина получали путем разбавления исходного раствора соответствующим количеством питательной среды.

1.3 Спектрально-люминесцентные исследования

Спектрально-люминесцентные исследования блеббистатина проводили с помощью спектрофотометра Helios-Alpha UV-VIS (Thermo Scientific, Waltham, MA) и спектрофлуориметра LS50B (Perkin Elmer, Waltham, MA).

1.4 Определение активных форм кислорода

Генерацию АФК исследовали с помощью флуоресцентных зондов – DHR и SOSG. Спектры флуоресценции регистрировали с помощью волоконно-оптического спектрометра Ocean Optics USB2000 (Ocean Optics Inc., Dunedin, FL) в фосфатно-буферных растворах в кюветах с длиной оптического пути 10 мм.

1.5 Определение фототоксичности блеббистатина

Клеточные линии культивировали в течение 24 ч в 96-луночных планшетах с плоским дном. После этого клетки инкубировали сублетальной концентрацией блеббистатина в течение следующих 24 ч. Облучение проводили с помощью установки из 4 флуоресцентных ламп со спектром излучения 390 - 470 нм с максимумом $\lambda = 420$ нм (плотность мощности действующего излучения – 11 мВт/см²). После облучения питательную среду меняли на свежую и планшеты с клетками помещались обратно в инкубатор на следующие 24 ч.

2. Результаты и обсуждение

Цитотоксическое действие блеббистатина на культуры клеток человека в условиях *in vitro* исследовали при инкубации различными концентрациями блеббистатина в течение 3 и 24 ч. (рис.1). Из рис.1 следует, что выживаемость клеток после 3 ч инкубации блеббистатином находится в пределах 90±10% для концентраций до 100 мкМ. Применение максимальной концентрации (200 мкМ) увеличивает цитотоксичность до 75±10%. При инкубации блеббистатином в течение 24 ч наблюдается зависимое от концентрации изменение цитотоксического действия. При этом при концентрации блеббистатина 200 мкМ выживаемость клеток составляет 20% для F11-hTERT, 30% для U87, ниже 10% для Du145, FEMX-I и LNCaP. Таким образом, цитотоксическое действие блеббистатина при инкубации в течение 24 ч увеличивается по сравнению с инкубацией в течение 3 ч.

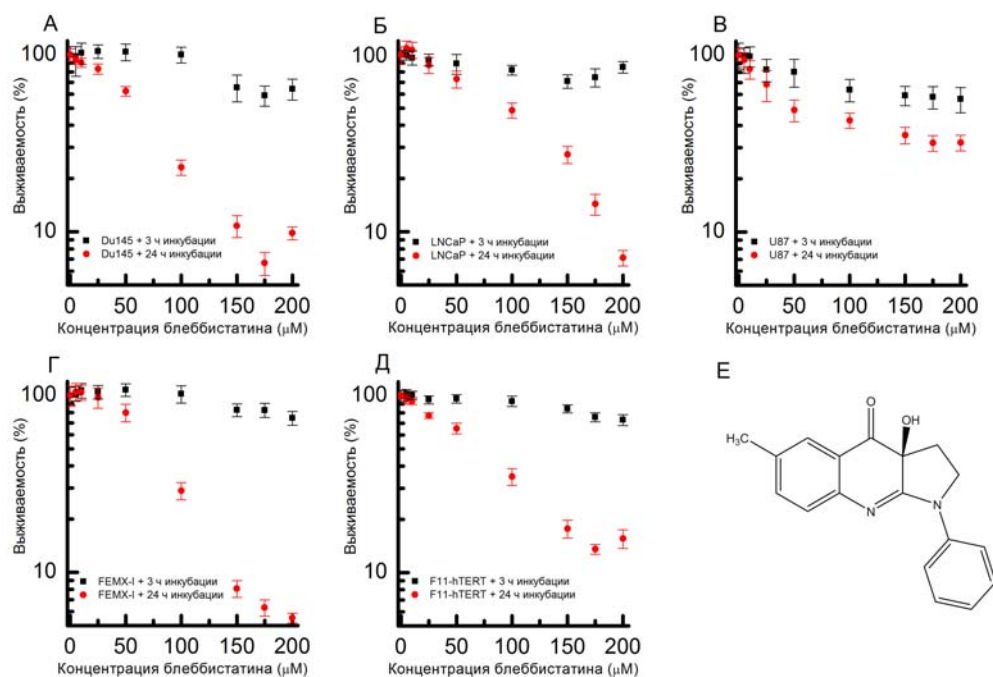


Рис.1. Цитотоксическое действие блеббистатина при инкубации в течение 3 и 24 ч на культуры клеток: А) Du145, Б) LNCaP, В) U87, Г) FEMX-I, Д) F11-hTERT.

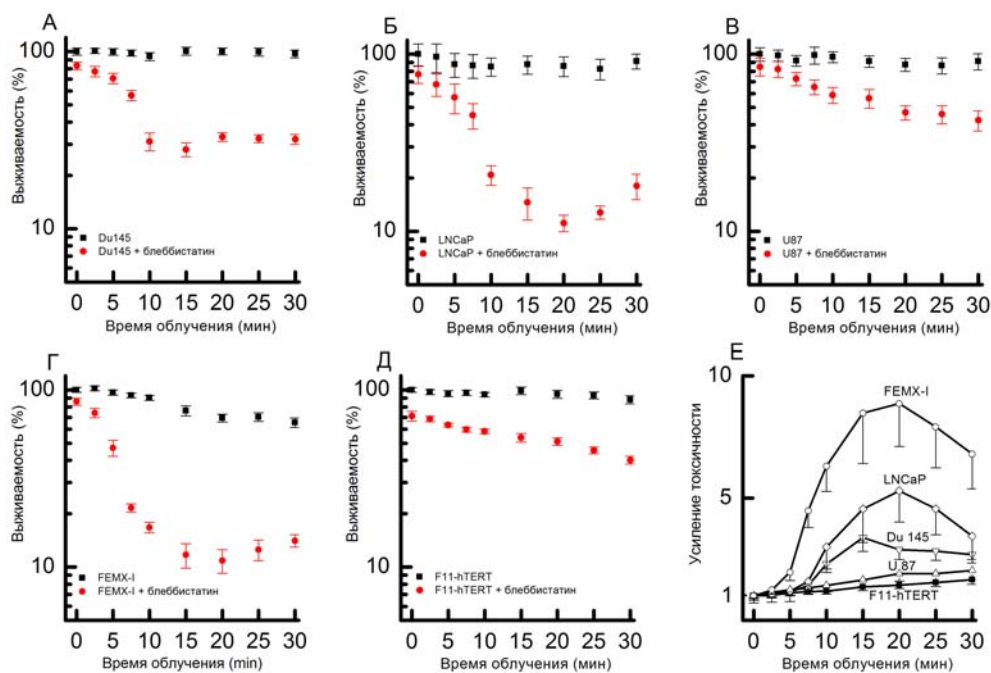


Рис.2. Фотосенсибилизирующее действие блеббистатина (25 μM) на культуры клеток человека при облучении оптическим излучением 390 – 470 нм ($\lambda_{\text{макс.}} = 420$ нм, плотность мощности – 11 мВт/см²): А) Du145, Б) LNCaP, В) U87, Г) FEMX-I, Д) F11-hTERT. Е) Усиление токсичности, вызываемое облучением, вычислено по отношению к группам с блеббистатином без облучения.

Фототоксическое действие блеббистатина исследовали при сублетальной концентрации 25 μM с целью минимизации цитотоксических эффектов (рис.2). Как видно из рис.2, облучение культур клеток, инкубированных блеббистатином в течение 24 ч, оптическим излучением 390 – 470 нм ($\lambda_{\text{макс.}} = 420$ нм) вызывает фототоксический эффект, причем выживаемость клеток при облучении в отсутствие блеббистатина не изменяется или изменяется незначительно. Кроме этого, наблюдается ярко выраженное различие в фототоксическом действии блеббистатина на культуры раковых (Du145, LNCaP, FEMX-I) и здоровых (F-11hTERT) клеток (рис.2, E).

Следует отметить, что фототоксическое действие на клетки U87 практически не отличается от действия на клетки F11-hTERT. Возможным объяснением таких различий могут быть морфологические особенности и степень подвижности указанных клеток. Клетки Du145, LNCaP, FEMX-I проявляют меньшую подвижность по сравнению с клетками U87 и F11-hTERT. Известно [7], что концентрация блеббистатина 5 – 25 μM оказывает стимулирующее действие на подвижность клеток астроцитомы (клетки U87, U251, SNB19, T98), увеличивая при этом активность миозина II. Мы полагаем, что ослабление фототоксического действия в случае клеток U87 и F11-hTERT связано с ингибированием активности миозина II.

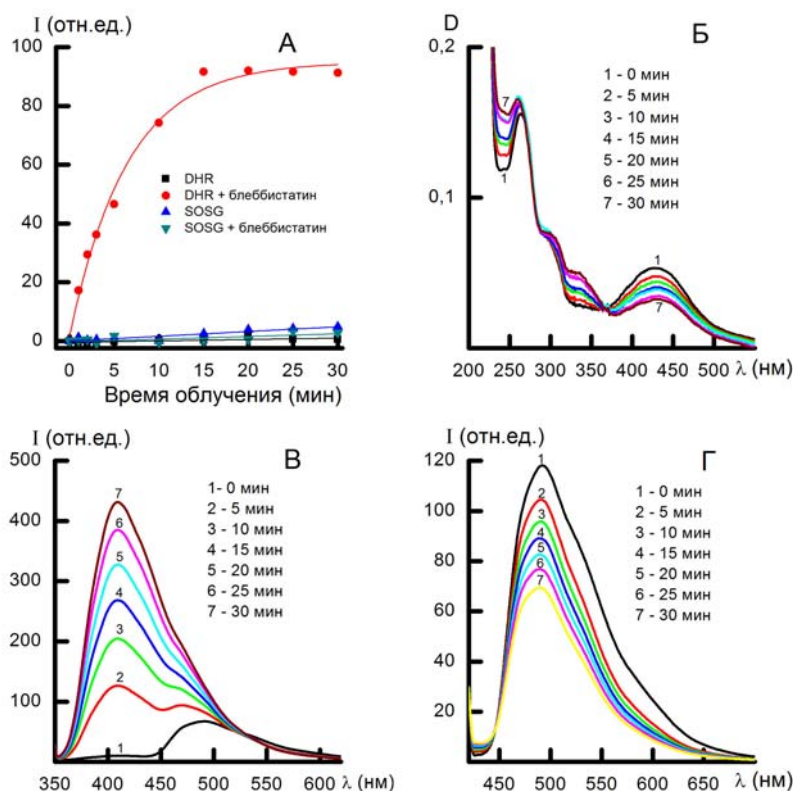


Рис.3. А) Образование АФК при облучении буферных растворов блеббистатина (25 μM) оптическим излучением 390 – 470 нм ($\lambda_{\text{макс.}} = 420$ нм). Б) Спектр поглощения блеббистатина; В), Г) спектры флуоресценции блеббистатина - $\lambda_{\text{возб.}} = 330$ нм и 400 нм, соответственно. Облучение проводили в течение 0 – 30 мин, спектры регистрировали каждые 5 мин.

Для выяснения процессов, происходящих с блеббистатином при облучении, были детальным образом исследованы его спектрально-люминесцентные характеристики (рис. 3, А – Г). Обнаружено, что в присутствии излучения образуются активные формы кислорода, но не синглетный кислород, о чем свидетельствует резкое изменение флуоресцентных характеристик зонда DHR, который, как полагают, чувствителен к образованию радикальных форм (главным образом, пероксинитрита - ONNO^- [5]), и практически отсутствие такого изменения для зонда SOSG, селективного к образованию синглетного кислорода [6] (рис. 3, А). Кроме того, происходит образование фотопродукта(ов), что подтверждается присутствием изобестической точки в спектре поглощения блеббистатина на длине волны $\lambda = 365$ нм и увеличением степени поглощения в УФ-области при увеличении времени облучения (рис.3, Б), а также изменением флуоресцентных характеристик блеббистатина при возбуждении с длинами волн $\lambda_{\text{возб.}} = 330$ нм (рис.3, В) и 400 нм (рис. 3, Г). Вопрос о природе фотопродукта(ов), о его (их) вкладе в фототоксическое действие и механизмах фототоксичности является предметом дальнейших исследований.

Заключения

Блеббистатин – новый ингибитор клеточной активности. В присутствии излучения обладает выраженным фотодинамическим действием на культуры клеток человека с максимальным эффектом по отношению к раковым клеткам.

Благодарности

Исследования проведены при поддержке Research Council of Norway (проект № 182058), South-Eastern Norway Regional Health Authority (проект № 20100068), Yggdrasil mobility programme (проект № 202525).

Литература

1. World Health Organization, <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs297>.
2. Mitchison T.J. / Probing cell division with “chemical genetics” // Harvey Lect. – 2002. – № 98. – P. 19–40.
3. Dent M.F., Hubbold L., Radford H., Wilson A.P. / The methylene blue colorimetric microassay for determining cell line response to growth factors // Cytotechnology. – 1995. – Vol. 17, № 1. – P. 27–33.
4. Vichai V., Kirtikara K. / Sulforhodamine B colorimetric assay for cytotoxicity screening // Nat. Protoc. – 2006. – Vol. 1, № 3. – P. 1112–1116.
5. Crow J.P. / Dichlorodihydrofluorescein and dihydrorhodamine 123 are sensitive indicators of peroxynitrite in vitro: implications for intracellular measurement of reactive nitrogen and oxygen species // Nitric Oxide. – 1997. - Vol 1, № 2. – P. 145–157.
6. Price M., Reiners J.J., Santiago A.M., Kessel D. / Monitoring singlet oxygen and hydroxyl radical formation with fluorescent probes during photodynamic therapy // Photochem. Photobiol. – 2009. – Vol. 85, № 5. – P. 1177–1181.
7. Sallia B., Hwang J.H., Smith C.A., Nakada M., Rutka F., Symons M., Rutka J.T. / Role of myosin II activity and the regulation of myosin light chain phosphorylation in astrocytomas // Cell Motil. Cytoskeleton. – 2008. – Vol. 65, № 1. - P. 12–24.

Phototoxic action of blebbistatin in normal and cancer human cells

A.V. Mikulich^a, S. Kavaliauskiene^b, V.Yu. Plavskii^a, P. Juzenas^b

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

^b *Department of Radiation Biology, Institute for Cancer Research, Norwegian Radium
Hospital, Oslo University Hospital, Montebello NO-0310 Oslo, Norway
e-mail: a.mikulich@dragon.bas-net.by*

Cyto – and phototoxic action of blebbistatin, specific inhibitor of non-muscle myosin II activity, has been investigated *in vitro* in normal and cancer human cells.

Keywords: Photosensitization, photodynamic therapy (PDT), reactive oxygen species (ROS), phototoxicity, singlet oxygen

Современные направления изучения люминесценции синглетного кислорода

А.С. Сташевский, М.В. Пархоц, Е.С. Жарникова, В.А. Галиевский

*Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси,
220072 Беларусь, Минск, пр. Независимости 68
e-mail: a.stasheuski@ifanbel.bas-net.by*

Лекарственные формы сенсibilизаторов синглетного кислорода активно применяются в фотодинамической терапии (ФДТ). Дальнейшее развитие ФДТ направлено на разработку новых специфических сенсibilизаторов для лечения более широкого круга заболеваний и оптимизацию существующих методик лечения. Таким образом, необходимо изучать эффективность фотосенсibilизированного образования синглетного кислорода и проводить исследования люминесценции этой активной формы кислорода на тканевом и клеточном уровнях.

Ключевые слова. Люминесценция, синглетный кислород, Фотолон.

Введение

Активные формы кислорода, и в первую очередь синглетный кислород ($^1\text{O}_2$), являются основными действующими факторами при фотодинамической терапии (ФДТ) рака. Фотоиндуцированное образование $^1\text{O}_2$ происходит посредством передачи энергии фотовозбуждения от молекулы-сенсibilизатора кислороду. Незначительная часть молекул $^1\text{O}_2$ претерпевает переход с испусканием квантов света в ближнем ИК-диапазоне (около 1270 нм), тем самым, предоставляя возможность прямого детектирования синглетного кислорода по его люминесценции.

На эффективность сеанса фотодинамической терапии влияют три основных компонента, участвующих в образовании активного кислорода: концентрации лекарства и кислорода в тканях, а также интенсивность света. Разработаны методы, так называемой, непрямой дозиметрии для наблюдения за концентрацией лекарства в процессе ФДТ. Однако полный контроль за всеми тремя составляющими при проведении сеансов фототерапии представляет большие экспериментальные трудности и до настоящего времени не реализован. Дозиметрия синглетного кислорода позволяет следить за концентрацией молекулярного кислорода по люминесценции синглетного кислорода. Метод дозиметрии синглетного кислорода *in vivo* активно разрабатывается в последние годы, что послужило причиной создания нами высокочувствительного флуорометра, представленного в данной работе.

Квантовый выход люминесценции синглетного кислорода в воде равен $6.5 \cdot 10^{-7}$. Взаимодействие с биомолекулами приводит к ещё меньшей вероятности излучательной релаксации $^1\text{O}_2$ в клетках и тканях. Поэтому техника для исследования синглетного кислорода должна обладать высокой чувствительностью и хорошим временным разрешением.

1. Лазерный флуорометр для регистрации кинетик люминесценции синглетного кислорода в растворах

В работе [1] описан флуорометр для ближнего ИК-диапазона. Этот прибор создан, в первую очередь, для проведения исследований *in vitro*. Именно благодаря наработкам, полученным на данном приборе, родилась идея, и стал возможным лазерный флуорометр для детектирования *in vivo* люминесценции синглетного кислорода [2]. Ключевыми элементами обеих установок являются высокочувствительный ИК ФЭУ Hamamatsu (H10330-45) и скоростная плата счёта электронных импульсов Fast (P7888-2). Детектирование люминесценции $^1\text{O}_2$

осуществляется в режиме счёта одиночных фотонов. Многоканальный временной счетчик регистрирует в каждом цикле возбуждения все пришедшие от ФЭУ импульсы, а не только первый, в отличие от классического метода времякоррелированного счёта одиночных фотонов. Это, безусловно, способствует получению надёжных сигналов за разумное время проведения эксперимента.

С помощью данного флуорометра исследована эффективность образования синглетного кислорода водорастворимыми порфиринами и хлорином e_6 [2, 3]. Исследованы бензоконденсированные гидропорфирины [4] и наноккомпозиты, состоящие из квантовых точек и порфиринов [5].

Кроме стандартного держателя для кювет размером 10×10 мм, оборудованного магнитной мешалкой, в разработанном приборе предусмотрена установка термостата для поддержания температуры образца в пределах от -100 до $+100^\circ\text{C}$.

В данном температурном диапазоне в области 1270 нм исследованы процессы дезактивации фотосенсибилизированного синглетного кислорода в растворах. В качестве сенсибилизаторов применяли свободные основания различных порфиринов. Использовали ряд растворителей, отличающихся физико-химическими свойствами (толуол, этанол и др.).

Изменение температуры приводит к изменению формы и положения максимумов спектров люминесценции синглетного кислорода. Также меняются времена жизни, как триплетных состояний сенсибилизаторов, так и синглетного кислорода (рис.1).

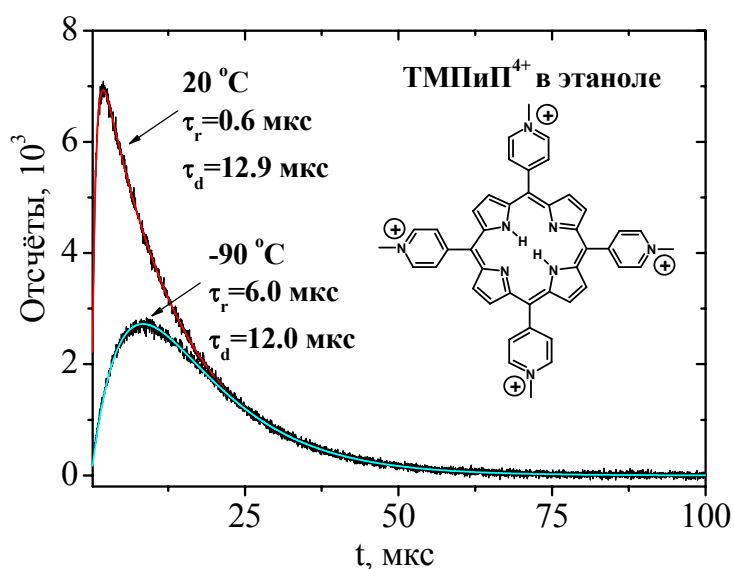


Рис. 1. Кинетики фотосенсибилизированной тетраметилпиридил порфирином (ТМПиП⁴⁺) люминесценции синглетного кислорода в этаноле

2. Лазерный флуорометр для детектирования *in vivo* люминесценции синглетного кислорода

На рисунке 2 приведена упрощённая схема лазерного флуорометра для детектирования *in vivo* люминесценции синглетного кислорода. Для удобства использования и одновременно высокой эффективности сбора света с исследуемой поверхности в данном флуорометре применяется световод специальной конструкции. Центральное волокно в жгуте световода на одном из его концов выведено в отдельный рукав и служит для доставки возбуждающих лазерных импульсов. Остальные волокна,

собранные во второй рукав, передают люминесценцию через полосовые интерференционные фильтры на фотокатод ФЭУ. Данные фильтры при минимальных потерях света обеспечивают эффективную селекцию на семи длинах волн из диапазона от 1050 до 1350 нм.

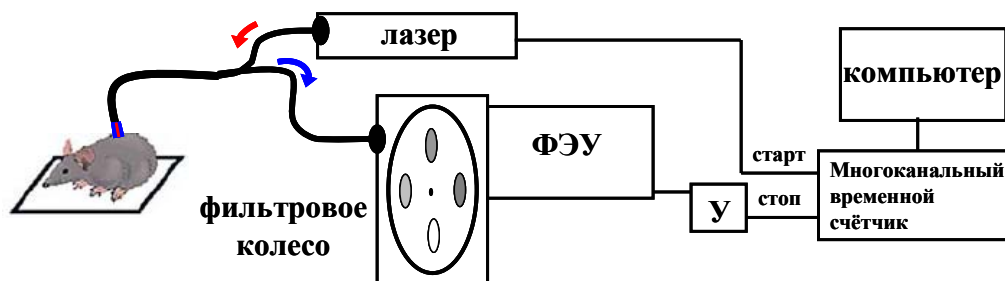


Рис. 2. Блок-схема лазерного флуорометра

Биологические ткани пропускают свет в области так называемого окна прозрачности: в интервале длин волн между 600нм и 800нм, где уже слабо поглощает оксигемоглобин и ещё мало поглощение воды. Поэтому в нашей установке для фотовозбуждения сенсibilизатора используется диодный лазер с длиной волны 667 нм. Питание лазера осуществляется прямоугольными импульсами тока с плавно регулируемой длительностью и частотой повторения. Крутизна фронтов нарастания и затухания оптического импульса не превышает 100 нс. Такие прямоугольные импульсы можно использовать для возбуждения образцов при измерениях кинетик затухания люминесценции синглетного кислорода, поскольку характерные времена жизни синглетного кислорода лежат в области от единиц до сотен микросекунд.

На рисунке 3А приведены кинетики затухания ИК-люминесценции, полученные при возбуждении на 667нм суспензии противоопухолевого препарата Фотолон в молоке, которое было выбрано благодаря схожести его параметров рассеяния с оптическими характеристиками крови.

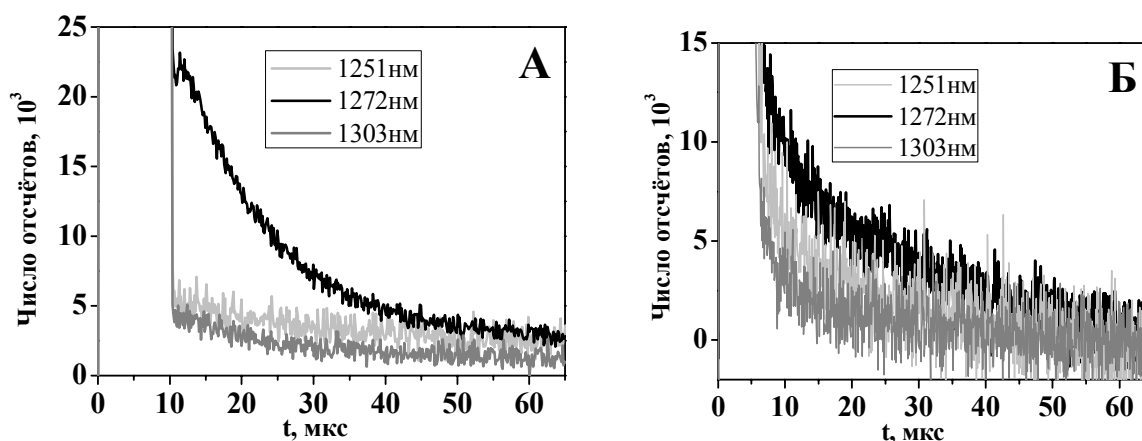


Рис. 3. Кинетики затухания сенсibilизированной Фотолоном люминесценции $^1\text{O}_2$ в молоке (А) и в печени крысы (Б)

Существенно выделяющаяся кинетика в молоке на 1270 нм демонстрирует возможность успешно измерять на нашей установке сигналы люминесценции $^1\text{O}_2$ даже в сильно рассеивающих средах.

После инъекции препарата Фотолон в хвостовую вену крысы обнаружена люминесценция вблизи 1270 нм из печени (рисунок 3Б). Основной вклад в регистрируемый сигнал вносит именно свечение синглетного кислорода.

Заключение

Таким образом, созданные лазерные флуорометры позволяют проводить исследования люминесценции синглетного кислорода и в растворах, и в суспензиях и в биологических тканях.

Благодарности

Авторы выражают благодарности Т.В. Трухачёвой (РУП Белмедпрепараты) за любезно предоставленный для исследований препарат Фотолон и РНПЦ ОМР им. Н.Н. Александрова за подготовку экспериментальных животных.

Литература

1. Лазерный флуорометр с наносекундным разрешением для ближнего и.к.-диапазона / Галиевский В.А., Сташевский А.С., Киселев В.В., Шабусов А.И., Бельков М.В., Джагаров Б.М. // Приборы и техника эксперимента – 2010. – № 4 – С. 109–116.
2. Динамика и эффективность фотосенсибилизированного образования синглетного кислорода хлорином е6: Влияние pH раствора и поливинилпирролидона / М. В. Пархоц, В. А. Галиевский, А.С. Сташевский, Т. В. Трухачева, Б. М. Джагаров // Оптика и спектроскопия – 2009. – Т.107, № 6. – С.1026-1032.
3. Динамика фотосенсибилизированного образования синглетного кислорода и фотофизические характеристики хлорина е6 в составе мази "фотолон" / М.В. Пархоц, В.А. Галиевский, Е.С. Жарникова, В.Н. Кнюкшто, С.В. Лепешкевич, А.С. Сташевский, Т.В. Трухачева, Б.М. Джагаров // Журнал прикладной спектроскопии – 2011. – Т.78, № 2. – С.299-306.
4. Фосфоресценция комплексов бензозамещенных гидропорфиразинов с палладием и платиной / П.П. Першукевич, В.А. Галиевский, А.С. Сташевский, Е.А. Макарова, Е.А. Лукьянец, К.Н. Соловьев // Журнал прикладной спектроскопии – 2010. – Т.77, № 6. – С.852-865.
5. Quantitative Analysis of Singlet Oxygen ($^1\text{O}_2$) Generation via Energy Transfer in Nanocomposites Based on Semiconductor Quantum Dots and Porphyrin Ligands / Eduard I. Zenkevich, Evgenii I. Sagun, Valery N. Knyukshto, Alexander S. Stasheuski, Victor A. Galievsky, Alexander P. Stupak, Thomas Blaudeck, and Christian von Borczyskowski // J. Phys. Chem. C – 2011 – Vol.115 (44) – pp 21535–21545
6. Сташевский А.С., Галиевский В.А., Джагаров Б.М. / Высокочувствительные лазерные флуорометры для ближнего инфракрасного и видимого диапазонов // Приборы и методы измерений – 2011. – № 1(2) – С.25–31.

Modern tendency of singlet oxygen luminescence investigation

A.S. Stasheuski, M.V. Parkhats, E.S. Jarnikova, V.A. Galievsky

*B.I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus,
68 Nezavisimosti Ave., Minsk, Belarus 220072
e-mail: a.stasheuski@ifanbel.bas-net.by*

Drug-sensitizers of singlet oxygen are utilized actively during photodynamic therapy (PDT). Further progress in PDT is directed to development of new specific sensitizers for treatment of wider range of diseases and to optimization existing methods of medical treatment. Therefore, it is necessary to investigate photosensitized singlet oxygen efficiency and study luminescence of such active oxygen form at living tissues and cells.

Keywords: luminescence, singlet oxygen, Fotolon@

Алфавитный указатель авторов

—J—		Ждановский В.А.	113
Juzenas P.	203	Железнякова Т.А.	197
—К—		—И—	
Kapusta Cz.	135	Ивлиева И.В.	57
Kavaliauskiene S.	203	Ильин В.Н.	119
—P—		—К—	
Przewoznik J.	135	Кароза А.Г.	161
—A—		Касюк Ю.В.	135
Андрухович И.М.	161	Кииск В.	157
—Б—		Коваленко М.Н.	97
Бабков Л.М.	42, 49, 57	Королев Н.В.	151
Баран А.В.	79	Королевич М.В.	42, 57
Башкиров С.А.	141	Космына М.Б.	25
Богомазова Н.В.	161	Кудряшов В.В.	79
Бурова Т.Г.	37	Кулешов Н.В.	25
Буцень А.В.	166	—Л—	
—В—		Лепарский В.Е.	18
Варакса Ю.А.	93	Лепешкевич С.В.	31
Винчюнас А.	166	Лешенюк Н.С.	102
—Г—		Липлянин А.А.	113
Галиевский В.А.	209	Лойко В.А.	123
Гасенкова И.В.	161	Лойко П.А.	25
Горобец В.А.	102	—М—	
Гременок В.Ф.	141	Малевич П.Н.	61
Гришин С.А.	119	Манько А.Ю.	85
Гулевич А.Е.	25	Марданиан М.М.	171
—Д—		Мастерова М.А.	73
Давыдова Н.А.	49	Мацюлевичус М.	166
Дидковский Я.И.	97	Микулич А.В.	203
Длугунович В.А.	113	Минько А.А.	97
—Ж—		Мискевич А.А.	123
Жарникова Е.С.	31, 209	Мишук А.А.	190

Моисейкина Е.А.	42, 49	Суриков А.В.	102
—Н—		—Т—	
Назаренко Б. П.	25	Тарасенко Н.Н.	166
Невар Е.А.	171	Тарасова О.Б.	113
Никоненко С.В.	113	Тен Г.Н.	37
Новицкий Д.В.	8	—У—	
Нурлыгаянова М.Н.	37	Усачёнок М.С.	184
—О—		—Ф—	
Осипович Н.П.	108	Федотова Ю.А.	135
Остапенко Е.В.	161	—Х—	
—П—		Ходасевич М.А.	93
Пархоц М.В.	31, 209	Холенков А.В.	129
Петюк А.Л.	119	Хотченкова Т.Г.	157
Плавский В.Ю.	203	—Ц—	
Последович М.Р.	97	Цуприк И.М.	178
Пузилов В.М.	25	—Ч—	
—Р—		Чекан П.В.	61
Рыжович А.А.	13, 18, 197	—Ш—	
—С—		Шабров Д.В.	102
Сафронов Е.А.	178, 184	Шеховцов А.Н.	25
Свито И.А.	135	Шимко А.Н.	108
Селянтьев В.А.	119	Шоронов П.Н.	190
Силдос И.	157	—Э—	
Симончик Л.В.	178	Эпп В.Я.	68
Синицын Г.В.	93	—Ю—	
Солоневич С.В.	13, 18, 197	Юмашев К.В.	25
Соседова М.А.	68	—Я—	
Стародубцев С.Е.	146	Ясюкевич А.С.	25
Стасевский А.С.	31, 209		

Сборник научных трудов
Международной школы-конференции
молодых учёных и специалистов

Современные проблемы физики

Минск, 13-15 июня 2012

Под редакцией В.В. Машко, А.М. Лемезы, А.В. Буценя, Е.А. Невар

Подписано к печати 28.12.2012 г.	Формат 60.90 $\frac{1}{8}$.
Тип бумаги: офисная.	Печать: офсетная.
Объём: 10.3 уч.-изд. л., 24.9 усл. печ. л.	Тираж: 50 экз.
Заказ № 25	

Институт физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси
220072 Минск, пр. Независимости, 68
Отпечатано на ризографе ИФ НАН Беларуси
