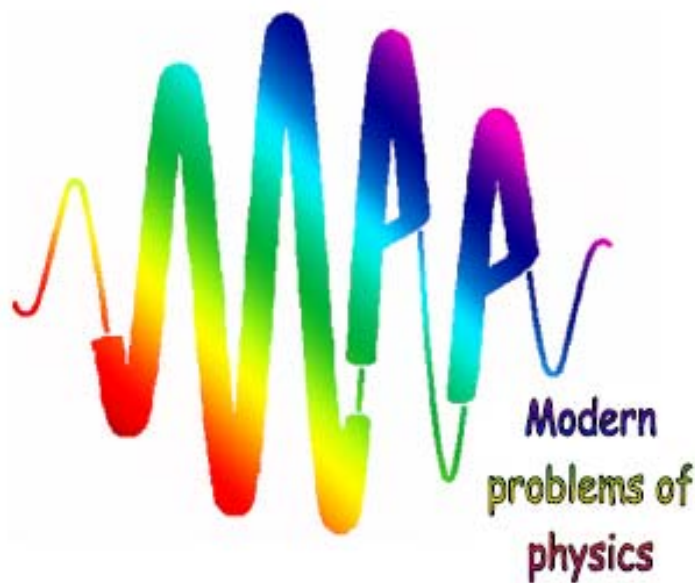


Национальная академия наук Беларуси
Государственное научное учреждение
«Институт физики имени Б.И. Степанова Национальной академии наук
Беларуси»



Международная школа-конференция молодых учёных и специалистов

«Современные проблемы физики»

Минск, 8-10 июня 2016

Сборник научных трудов

Под редакцией
В.В. Машко
Д.В. Новицкого
М.С. Усачёнка

Минск, 2016

УДК 53; 615.849.19

«Современные проблемы физики», междунар. школа-конф. молодых учёных и специалистов (2016; Минск). Международная школа-конференция молодых учёных и специалистов «Современные проблемы физики», 8-10 июня 2016 г. [Текст] : [сб. науч. тр.] / под ред. В.В. Машко, Д.В. Новицкого, М.С. Усачёнка. – Минск : Институт физики НАН Беларуси, 2016. – 325 с. ; 21 см. – В надзаг. : Национальная академия наук Беларуси, Государственное научное учреждение «Институт физики имени Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси». – 80 экз.

Сборник трудов составлен по материалам докладов, представленных на Международной школе-конференции молодых учёных и специалистов «Современные проблемы физики» 8-10 июня 2016 г. в Институте физики НАН Беларуси. Тематика конференции охватывает следующие разделы физической науки: теоретическая физика и физика фундаментальных взаимодействий; физика плазмы; физическая и нелинейная оптика; лазерная физика и спектроскопия; оптические приборы, материалы и технологии; физика наноструктур; биомедицинская физика.

Международная школа-конференция молодых учёных и специалистов

«Современные проблемы физики»

Минск, 8-10 июня 2016

Программный комитет

Председатель: Н.С. Казак

Зам. председателя: В.В. Машко

П.А. Апанасевич, В.Н.Белый, Е.С. Воропай (Минск, БГУ), С.В. Гапоненко,
Б.М. Джагаров, В.С. Камышников (Минск, БелМАПО), С.Я. Килин,
Ю.А. Курочкин, С.А. Малышев, Г.В. Синицын, Н.В. Тарасенко,
С.А. Тихомиров, О.Н. Третинников, А.П.Чайковский

Организационный комитет

Председатель: В.В. Машко

Ученый секретарь: Д.В. Новицкий

К.А. Акиншев, А.В. Буцень, А.Г. Войнилович, Е.С. Жарникова,
В.В. Ковгар, А.С. Мацукович, И.С. Никончук, Н.В. Рындина,
М.С. Усачёнок, Д.С. Филимоненко, Д.В. Шабров,
Е.В. Шабуня-Клячковская

ОГЛАВЛЕНИЕ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И ФИЗИКА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Частица со спином $1/2$ и аномальным магнитным моментом в кулоновском поле О.В. Веко, Я.А. Войнова, Е.М. Овсиук	13
Квантовая механика незаряженной частицы со спином $1/2$ и аномальным магнитным моментом в однородном магнитном поле Я.А. Войнова, Е.М. Овсиук, А.В. Ивашкевич	18
Об отражении фермионов эффективной средой, моделируемой геометрией пространства Лобачевского Е.М. Овсиук, О.В. Веко, Я.А. Войнова	24
К исследованию асимптотик решений для спинорной частицы в поле Шварцшильда Ю.А. Русак, О.В. Веко, Е.М. Овсиук	30
Реконструкция движения двойной звезды в поле сверхмассивной черной дыры по ее красному смещению С.О. Комаров	36
Сингулярность траекторий блоховского вектора без использования приближения вращающейся волны А.В. Ефимова	41
Метод создания неклассических оптических состояний на основе усиления перепутанности и применения квантовых повторителей. И.Л. Карусейчик, А.Б. Михалычев	46
Выбор оптимальных наборов базисных состояний в томографии паттернов данных для одно- и двухмодовых оптических квантовых состояний В.С. Реут, А.Б. Михалычев	52
Метод функций Грина для расчета сечения фотоионизации атомов Зунг Ван Лы, И.Д.Феранчук	58

Распределение начальной ионизации в рабочем объеме ионизационной камеры	63
Т.З.Х. Лэ, А.А. Хрущинский, С.А. Кутень	

Уровни энергии электрона в круговой квантовой точке в присутствии спин-орбитальных взаимодействий и магнитного поля	68
А.В. Баран, В. В. Кудряшов	

Двухфотонное рождение электрон-позитронных пар в нелидирующем порядке теории возмущений	73
А.Ю. Манько	

ФИЗИКА ПЛАЗМЫ

Пространственное распределение электронной концентрации в периферийной области положительного столба тлеющего разряда в электроотрицательных газах	81
А. П. Головицкий, А. В. Пелли	

Инактивация микроорганизмов и их консорциумов воздушными плазменными струями при различных токовых режимах разряда	86
А.В. Казак, А.А. Кириллов, И.В. Липский, Л.В. Симончик, О.Е. Нежвинская, С.А. Янецкая, Н.В. Дудчик	

Конверсия этанол-водной смеси в синтез газ с помощью тлеющего разряда атмосферного давления	91
В.И. Архипенко, А.В. Казак, А.А. Кириллов, И.В. Липский, Л.В. Симончик, А.П. Чернухо, А.Н. Мигун	

Оптические свойства наночастиц углерода, синтезированных при электрическом разряде в октане	96
Е.А. Невар, Н.Н. Тарасенко	

Формирование импульсных потоков плазмы в стационарном плазменном канале в воздухе для модификации материалов	103
И.С. Никончук, А.Н. Чумаков, О.О. Кузнечик	

Влияние низкотемпературной газоразрядной плазмы на жизнеспособность плесневых грибов	108
В.А. Люшкевич, И.А. Гончарова, А.А. Арашкова, И.И. Филатова	

Усилительные процессы в узкой ионизационной системе с
полупроводниковым электродом 114
Х.Т. Йулдашев, З. Хайдаров, Ш. С. Касымов

Особенности разлета эрозионной лазерной плазмы в постоянном
магнитном поле 120
П.В. Чекан, П.И. Веренич, А.Н. Чумаков

Одномерный электромагнитный плазменный кристалл –
переключатель СВЧ излучения 124
М.С. Усачёнок, Л.В. Симончик

ФИЗИЧЕСКАЯ И НЕЛИНЕЙНАЯ ОПТИКА

Определение характеристик световых пучков гауссова типа с
помощью различных программных средств 131
**И.В. Балыкин, В.А. Базылевич, Т.А. Железнякова,
В.Е. Лепарский, А.А. Рыжевич**

Формирование суперпозиции соосных пучков Эйри 137
А.П. Ропот, Р.Ю. Васильев

Термомеханическое возбуждение акустических вихревых пучков
при воздействии импульсного лазерного излучения на
поглощающий слой переменной толщины 143
А.Н. Козловский, О.Г. Романов

ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

Интерпретация ИК спектров поглощения
галогензамещённых бензофенона на основе расчёта методом
B3LYP/6-31G(d) 149
Л.М. Бабков, В.А. Бойков, Н.А. Давыдова

Агрегация нового производного тиофлавина Т в присутствии
полистиролсульфоната натрия 153
А.В. Лавыш

Интерпретация ИК спектров замещённых β -D-глюкозы 159
Л.М. Бабков, И.В. Ивлиева, М.В. Королевич, Е.А. Моисейкина

Интерпретация колебательных спектров трифенилфосфита Л.М. Бабков, Н.А. Давыдова, И.В. Ивлиева	164
Спектрально-люминесцентные свойства кристаллов $\text{Er:Cs}_2\text{NaYF}_6$ Е.В. Вилейшикова, П.А. Лойко, Н.М. Хайдуков, К.В. Юмашев	169
Влияние диэлектрических свойств среды на параметры люминесценции молекулярного синглетного кислорода Е.С. Жарникова, М.В. Пархоц	174
Процессы агрегации поверхностных радиационных дефектов различных типов в кристалле фторида лития при пострадиационном отжиге А.Н. Новиков	180
Лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия старинных монет К.Ф. Ермалицкая	185
Применение органозолой золота для идентификации художественных пигментов в произведениях живописи Е.В. Корза, Л.Л. Троцюк, А.С. Мацукович, О.С. Кулакович, Е.В. Шабуня-Клячковская	191
Полуклассическая теория лазерной генерации на светоиндуцированных поляризационных решетках Д.В. Новицкий, В.М. Катаркевич, Т.Ш. Эфендиев	196
Наблюдение снижения порога генерации и увеличения выходной энергии в ВКР-лазере с внешней накачкой В.Ю. Маркевич	201
Влияние тепловых эффектов на работу кольцевого параметрического генератора света на кристаллах КТР А.А. Русак, В.И. Дашкевич, Г.И. Тимофеева	206
Особенности механического разрушения диэлектрических материалов в процессе импульсной лазерной обработки Т.А. Шершень, О.Г. Романов, Е.А. Мельникова	210

ОПТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ, МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

- Градуировка фотоэмиссионного пирометра с использованием моделирования 217
Е.А. Вязова, К.Н. Каспаров, Н.С. Метельская, О.Г. Пенязьков
- Пространственные и цветовые характеристики излучения светодиодных ламп 223
А.В. Крейдич, С.В. Никоненко, Н.В. Машедо, А.Л. Гурский
- Метод определения оптических и микрофизических характеристик аэрозоля в условиях информационной неопределенности по данным многочастотного лидарного зондирования 229
В.В. Хомич, С.А. Лысенко
- Лазерные диоды с GaInAsSb активными слоями, применяемые для детектирования угарного газа 234
Д.М. Кабанов, Е.В. Лебедок
- Эпитаксиальный рост и люминесцентные свойства гетероструктур AlN/GaN с тонкими слоями нитрида галлия для транзисторов с высокой подвижностью электронов 239
Н.В. Ржеуцкий, С.А. Николаенко, Е.В. Луценко, В.Н. Павловский, Г.П. Яблонский, К.С. Журавлев
- Модуль лазерной подсветки на основе мощной матрицы лазерных диодов AlGaAs/GaAs 243
Д.В. Шабров, В.В. Кабанов, Е.В. Лебедок, И.Н. Пучковский

ФИЗИКА НАНОСТРУКТУР

- Динамика распада экситона в коллоидных квантовых точках CdS в желатине с участием локализованных состояний 249
М.С. Смирнов, О.В. Буганов, Е.В. Шабуня-Клячковская, С.А. Тихомиров, О.В. Овчинников, А.С. Перепелица, А.С. Мацукович
- Усиление спектров комбинационного рассеяния света квантовыми точками CdS 254
А.С. Мацукович, Е.В. Шабуня-Клячковская, О.С. Кулакович, М.С. Смирнов, А.С. Перепелица, С.В. Гапоненко

Особенности донорно-акцепторной люминесценции гидрофильных коллоидных квантовых точек CdS Н.В. Королев, М.С. Смирнов, О.В. Овчинников, А.В. Черных	260
Люминесцентные свойства гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек $Zn_xCd_{1-x}S$ с молекулами метиленового голубого Т. С. Кондратенко, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Я.В. Винокур, С.В. Асланов	265
Люминесцентные и нелинейно-оптические свойства гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек Ag_2S с J-агрегатами триметинцианинового красителя И.Г. Гревцева, Т.С. Кондратенко, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов	271
Оптические свойства наноконусов Ag в двумерном массиве на стеклянной подложке Е.П. Микитчук, К.В. Козадаев	277
Оптические свойства поляризационных пленок полиенового типа на основе нанокомпозитов поливинилового спирта-гетерополикислота А.Б. Малый, Н.И. Сушко	282
Влияние условий получения на структурные характеристики тонких пленок Cu_2O А.В. Бакшинова, С.А. Башкиров, П.В. Исправникова	288
Моделирование процессов лазерно-индуцированного возбуждения акустических импульсов в слоистых наноструктурах Я.К. Штыков, О.Г. Романов	293
Спектрально-люминесцентные свойства Sm-Eu-содержащих теллуритно-вольфрамотных стёкол В.А. Янковская, К.А. Акиншев	298
Влияние интенсивности излучения высокомоощных УФ светодиодов на скорость прививочной фотополимеризации на поверхности А.А. Горбачёв, Т.М. Шейпак, А.В. Данильчик	302

ФИЗИКА В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

Направленная регуляция внутриклеточной продукции активных форм кислорода как основа для редокс-биотехнологий А.В. Вчерашняя, И.В. Мартинович, Г.Г. Мартинович	309
Фотоповреждение клеток в культуре при их сенсibilизации билирубином О.А. Козленкова, О.Н. Дудинова	314
Прохождение гауссова и бесселева световых пучков через толстые образцы фантомов биологической ткани И.В. Балыкин, Т.А. Железнякова, Н.А.Хило, А.А. Рыжевич	318
АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ	323

Теоретическая физика и физика фундаментальных взаимодействий

Частица со спином 1/2 и аномальным магнитным моментом

в кулоновском поле

О. В. Веко^а, Я.А. Войнова^б, Е.М. Овсюк^с

^а Гимназия г. Калинковичи, Беларусь

^б Средняя школа, Ельский район, Беларусь

^с Мозырский государственный педагогический университет, Беларусь

E-mail: vekoolga@mail.ru

Исследуется уравнение Дирака для частицы со спином 1/2 и аномальным магнитным моментом во внешнем кулоновском поле. Задача приведена к дифференциальному уравнению второго порядка, в котором точки $x = 0, \infty$ являются нерегулярными особыми точками ранга 2, а в точке $x = 1$ имеется регулярная особенность. Описана общая структура решений уравнения, исследован характер зацепления коэффициентов в соответствующих степенных рядах. Выполнено ограничение к случаю электрически нейтральной частицы с аномальным магнитным моментом (нейтрону); задача сведена к более простому уравнению с двумя нерегулярными особыми точками $x = 0, \infty$ ранга 2 (дважды вырожденному уравнению Гойна). Качественный анализ уравнений показывает, что связанные состояния для нейтрона в кулоновском поле могут существовать только при одном знаке величины аномального магнитного момента.

Ключевые слова: электрон, нейтрон, аномальный магнитный момент, кулоновское поле, связанные состояния.

1. Разделение переменных

При использовании тетрадного формализма уравнение Дирака для частицы с аномальным магнитным моментом в кулоновском поле притяжения может быть представлено так

$$\left(\gamma^0 \left(i\partial_t + \frac{e^2}{r} \right) + i\gamma^3 \partial_r + \frac{1}{r} \Sigma_{\theta\phi} - M + \frac{i\Gamma}{r^2} \gamma^0 \gamma^3 \right) \psi = 0. \quad (1)$$

Использованы обозначения (связанный с аномальным моментом свободный параметр модели λ – безразмерный)

$$\frac{Mc}{\hbar} \Rightarrow M, \quad \frac{\varepsilon}{\hbar c} \Rightarrow \varepsilon, \quad 2\lambda \frac{e^2}{Mc^2} \Rightarrow \Gamma, \quad \Sigma_{\theta\phi} = \partial_\theta + \gamma^2 \frac{i\partial_\phi + i\sigma^{12}}{\sin \theta}. \quad (2)$$

Подстановка для волновой функции (используем аппарат функций Вигнера)

$$\psi_{\varepsilon jm}(x) = e^{-i\varepsilon t} \begin{pmatrix} f_1(r) D_{-1/2} \\ f_2(r) D_{+1/2} \\ \delta f_2(r) D_{-1/2} \\ \delta f_1(r) D_{+1/2} \end{pmatrix}, \quad D_\sigma = D_{-m, \sigma}^j(\phi, \theta, 0). \quad (3)$$

Квантовые числа $\varepsilon, j, m, \delta = \pm 1$ связаны с операторами энергии, квадрата и третье проекции полного момента, пространственной четности. Далее, учитывая явный вид матриц Дирака в спинорном представлении, находим явный вид радиальных уравнений. При этом вместо f_1 и f_2 удобно перейти к их линейной комбинации: $f = (f_1 + f_2)$, $g = -i(f_1 - f_2)$. Для определенности дальше будем анализировать случай $\delta = +1$ (чтобы перейти к случаю $\delta = -1$, достаточно сделать формальные замены: $M \Rightarrow -M$, $\Gamma \Rightarrow -\Gamma$):

$$\left(\frac{d}{dr} + \frac{\nu}{r} - \frac{\Gamma}{r^2}\right)f + \left(M + \varepsilon + \frac{e^2}{r}\right)g = 0, \quad \left(\frac{d}{dr} - \frac{\nu}{r} + \frac{\Gamma}{r^2}\right)g + \left(M - \varepsilon - \frac{e^2}{r}\right)f = 0, \quad (4)$$

где $\nu = j + 1/2$. Из (4) получим уравнение второго порядка для функции $g(r)$:

$$\begin{aligned} & \frac{d^2 g}{dr^2} + \left[\frac{1}{r} - \frac{1}{r - e^2/(M - \varepsilon)} \right] \frac{dg}{dr} + \\ & + \left[-M^2 + \varepsilon^2 - \frac{\Gamma^2}{r^4} + \frac{\Gamma(2\nu - 1)}{r^3} + \frac{e^6 - e^2\nu^2 + \Gamma(M - \varepsilon)}{e^2 r^2} - \right. \\ & \left. - \frac{M - \varepsilon}{e^2} \frac{\Gamma(M - \varepsilon)/e^2 - \nu}{r - e^2/(M - \varepsilon)} + \frac{2e^6\varepsilon - e^2\nu(M - \varepsilon) + \Gamma(M - \varepsilon)^2}{e^4 r} \right] g = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Уравнение для $f(r)$ будет иметь похожий вид

$$\begin{aligned} & \frac{d^2 f}{dr^2} + \left[\frac{1}{r} - \frac{1}{r + e^2/(M + \varepsilon)} \right] \frac{df}{dr} + \\ & + \left[-M^2 + \varepsilon^2 - \frac{\Gamma^2}{r^4} + \frac{\Gamma(2\nu + 1)}{r^3} + \frac{e^6 - e^2\nu^2 + \Gamma(M + \varepsilon)}{e^2 r^2} + \right. \\ & \left. + \frac{M + \varepsilon}{e^2} \frac{\Gamma(M + \varepsilon)/e^2 + \nu}{r + e^2/(M + \varepsilon)} + \frac{2e^6\varepsilon - e^2\nu(M + \varepsilon) - \Gamma(M + \varepsilon)^2}{e^4 r} \right] f = 0. \end{aligned} \quad (6)$$

В уравнении (5) перейдем к новой переменной x :

$$\begin{aligned} & x = \frac{r}{e^2/(M - \varepsilon)}, \\ & \frac{d^2 g}{dx^2} + \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x-1} \right) \frac{dg}{dx} + \left[-\frac{e^4(M + \varepsilon)}{M - \varepsilon} + \frac{e^2\nu - \Gamma M + \Gamma\varepsilon}{(x-1)e^2} + \frac{(2M\nu - 2\nu\varepsilon - M + \varepsilon)\Gamma}{x^3 e^2} + \right. \\ & \left. + \frac{e^6 - e^2\nu^2 + \Gamma M - \Gamma\varepsilon}{x^2 e^2} + \frac{2e^6\varepsilon - Me^2\nu + e^2\nu\varepsilon + \Gamma M^2 - 2\Gamma M\varepsilon + \Gamma\varepsilon^2}{xe^2(M - \varepsilon)} - \frac{(M - \varepsilon)^2\Gamma^2}{x^4 e^4} \right] g = 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Установим вид уравнения в переменной $y = 1/x$:

$$\begin{aligned} & \frac{d^2 g}{dy^2} + \left(\frac{1}{1-y} + \frac{2}{y} \right) \frac{dg}{dy} + \left[-\frac{(M - \varepsilon)^2\Gamma^2}{e^4} + \frac{-e^2\nu + \Gamma M - \Gamma\varepsilon}{(-1+y)e^2} + \frac{e^4 - \nu^2 + \nu}{y^2} + \right. \\ & \left. + 2\frac{e^4\varepsilon}{y^3(M - \varepsilon)} - \frac{e^4(M + \varepsilon)}{y^4(M - \varepsilon)} + \frac{2\Gamma M\nu - 2\Gamma\nu\varepsilon + e^2\nu - 2\Gamma M + 2\Gamma\varepsilon}{ye^2} \right] g = 0. \end{aligned}$$

Это означает, что точка $x = \infty$ является нерегулярной особенностью ранга 2. Точка $x = 0$ также является нерегулярной особой точкой ранга 2; в точке $x = 1$ имеем регулярную особенность. Введя обозначения

$$\alpha = e^2, \quad \frac{M - \varepsilon}{\alpha} = K, \quad \frac{M + \varepsilon}{\alpha} = L,$$

уравнение (6) можно представить так:

$$\begin{aligned} & \frac{d^2 g}{dx^2} + \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x-1} \right) \frac{dg}{dx} + \left[-\alpha^2 \frac{L}{K} + \frac{\nu - \Gamma K}{x-1} + \right. \\ & \left. + \frac{1}{x} \left(\frac{2\alpha\varepsilon}{K} - \nu + \Gamma K \right) + \frac{\alpha^2 - \nu^2 + \Gamma K}{x^2} + \frac{\Gamma K(2\nu - 1)}{x^3} - \frac{K^2\Gamma^2}{x^4} \right] g = 0; \end{aligned} \quad (8a)$$

сопутствующая функция f может быть вычислена на основании уравнения

$$\left(\frac{d}{dx} - \frac{\nu}{x} + \frac{\Gamma K}{x^2} \right) g + \alpha \frac{x-1}{x} f = 0. \quad (8b)$$

В соответствии с характером сингулярных точек будем искать локальные решения для $g(x)$ около точки $x=0$ в виде

$$g(x) = x^\alpha e^{\beta x^{-1}} G(x).$$

Для функции $G(x)$ получаем уравнение

$$\frac{d^2 G}{dx^2} + \left(\frac{1+2a}{x} - \frac{2b}{x^2} - \frac{1}{x-1} \right) \frac{dG}{dx} + \left(A + \frac{A_1+a-b}{x} + \frac{A_2+a^2-b}{x^2} + \frac{A_3-2ab+b}{x^3} + \frac{A_4+b^2}{x^4} + \frac{B-a+b}{x-1} \right) G = 0.$$

Пусть

$$A_3 - 2ab + b = 0, \quad A_4 + b^2 = 0,$$

имеем два решения (отмечаем, что $A_4 = -K^2 \Gamma^2 < 0$)

$$1, \quad b_1 = \sqrt{-A_4}, \quad a_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{A_3}{b} + 1 \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{A_3}{\sqrt{-A_4}} + 1 \right), \quad (9a)$$

$$2, \quad b_2 = -\sqrt{-A_4}, \quad a_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{A_3}{b} + 1 \right) = \frac{1}{2} \left(-\frac{A_3}{\sqrt{-A_4}} + 1 \right). \quad (9b)$$

Уравнение упрощается (следим сразу за двумя вариантами)

$$\frac{d^2 G}{dx^2} + \left(\frac{1+2a}{x} - \frac{2b}{x^2} - \frac{1}{x-1} \right) \frac{dG}{dx} + \left(A + \frac{A_1+a-b}{x} + \frac{A_2+a^2-b}{x^2} + \frac{B-a+b}{x-1} \right) G = 0. \quad (10)$$

Решения для функций $G(x)$ могут быть построены в виде степенных рядов. Исследован характер 5-членного зацепления коэффициентов в соответствующих степенных рядах – на деталях останавливаться не будем.

2. Случай частицы с нулевым электрическим зарядом

Можно предельным переходом получить описание ситуации с нулевым электрическим зарядом и ненулевым магнитным моментом:

$$e^2 \rightarrow 0, \quad \lambda \rightarrow \infty, \quad e^2 \lambda \rightarrow \lambda = \text{const}. \quad (11)$$

Рассмотрим отдельно этот случай (он относится, например, к нейтрону):

$$\left(\frac{d}{dr} + \frac{\nu}{r} - \frac{\Gamma}{r^2} \right) f + (\varepsilon + M) g = 0, \quad \left(\frac{d}{dr} - \frac{\nu}{r} + \frac{\Gamma}{r^2} \right) g - (\varepsilon - M) f = 0; \quad (12)$$

Имеем два уравнения второго порядка:

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \varepsilon^2 - M^2 - \frac{\nu(\nu+1)}{r^2} + 2\Gamma \frac{\nu+1}{r^3} - \frac{\Gamma^2}{r^4} \right) f = 0, \quad (13)$$

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \varepsilon^2 - M^2 - \frac{\nu(\nu-1)}{r^2} + 2\Gamma \frac{\nu-1}{r^3} - \frac{\Gamma^2}{r^4} \right) g = 0; \quad (14)$$

они связаны симметрией $\nu \Rightarrow -\nu, \Gamma \Rightarrow -\Gamma$.

Приведем уравнения к нормальной форме дважды конфлюэнтного уравнения

Гойна [2]. В качестве первого шага сделаем линейную замену переменной:

$z = kr, k = \pm 2\sqrt{M^2 - \varepsilon^2}$: тогда

$$\left(\frac{d^2}{dz^2} - \frac{1}{4} - \frac{\nu(\nu+1)}{z^2} + \frac{2\Gamma k(\nu+1)}{z^3} - \frac{\Gamma^2 k^2}{z^4} \right) f = 0, \quad (15a)$$

$$\left(\frac{d^2}{dz^2} - \frac{1}{4} - \frac{\nu(\nu-1)}{z^2} + \frac{2\Gamma k(\nu-1)}{z^3} - \frac{\Gamma^2 k^2}{z^4} \right) g = 0. \quad (15b)$$

В первую очередь, нас интересуют решения, отвечающие связанным состояниям; при этом должно выполняться неравенство $M^2 - \varepsilon^2 > 0$. Для определенности используем вариант

$$k = +2\sqrt{M^2 - \varepsilon^2} > 0, \quad z = +2\sqrt{M^2 - \varepsilon^2} r, \quad z \in [0, +\infty).$$

Будем следить только за функцией $f(z)$; чтобы перейти к аналогичным результатам для функции $g(z)$, достаточно сделать формальные замены $\nu \Rightarrow -\nu, \Gamma \Rightarrow -\Gamma$. В уравнении для f делаем подстановку $f(z) = z^A e^{Bz} e^{C/z} F(z)$. Уравнение для $F(z)$ запишется так:

$$\begin{aligned} & \frac{d^2 F}{dz^2} + \left(2B + \frac{2A}{z} - \frac{2C}{z^2} \right) \frac{dF}{dz} + \\ & + \left(\left(-\frac{1}{4} + B^2 \right) + \frac{2AB}{z} + \frac{A^2 - A - 2BC - \nu(\nu+1)}{z^2} + \right. \\ & \left. + \frac{2\Gamma k(\nu+1) - 2AC + 2C}{z^3} + \frac{C^2 - \Gamma^2 k^2}{z^4} \right) F = 0. \end{aligned} \quad (16)$$

Пусть $B = -1/2$; из обращения в ноль коэффициента при z^{-4} получим $C = \pm \Gamma k$. Из обращения в ноль коэффициента при z^{-3} находим $A = \nu + 2, -\nu$. В результате для функции $F(z)$ получаем более простое уравнение

$$\frac{d^2 F}{dz^2} + \left(-1 + \frac{2A}{z} - \frac{2C}{z^2} \right) \frac{dF}{dz} + \left(-\frac{A}{z} + \frac{A^2 - A + C - \nu(\nu+1)}{z^2} \right) F = 0. \quad (17)$$

Оно имеет структуру канонической формы дважды вырожденного уравнения Гойна (придерживаемся обозначений из [2]):

$$\frac{d^2 F}{dz^2} + \left(-1 + \frac{c}{z} + \frac{t}{z^2} \right) \frac{dF}{dz} + \frac{-az + \lambda}{z^2} F = 0, \quad (18)$$

где параметры $\{c, t, a, \lambda\}$ задаются равенствами

$$c = 2A, \quad t = -2C, \quad a = A, \quad \lambda = A^2 - A + C - \nu(\nu+1).$$

Возникают две возможности в зависимости от выбора C :

$$\begin{aligned} I, \quad C = +\Gamma k, \quad A = \nu + 2, \quad f(z) = z^{2+\nu} e^{-z/2} e^{+\Gamma k/z} F(z), \\ c = 4 + 2\nu, \quad t = -2\Gamma k, \quad a = 2 + \nu, \quad \lambda = +\Gamma k + 2\nu + 2; \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} II, \quad C = -\Gamma k, \quad A = -\nu, \quad f(z) = z^{-\nu} e^{-z/2} e^{-\Gamma k/z} F(z), \\ c = -2\nu, \quad t = +2\Gamma k, \quad a = -\nu, \quad \lambda = -\Gamma k. \end{aligned} \quad (20)$$

В случае функции $g(z)$ будем иметь соотношения:

$$\begin{aligned} I, \quad C = -\Gamma k, \quad A = 2 - \nu, \quad g(z) = z^{2-\nu} e^{-z/2} e^{-\Gamma k/z} G(z), \\ c = 4 - 2\nu, \quad t = +2\Gamma k, \quad a = 2 - \nu, \quad \lambda = -\Gamma k - 2\nu + 2; \end{aligned} \quad (20)$$

$$II, \quad C = +\Gamma k, \quad A = \nu, \quad f(z) = z^{+\nu} e^{-z/2} e^{+\Gamma k/z} G(z),$$

$$c = +2\nu, \quad t = -2\Gamma k, \quad a = +\nu, \quad \lambda = +\Gamma k. \quad (22)$$

Построим локальные решения дважды вырожденного уравнения Гойна (18) с помощью подстановки $H(z) = z^M e^{N/z} h(z)$; для функции $h(z)$ получим уравнение

$$z^2 \frac{d^2 h}{dz^2} + [-z^2 + (2M + c)z - 2N + t] \frac{dh}{dz} + \left[(-M - a)z + (M^2 + Mc - M + N + \lambda) + \frac{-2MN + tM - Nc + 2N}{z} + \frac{N(N - t)}{z^2} \right] h = 0.$$

Занулим коэффициенты при степенях z^{-1}, z^{-2} – полученная система уравнений имеет два решения:

$$\begin{aligned} 1) \quad & M_1 = 0, \quad N_1 = 0, \quad H_1(z) = h_1(z); \\ 2) \quad & M_2 = 2 - c, \quad N_2 = t, \quad H_2(z) = z^{2-c} e^{t/z} h_2(z). \end{aligned} \quad (23)$$

При этом уравнение для функции $h(z)$ упрощается. В случаях 1) и 2) оно принимает соответственно вид:

$$1) \quad \left(z^2 \frac{d^2}{dz^2} + (-z^2 + cz + t) \frac{d}{dz} + (-az + \lambda) \right) h_1 = 0; \quad (24)$$

$$2) \quad \left(z^2 \frac{d^2}{dz^2} + [-z^2 + (4 - c)z - t] \frac{d}{dz} + [-(a - c + 2)z + (\lambda + 2 - c + t)] \right) h_2 = 0. \quad (25)$$

Уравнение (25) для $h_2(z)$ можно также рассматривать как дважды вырожденное уравнение Гойна вида (24), но с другими (штрихованными) параметрами:

$$c' = 4 - c, \quad t' = -t, \quad a' = a - c + 2, \quad \lambda' = \lambda + 2 - c + t.$$

Решения для функций $h(x)$ могут быть построены в виде степенных рядов. Описан известный характер 3-членного зацепления коэффициентов в соответствующих степенных рядах – на деталях останавливаться не будем.

Качественный анализ уравнений показывает, что связанные состояния для нейтрона в кулоновском поле могут существовать только при одном знаке величины аномального магнитного момента.

Благодарности

Авторы благодарят В.В. Киселя и В.М. Редькова за полезные советы и помощь в работе.

Литература

1. Богуш, А.А. Теория Петраша для частицы со спином 1/2 в искривленном пространстве-времени / А. А. Богуш, В. В. Кисель, Н. Г., В. М. Редьков // Весці НАНБ. Сер. фіз.-мат. наук. 2002. по 1. С. 63 – 68.
2. Slavyanov S.Yu., Lay W. Special functions. A unified theory based on singularities / S.Yu. Slavyanov, W. Lay // Oxford, 2000.

Квантовая механика незаряженной частицы со спином 1/2 и аномальным магнитным моментом в однородном магнитном поле

Я. А. Войнова^a, Е. М. Овсюк^b, А. В. Ивашкевич^b

^a Кочищанская средняя школа Ельского района, 247835 Беларусь

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

Уравнение для частицы со спином 1/2 с нулевым электрическим зарядом, но с аномальным магнитным моментом исследуется в присутствии внешнего однородного магнитного поля. После разделения переменных задача сведена к обыкновенному дифференциальному уравнению 4-го порядка, оно решено с использованием метода факторизации. Решения построены в функциях Бесселя. Аномальный магнитный момент проявляет себя во внешнем магнитном поле вполне определенным образом: практически все сводится к решениям с цилиндрической симметрией для обычной свободной частицы со спином 1/2, но с единственной заменой: $\varepsilon^2 - M^2 - k^2$ на $(\sqrt{\varepsilon^2 - k^2} \pm \Gamma)^2 - M^2$. Два разных подкласса решений различаются в знаке при параметре Γ .

Ключевые слова: незаряженная частица со спином 1/2, аномальный магнитный момент, магнитное поле, решения с цилиндрической симметрией.

1. Разделение переменных

В [1–3] в рамках теории релятивистских волновых уравнений первого порядка в присутствии внешних электромагнитного и гравитационного полей была исследована 20-компонентная теория Петраша [4] для частицы со спином 1/2 и аномальным магнитным моментом. Уравнение Дирака для частицы со спином 1/2 с аномальным магнитным моментом (при использовании тетрадного формализма) может быть представлено в виде

$$\left\{ \gamma^c \left[i(e_{(c)}^\beta \partial_\beta + \frac{1}{2} \sigma^{ab} \gamma_{abc}) - \frac{e}{\hbar c} A_c \right] - i\lambda \frac{2e}{Mc^2} \sigma^{\alpha\beta}(x) F_{\alpha\beta}(x) - \frac{Mc}{\hbar} \right\} \Psi = 0. \quad (1)$$

Отметим, размерности входящих в уравнение величин:

$$\left[\frac{Mc}{\hbar} \right] = l^{-1}, \quad \left[\frac{e}{\hbar c} A \right] = l^{-1}, \quad \left[\frac{e}{\hbar c} F \right] = l^{-2}, \quad \left[\frac{eF}{Mc^2} \right] = l^{-1};$$

соответственно параметр λ – безразмерный.

Важным является то обстоятельство, что согласно теории релятивистских волновых уравнений, параметр λ является свободным параметром этой теории частицы со спином 1/2. Это позволяет осуществить плавный переход к случаю электрически нейтральной частицы со спином 1/2, обладающей аномальным магнитным моментом (например, это может быть нейтрон). Для этого устремляем величину e к нулю, а λ к бесконечности, так чтобы параметр $e\lambda$ оставался конечным. В работе нас будет интересовать именно этот предельный случай модели.

Рассмотрим уравнение (1) в однородном магнитном поле с использованием цилиндрических координат и тетрады. С учетом равенства (для большей общности сначала рассматриваем ситуацию при ненулевом электрическом заряде – предельный переход совершим ниже)

$$\sigma^{\alpha\beta}(x) F_{\alpha\beta}(x) = 2\sigma^{\phi r} F_{\phi r} = i\gamma^2 \gamma^1 B = iB\Sigma_3$$

получаем (пусть $\Psi = \psi/\sqrt{r}$):

$$\left[i\gamma^0 \frac{\partial}{\partial t} + i\gamma^1 \frac{\partial}{\partial r} + \gamma^2 \left(\frac{i\partial_\phi}{r} + \frac{eBr}{2} \right) + i\gamma^3 \frac{\partial}{\partial z} + \lambda \frac{2eB}{Mc^2} \Sigma_3 - \frac{Mc}{\hbar} \right] \psi = 0. \quad (2)$$

Подстановка для волновой функции следующая

$$\psi = e^{-i\varepsilon t} e^{im\phi} e^{ikz} \begin{pmatrix} f_1(r) \\ f_2(r) \\ f_3(r) \\ f_4(r) \end{pmatrix},$$

Учитывая вид матриц Дирака в спинорном представлении, получаем уравнения

$$\begin{aligned} -i\left(\frac{d}{dr} + \mu\right)f_4 + (\varepsilon + k)f_3 + (\Gamma - M)f_1 &= 0, & -i\left(\frac{d}{dr} - \mu\right)f_3 + (\varepsilon - k)f_4 - (\Gamma + M)f_2 &= 0, \\ i\left(\frac{d}{dr} + \mu\right)f_2 + (\varepsilon - k)f_1 + (\Gamma - M)f_3 &= 0, & i\left(\frac{d}{dr} - \mu\right)f_1 + (\varepsilon + k)f_2 - (\Gamma + M)f_4 &= 0. \end{aligned} \quad (3)$$

где использованы обозначения

$$\frac{m}{r} - \frac{eBr}{2} \Rightarrow \mu(r), \quad \lambda \frac{2eB}{Mc^2} \Rightarrow \Gamma, \quad \frac{Mc}{\hbar} \Rightarrow M, \quad \frac{\varepsilon}{\hbar c} \Rightarrow \varepsilon. \quad (4)$$

Пробуем наложить линейное ограничение (по аналогии со случаем частицы без аномального магнитного момента): $f_3 = Af_1, f_4 = Af_2$; уравнения (4) принимают вид

$$\begin{aligned} -i\left(\frac{d}{dr} + \mu\right)f_2 + \left[\varepsilon + k + \frac{(\Gamma - M)}{A}\right]f_1 &= 0, & +i\left(\frac{d}{dr} + \mu\right)f_2 + [\varepsilon - k + (\Gamma - M)A]f_1 &= 0, \\ -i\left(\frac{d}{dr} - \mu\right)f_1 + \left[\varepsilon - k - \frac{(\Gamma + M)}{A}\right]f_2 &= 0, & +i\left(\frac{d}{dr} - \mu\right)f_1 + [\varepsilon + k - (\Gamma + M)A]f_2 &= 0. \end{aligned}$$

Здесь уравнения 1 и 3, а также уравнения 2 и 4, будут совпадать, если выполняются соотношения

$$\varepsilon + k + \frac{(\Gamma - M)}{A} = -[\varepsilon - k + (\Gamma - M)A], \quad \varepsilon - k - \frac{(\Gamma + M)}{A} = -[\varepsilon + k - (\Gamma + M)A];$$

их можно переписать так:

$$2\varepsilon = (M - \Gamma)\left(A + \frac{1}{A}\right), \quad 2\varepsilon = (M + \Gamma)\left(A + \frac{1}{A}\right).$$

Очевидно, что эти уравнения не совместны. Напомним, что для частицы без аномального магнитного момента (при $\Gamma = 0$) в аналогичном месте вместо двух разных мы получали одно и то же равенство

$$2\varepsilon = M\left(A + \frac{1}{A}\right) \Rightarrow A = A_{1,2} = \frac{\varepsilon \pm \sqrt{\varepsilon^2 - M^2}}{M}.$$

Таким образом, при учете взаимодействия через аномальный магнитный момент невозможно диагонализировать оператор спиральности. Вследствие этого, возникающая система четырех зацепляющихся уравнений первого порядка (34) является сложной для анализа.

2. Анализ системы уравнений

Обратимся к полученным четырем уравнениям (4), их можно представить в виде двух линейных систем:

$$(\Gamma - M)f_1 + (\varepsilon + k)f_3 = i\left(\frac{d}{dr} + \mu\right)f_4 = iD_+f_4,$$

$$\begin{aligned}
+(\varepsilon - k)f_1 + (\Gamma - M)f_3 &= -i\left(\frac{d}{dr} + \mu\right)f_2 = -iD_+f_2, \\
-(\Gamma + M)f_2 + (\varepsilon - k)f_4 &= i\left(\frac{d}{dr} - \mu\right)f_3 = iD_-f_3, \\
+(\varepsilon + k)f_2 - (\Gamma + M)f_4 &= -i\left(\frac{d}{dr} - \mu\right)f_1 = -iD_-f_1.
\end{aligned}$$

Отсюда следует

$$f_1 = +i \frac{(\varepsilon + k)D_+f_2 + (\Gamma - M)D_+f_4}{(\Gamma - M)^2 - (\varepsilon^2 - k^2)}, \quad f_3 = -i \frac{(\Gamma - M)D_+f_2 + (\varepsilon - k)D_+f_4}{(\Gamma - M)^2 - (\varepsilon^2 - k^2)}, \quad (5)$$

$$f_2 = +i \frac{(\varepsilon - k)D_-f_1 - (\Gamma + M)D_-f_3}{(\Gamma + M)^2 - (\varepsilon^2 - k^2)}, \quad f_4 = -i \frac{-(\Gamma + M)D_-f_1 + (\varepsilon + k)D_-f_3}{(\Gamma + M)^2 - (\varepsilon^2 - k^2)}, \quad (6)$$

С помощью (5) исключим переменные f_1, f_3 в уравнениях выше:

$$\begin{aligned}
-\frac{\Gamma + M}{\Gamma - M}f_2 + \frac{\varepsilon - k}{\Gamma - M}f_4 &= \frac{D_-D_+f_2}{(\Gamma - M)^2 - (\varepsilon^2 - k^2)} + \frac{\varepsilon - k}{\Gamma - M} \frac{D_-D_+f_4}{(\Gamma - M)^2 - (\varepsilon^2 - k^2)}, \\
f_2 - \frac{\Gamma + M}{\varepsilon + k}f_4 &= \frac{D_-D_+f_2}{(\Gamma - M)^2 - (\varepsilon^2 - k^2)} + \frac{\Gamma - M}{\varepsilon + k} \frac{D_-D_+f_4}{(\Gamma - M)^2 - (\varepsilon^2 - k^2)}.
\end{aligned} \quad (7)$$

Вычтем из первого уравнения второе, отсюда следует

$$f_2 = \frac{1}{2\Gamma(\varepsilon + k)} \left(\Gamma^2 - M^2 - k^2 + \varepsilon^2 + \frac{d^2}{dr^2} + \mu' - \mu^2 \right) f_4. \quad (8)$$

Полученное выражение для f_2 подставим в первое уравнение (7):

$$\begin{aligned}
-\frac{d^4f_4}{dr^4} + \left[\frac{e^2B^2}{2}r^2 - eB(2m-1) - 2(\Gamma^2 - M^2 - k^2 + \varepsilon^2) + 2\frac{m(m+1)}{r^2} \right] \frac{d^2f_4}{dr^2} + \\
+ \left[e^2B^2r - 4\frac{m(m+1)}{r^3} \right] \frac{df_4}{dr} + \\
+ \left[-\frac{e^4B^4}{16}r^4 + \frac{e^2B^2}{4}(eB(2m-1) + 2(\Gamma^2 - M^2 - k^2 + \varepsilon^2))r^2 - \right. \\
- eB(2m-1)(\Gamma^2 - M^2 - k^2 + \varepsilon^2) - (\Gamma^2 + M^2 + k^2 - \varepsilon^2)^2 + \\
+ 4\Gamma^2M^2 - \frac{e^2B^2}{4}(6m^2 - 2m - 1) + \\
+ \frac{m(m+1)(eB(2m-1) + 2(\Gamma^2 - M^2 - k^2 + \varepsilon^2))}{r^2} - \\
\left. - \frac{m(m-2)(m+3)(m+1)}{r^4} \right] f_4 = 0. \quad (9)
\end{aligned}$$

Аналогично можно получить уравнение 4-го порядка для функции f_2 . При этом устанавливаем, что уравнения для f_2 и f_4 одинаковы. Поэтому достаточно рассмотреть одно из них.

3. Метод факторизации

Для исследования уравнения 4-го порядка будем использовать метод факторизации:

$$\hat{F}_4(r)f(r) = \hat{f}_2(r)\hat{g}_2(r)f(r) = 0,$$

$$\hat{f}_2(r) \equiv \frac{d^2}{dr^2} + P_0 r^2 + P_1 + \frac{P_2}{r^2}, \quad \hat{g}_2(r) \equiv \frac{d^2}{dr^2} + Q_0 r^2 + Q_1 + \frac{Q_2}{r^2}.$$

Вычислив оператор

$$\hat{F}_4 = \left[\frac{d^2}{dr^2} + P_0 r^2 + P_1 + \frac{P_2}{r^2} \right] \left[\frac{d^2}{dr^2} + Q_0 r^2 + Q_1 + \frac{Q_2}{r^2} \right]$$

и сопоставив с оператором из (9), найдем два набора числовых коэффициентов:

$$\begin{aligned} 1) \quad & P_0 = -\frac{1}{4} B^2 e^2, \quad P_2 = -m(m+1), \\ & P_1 = eB \left(m - \frac{1}{2} \right) + \Gamma^2 - M^2 - k^2 + \varepsilon^2 + 2\Gamma \sqrt{\varepsilon^2 - k^2}, \\ & Q_0 = -\frac{1}{4} B^2 e^2, \quad Q_2 = -m(m+1), \\ & Q_1 = eB \left(m - \frac{1}{2} \right) + \Gamma^2 - M^2 - k^2 + \varepsilon^2 - 2\Gamma \sqrt{\varepsilon^2 - k^2}; \end{aligned} \quad (10)$$

и

$$\begin{aligned} 2) \quad & P_0 = -\frac{1}{4} B^2 e^2, \quad P_2 = -m(m+1), \\ & P_1 = eB \left(m - \frac{1}{2} \right) + \Gamma^2 - M^2 - k^2 + \varepsilon^2 - 2\Gamma \sqrt{\varepsilon^2 - k^2}, \\ & Q_0 = -\frac{1}{4} B^2 e^2, \quad Q_2 = -m(m+1), \\ & Q_1 = eB \left(m - \frac{1}{2} \right) + \Gamma^2 - M^2 - k^2 + \varepsilon^2 + 2\Gamma \sqrt{\varepsilon^2 - k^2}. \end{aligned} \quad (11)$$

Таким образом, имеем два дифференциальных уравнения второго порядка:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{B^2 e^2 r^2}{4} + eB \left(m - \frac{1}{2} \right) + \Gamma^2 - M^2 - k^2 + \varepsilon^2 + 2\Gamma \sqrt{\varepsilon^2 - k^2} - \frac{m(m+1)}{r^2} \right) f = 0, \\ & \left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{B^2 e^2 r^2}{4} + eB \left(m - \frac{1}{2} \right) + \Gamma^2 - M^2 - k^2 + \varepsilon^2 - 2\Gamma \sqrt{\varepsilon^2 - k^2} - \frac{m(m+1)}{r^2} \right) g = 0. \end{aligned}$$

Эти уравнения были решены в работе [5]: были построены отвечающие связанным состояниям волновые функции и найдены обобщенные формулы квантования для уровней энергии Ландау.

В этом месте перейдем к предельному случаю нулевого заряда и ненулевого аномального магнитного момента – в результате в уравнениях исчезает по два члена:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{d^2}{dr^2} + (\sqrt{\varepsilon^2 - k^2} + \Gamma)^2 - M^2 - \frac{m(m+1)}{r^2} \right) f = 0, \\ & \left(\frac{d^2}{dr^2} + (\sqrt{\varepsilon^2 - k^2} - \Gamma)^2 - M^2 - \frac{m(m+1)}{r^2} \right) g = 0. \end{aligned} \quad (12)$$

Общие решения уравнений (12) имеют вид

$$\begin{aligned} f(r) &= \sqrt{r} (J_{m+1/2}(x) + Y_{m+1/2}(x)), \quad x = \sqrt{(\sqrt{\varepsilon^2 - k^2} + \Gamma)^2 - M^2} r; \\ g(r) &= \sqrt{r} (J_{m+1/2}(y) + Y_{m+1/2}(y)), \quad y = \sqrt{(\sqrt{\varepsilon^2 - k^2} - \Gamma)^2 - M^2} r. \end{aligned} \quad (13)$$

Из вида этих уравнений можно заключить, что аномальный магнитный момент проявляет себя во внешнем магнитном поле вполне определенным образом:

практически все сводится к решениям с цилиндрической симметрией для обычной свободной частицы со спином $1/2$, но с единственной заменой:

$$\varepsilon^2 - M^2 \Rightarrow \left(\sqrt{\varepsilon^2 - k^2} \pm \Gamma \right)^2 - M^2; \quad (14)$$

отмечаем, что два разных подкласса решений различаются в знаке при сдвиге параметра $\sqrt{\varepsilon^2 - k^2}$.

Будем рассматривать функцию $f_2(r) = f(r)$ как основную (переход к $f_2(r) = g(r)$ осуществим в конце формальной заменой $\Gamma \Rightarrow -\Gamma$). Выведенные выше соотношения позволяют вычислить по заданной $f_2(r) = f(r)$ три остальные функции (см. (5), (6))

$$\begin{aligned} f_4 &= \frac{1}{2\Gamma(\varepsilon - k)} \left(\Gamma^2 - M^2 - k^2 + \varepsilon^2 + \frac{d^2}{dr^2} - \frac{m}{r^2} - \frac{m^2}{r^2} \right) f_2, \\ f_1 &= \frac{i}{(\Gamma - M)^2 - (\varepsilon^2 - k^2)} \left(\frac{d}{dr} + \frac{m}{r} \right) [(\varepsilon + k)f_2 + (\Gamma - M)f_4], \\ f_3 &= \frac{-i}{(\Gamma - M)^2 - (\varepsilon^2 - k^2)} \left(\frac{d}{dr} + \frac{m}{r} \right) [(\Gamma - M)f_2 + (\varepsilon - k)f_4], \end{aligned}$$

в результате получаем выражения:

$$\begin{aligned} f_4 &= \sqrt{\frac{\varepsilon + k}{\varepsilon - k}} \sqrt{r} [J_{m+1/2}(x) + Y_{m+1/2}(x)] = \sqrt{\frac{\varepsilon + k}{\varepsilon - k}} f(r), \\ f_1 &= -i \sqrt{\frac{\varepsilon + k}{\varepsilon - k}} \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon^2 - k^2} + \Gamma + M}{\sqrt{\varepsilon^2 - k^2} + \Gamma - M}} \sqrt{r} [J_{m-1/2}(x) + Y_{m-1/2}(x)], \\ f_3 &= -i \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon^2 - k^2} + \Gamma + M}{\sqrt{\varepsilon^2 - k^2} + \Gamma - M}} \sqrt{r} [J_{m-1/2}(x) + Y_{m-1/2}(x)]. \end{aligned} \quad (15)$$

Проводя в (17) формальную замену $\Gamma \Rightarrow -\Gamma$, получим сопутствующие функции для решения $f_2 = g(r)$.

Литература

1. Редьков, В.М. Поля частиц в римановом пространстве и группа Лоренца / В.М. Редьков. – Минск: Белорусская наука, 2009. – 496 с.
2. Кисель, В.В. Теория Петраша для частицы со спином $1/2$ в искривленном пространстве-времени / В.В. Кисель, Н.Г. Токаревская, В.М. Редьков. – Минск, 2002. – 25 с. – (Препринт / Акад. наук Беларуси, Ин-т физики; № 737).
3. Теория Петраша для частицы со спином $1/2$ в искривленном пространстве-времени / А.А. Богуш, В.В. Кисель, Н.Г. Токаревская, В.М. Редьков // Весці НАНБ. Сер. фіз.-мат. навук. – 2002. – № 1. – С. 63–68.
4. Petras, M. A note to Bhabha's equation for a particle with maximum spin $3/2$ / M. Petras // Czech. J. Phys. – 1955. – Vol. 5, № 3. – P. 418–419.
5. Квантовая механика электрона в магнитном поле, учет аномального магнитного момента / Е.М. Овсюк, О.В. Веко, Я.А. Войнова, В.В. Кисель, В.М. Редьков // Доклады НАН Беларуси. – 2016. – Т. 60.

Quantum mechanics of a non-charged spin 1/2 particle with anomalous magnetic moment in presence of the uniform magnetic field

Y. A. Voynova^a, E. M. Ovsiyuk^b, A. V. Ivashkevich^b

^a *Secondary school, Kochischany, Yelsk region, 247835 Belarus*

^b *Mozyr State Pedagogical University named after I. P. Shamyakin, 247760 Mozyr, Belarus*

E-mail: e.ovsiyuk@mail.ru

The spin 1/2 equation for a particle with vanishing electric charge but with anomalous magnetic moment is studied in presence of the external uniform magnetic field. After separation of the variables, the problem is reduced to of a 4-order ordinary differential equations, which is solved exactly with the use of the factorization method. Solutions are constructed in terms of Bessel functions. Anomalous magnetic moment manifest itself in external magnetic field quite definitely: usual solutions with cylindric symmetry are modified by one formal change of the quantity $\varepsilon^2 - M^2 - k^2$ to $(\sqrt{\varepsilon^2 - k^2} \pm \Gamma)^2 - M^2$. Two classes of states differ in the sign at the parameter Γ .

Keywords: non-charged spin 1/2 particle, anomalous magnetic moment, magnetic field, solutions with cylindrical symmetry.

Об отражении фермионов эффективной средой, моделируемой геометрией пространства Лобачевского

Е.М. Овсиюк^a, О.В. Веко^b, Я.А. Войнова^c

^a Мозырский государственный педагогический университет им. И. П. Шамякина,

247760 Мозырь, Беларусь

^b Гимназия, 247710 Калинковичи, Беларусь

^c Кочицанская средняя школа Ельского района, 247835 Беларусь

E-mail: e.ovsiyuk@mail.ru

Ранее было показано, что геометрия пространства Лобачевского может рассматриваться в электродинамическом контексте как основа для моделирования эффективной среды, действующей как распределенное в пространстве и ориентированное перпендикулярно оси z идеальное зеркало. Поле отражается от (геометрического) эффективного потенциального барьера, не проникая за него. Глубина проникновения в такую «среду» определяется характеристиками квантовых состояний поля и радиусом кривизны пространства Лобачевского. В настоящей работе влияние эффективной среды, создаваемой геометрией пространства Лобачевского, исследовано для дираковского поля. Показано наличие эффекта отражения для этого типа частиц (массивных или безмассовых). Этот эффект отражения отсутствует для вейлевских фермионов, но имеется для вещественных майорановских фермионов.

Ключевые слова: пространство Лобачевского, идеальное зеркало, эффективная среда, частица со спином 1/2.

Введение

Неевклидова геометрия пространства Лобачевского может рассматриваться как основа для моделирования материальной среды в электродинамическом контексте [1]. В частности, геометрия Лобачевского при использовании квазидекартовых координат описывает вполне определенную материальную среду, неоднородна вдоль оси z . Таким образом, геометрия Лобачевского действует эффективно как распределенное в пространстве, ориентированное перпендикулярно оси z идеальное зеркало. Глубина проникновения z_0 поля внутрь «среды – зеркала» определяется параметрами решений и радиусом кривизны пространства [2, 3]. Этот анализ был обобщен [4] на случай нерелятивистской шредингеровской частицы в пространстве Лобачевского; закономерности отражения частицы в поле (геометрической) среды похожи на те, которые имеют место для электромагнитного поля. Неполное исследование такой задачи было сделано в [5–7] для релятивистского уравнения Дирака: формальные решения уравнения в пространстве Лобачевского были построены в терминах вырожденных гипергеометрических функций, хотя явно описать эффект отражения дираковских частиц такой средой в [5–7] не удавалось. В настоящей работе показано наличие эффекта отражения для дираковских частиц.

1. Разделение переменных

Рассмотрим частицу со спином 1/2 на фоне пространства Лобачевского на основе квазидекартовых координат $(t, x, y, z$ – безразмерные):

$$dS^2 = dt^2 - e^{-2z}(dx^2 + dy^2) - dz^2, \quad \sqrt{-g} = e^{-2z}, \quad z \in (-\infty, +\infty). \quad (1)$$

Уравнение Дирака выглядит так:

$$\left[i\gamma^0 \frac{\partial}{\partial t} + i\gamma^1 e^z \frac{\partial}{\partial x} + i\gamma^2 e^z \frac{\partial}{\partial y} + i\gamma^3 \left(\frac{\partial}{\partial z} - 1 \right) - m \right] \Psi = 0; \quad (2)$$

решения ищем в виде

$$\Psi^{\varepsilon, k_1, k_2} = e^{-i\varepsilon t} e^{ik_1 x} e^{ik_2 y} \begin{pmatrix} f_1(z) \\ f_2(z) \\ f_3(z) \\ f_4(z) \end{pmatrix}.$$

Используя матрицы Дирака в спинорном базисе, находим уравнения для $f_i(z)$, $i=1,2,3,4$ (упростим обозначения: $k_1=a$, $k_2=b$; также удобно ввести экспоненциальный множитель согласно $f_i = e^z F_i$):

$$\begin{aligned} -i\varepsilon F_3 - iae^z F_4 - be^z F_4 - \frac{d}{dz} F_3 + im F_1 &= 0, & -i\varepsilon F_4 - iae^z F_3 + be^z F_3 + \frac{d}{dz} F_4 + im F_2 &= 0, \\ -i\varepsilon F_1 + iae^z F_2 + be^z F_2 + \frac{d}{dz} F_1 + im F_3 &= 0, & -i\varepsilon F_2 + iae^z F_1 - be^z F_1 - \frac{d}{dz} F_2 + im F_4 &= 0. \end{aligned}$$

Учтем коммутирующий с оператором уравнения (2) обобщенный оператор спиральности:

$$\Sigma = \frac{1}{2} \left(e^z \gamma^2 \gamma^3 \frac{\partial}{\partial x} + e^z \gamma^3 \gamma^1 \frac{\partial}{\partial y} + \gamma^1 \gamma^2 \frac{\partial}{\partial z} \right). \quad (3)$$

Из уравнения $\Sigma \Psi = p \Psi$ получим

$$\begin{aligned} ae^z F_2 - ibe^z F_2 - i \frac{d}{dz} F_1 &= p F_1, & ae^z F_1 + ibe^z F_1 + i \frac{d}{dz} F_2 &= p F_2, \\ ae^z F_4 - ibe^z F_4 - i \frac{d}{dz} F_3 &= p F_3, & ae^z F_3 + ibe^z F_3 + i \frac{d}{dz} F_4 &= p F_4. \end{aligned} \quad (4)$$

Два набора дифференциальных уравнений нужно рассматривать совместно, отсюда следует алгебраическая система относительно F_i :

$$\begin{aligned} -i\varepsilon F_3 - ip F_3 + im F_1 &= 0, & -i\varepsilon F_4 - ip F_4 + im F_2 &= 0, \\ -i\varepsilon F_1 + ip F_1 + im F_3 &= 0, & -i\varepsilon F_2 + ip F_2 + im F_4 &= 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Из условия равенства нулю определителя системы находим два значения для p и соответствующие ограничения на функции F_i :

$$p = \pm \sqrt{\varepsilon^2 - m^2}, \quad F_3 = \frac{\varepsilon - p}{m} F_1, \quad F_4 = \frac{\varepsilon - p}{m} F_2. \quad (6)$$

Учитывая (6), вместо четырех уравнений получаем только два:

$$\left(\frac{d}{dz} - ip \right) F_1 + ie^z (a - ib) F_2 = 0, \quad \left(\frac{d}{dz} + ip \right) F_2 - ie^z (a + ib) F_1 = 0; \quad (7)$$

им отвечают волновые функции со следующей структурой:

$$\Psi^{\varepsilon, a, b, \lambda} = e^{-i\varepsilon t} e^{iax} e^{iby} e^z \begin{pmatrix} F_1(z) \\ F_2(z) \\ \lambda F_1(z) \\ \lambda F_2(z) \end{pmatrix}, \quad \lambda = \frac{\varepsilon - p}{m}, \quad p = \pm \sqrt{\varepsilon^2 - m^2}.$$

2. Построение и анализ решений

Возвратимся к уравнениям (7); перейдем в них к переменной $Z = e^z$, $Z \in (0, +\infty)$:

$$\left(\frac{d}{dZ} - \frac{ip}{Z} \right) F_1 + i(a - ib) F_2 = 0, \quad \left(\frac{d}{dZ} + \frac{ip}{Z} \right) F_2 - i(a + ib) F_1 = 0. \quad (8)$$

Отсюда следуют уравнения второго порядка

$$\left(\frac{d^2}{dZ^2} + \frac{p^2 + ip}{Z^2} - a^2 - b^2 \right) F_1 = 0, \quad \left(\frac{d^2}{dZ^2} + \frac{p^2 - ip}{Z^2} - a^2 - b^2 \right) F_2 = 0. \quad (9)$$

Обращаем внимание, что имеет место симметрия относительно операции комплексного сопряжения: решениями системы (8) являются одновременно две пары функций:

$$\begin{pmatrix} F_1 \\ F_2 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} F_2^* \\ F_1^* \end{pmatrix}.$$

Уравнения (9) – это уравнения с одной регулярной особенностью в $Z=0$ и нерегулярной особенностью ранга 2 в точке $Z=\infty$ (при $a^2 + b^2 \neq 0$); т. е. имеем дело с вырожденным гипергеометрическим уравнением. Можно заметить, что формально уравнения (9) связаны операцией комплексного сопряжения, поэтому достаточно исследовать только одно из них.

Для функции $F_1(Z)$ используем подстановку $F_1(Z) = Z^A e^{BZ} \bar{F}_1(Z)$; $A = +ip$, $B = -\sqrt{a^2 + b^2}$. В переменной $y = +2\sqrt{a^2 + b^2} e^z$, получим уравнение

$$y \frac{d^2}{dy^2} \bar{F}_1 + (2A - y) \frac{d}{dy} \bar{F}_1 - A \bar{F}_1 = 0,$$

совпадающее с вырожденным уравнением гипергеометрического типа $\Phi'' + (\gamma - y)\Phi' - \alpha\Phi = 0$. В качестве двух линейно независимых решений можно выбрать следующие [8]:

$$\begin{aligned} \bar{F}_1^{(1)}(y) &= \Phi(\alpha, \gamma; y) = \Phi(ip, 2ip; y), \quad \alpha = A = ip, \quad \gamma = 2A = 2ip \\ \bar{F}_1^{(2)}(y) &= y^{1-\gamma} \Phi(\alpha - \gamma + 1, 2 - \gamma; y) = y^{1-2ip} \Phi(1 - ip, 2 - 2ip; y), \end{aligned} \quad (10)$$

что приводит к двум выражениям для полной функции $F_1(Z) = Z^A e^{BZ} \bar{F}_1$:

$$F_1^{(1)} = y^{ip} e^{-y/2} \Phi(ip, 2ip; y), \quad F_1^{(2)} = y^{1-ip} e^{-y/2} \Phi(1 - ip, 2 - 2ip; y). \quad (11)$$

Воспользовавшись отмеченной выше симметрией, можно получить линейно независимые решения уравнения и для функции F_2 :

$$F_2^{(1)} = y^{1+ip} e^{-y/2} \Phi(1 + ip, 2 + 2ip; y), \quad F_2^{(2)} = y^{-ip} e^{-y/2} \Phi(-ip, -2ip; y). \quad (12)$$

Специально отметим, что вопрос о характере связывания отдельных решений из

$$\{F_1^{(1)}, F_1^{(2)}; F_2^{(1)}, F_2^{(2)}\}$$

в пары (с учетом уравнений первого порядка (8)) и о вычислении соответствующих относительных коэффициентов требует специального рассмотрения. Сформулируем ответы, для краткости опустив доказательство (ниже потребуются две возможности, различающиеся знаком при A : $+A, -A$):

$$\begin{aligned} I^+. \quad & F_1^{+(1)} = e^{-y/2} y^A \Phi(A, 2A, y) = f, \\ & F_2^{+(1)} = L e^{-y/2} y^{1+A} \Phi(1 + A, 2 + 2A, y) = g, \\ II^+. \quad & F_1^{+(2)} = L^* e^{-y/2} y^{1-A} \Phi(1 - A, 2 - 2A, y) = g^*, \\ & F_2^{+(2)} = e^{-y/2} y^{-A} \Phi(-A, -2A, y) = f^*; \end{aligned} \quad (13)$$

$A \Rightarrow -A$

$$\begin{aligned} I^-. \quad & F_1^{-(1)} = e^{-y/2} y^{-A} \Phi(-A, -2A, y) = f^*, \\ & F_2^{-(1)} = L^* e^{-y/2} y^{1-A} \Phi(1 - A, 2 - 2A, y) = g^*, \\ II^-. \quad & F_1^{-(2)} = L e^{-y/2} y^{1+A} \Phi(1 + A, 2 + 2A, y) = g, \\ & F_2^{-(2)} = e^{-y/2} y^A \Phi(A, 2A, y) = f, \end{aligned} \quad (14)$$

где

$$L = \frac{i}{2} \frac{1}{2A+1} \frac{a+ib}{\sqrt{a^2+b^2}}.$$

Найдем асимптотическое поведение функций $f(z), g(z)$ в области $z \rightarrow -\infty (y \rightarrow 0)$:

$$f \sim y^A = \left(2\sqrt{a^2+b^2}\right)^{ip} e^{ipz}, \quad \sim Ly^{1+A} = L\left(2\sqrt{a^2+b^2}\right)^{1+ip} e^{(1+ip)z} \rightarrow 0. \quad (15)$$

С использованием асимптотической формулы

$$\Phi(\alpha, \gamma, x) = \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\alpha)} e^x (y)^{\alpha-\gamma}, \quad \text{Re } x \rightarrow +\infty$$

находим поведение решений в области $z \rightarrow +\infty (y \rightarrow +\infty)$:

$$f \sim e^{-y/2} y^{ip} \frac{\Gamma(2ip)}{\Gamma(ip)} e^y y^{-ip} \rightarrow \infty, \quad g \sim Le^{-y/2} y^{1-ip} \frac{\Gamma(2ip+2)}{\Gamma(ip+1)} e^y y^{1-ip} \rightarrow \infty.$$

Последние два соотношения указывают на то, что решения на основе f, g не имеют нужного поведения в $z \rightarrow +\infty$, чтобы их можно было связать с ситуацией отражения частицы.

Будем рассматривать функцию F_1 как основную; построим нужные решения для этой функции, а потом достроим до этих решений сопутствующие им функции F_2 .

Выше использована вполне определенная пара линейно независимых решений вырожденного гипергеометрического уравнения (с двумя возможностями для A : $+A, -A$)

$$\begin{aligned} Y^{+(1)} &= \Phi(A, 2A, y), \quad Y^{+(2)} = y^{1-2A} \Phi(1-A, 2-2A, y); \\ Y^{-(1)} &= \Phi(-A, -2A, y), \quad Y^{-(2)} = y^{1+2A} \Phi(1+A, 2+2A, y). \end{aligned} \quad (16)$$

Для построения решений с нужным асимптотическим поведением потребуется еще одна пара линейно независимых решений [8] (также с двумя возможностями для A : $+A, -A$):

$$\begin{aligned} Y^{+(5)} &= \Psi(A, 2A, y), \quad Y^{+(7)} = e^y \Psi(A, 2A, -y); \\ Y^{-(5)} &= \Psi(-A, -2A, y), \quad Y^{-(7)} = e^y \Psi(-A, -2A, -y). \end{aligned} \quad (17)$$

Пары решений (16), (17) связаны линейными соотношениями Куммера [8]:

$$\begin{aligned} Y^{+(5)} &= \frac{\Gamma(1-2A)}{\Gamma(1-A)} Y^{+(1)} + \frac{\Gamma(2A-1)}{\Gamma(A)} Y^{+(2)}, \quad Y^{+(7)} = \frac{\Gamma(1-2A)}{\Gamma(1-A)} Y^{+(1)} - \frac{\Gamma(2A-1)}{\Gamma(A)} Y^{+(2)}, \\ Y^{-(5)} &= \frac{\Gamma(1+2A)}{\Gamma(1+A)} Y^{-(1)} + \frac{\Gamma(-2A-1)}{\Gamma(-A)} Y^{-(2)}, \quad Y^{-(7)} = \frac{\Gamma(1+2A)}{\Gamma(1+A)} Y^{-(1)} - \frac{\Gamma(-2A-1)}{\Gamma(-A)} Y^{-(2)}, \end{aligned}$$

которые после умножения на $y^A e^{-y/2}$ (и соответственно на $y^{-A} e^{-y/2}$) принимают вид

$$\begin{aligned} F_1^{+(5)} &= \frac{\Gamma(1-2A)}{\Gamma(1-A)} f + \frac{\Gamma(2A-1)}{\Gamma(A)} \frac{1}{L^*} g^*, \quad F_1^{+(7)} = \frac{\Gamma(1-2A)}{\Gamma(1-A)} f - \frac{\Gamma(2A-1)}{\Gamma(A)} \frac{1}{L^*} g^*; \\ F_1^{-(5)} &= \frac{\Gamma(1+2A)}{\Gamma(1+A)} f^* + \frac{\Gamma(-2A-1)}{\Gamma(-A)} \frac{1}{L} g, \quad F_1^{-(7)} = \frac{\Gamma(1+2A)}{\Gamma(1+A)} f^* - \frac{\Gamma(-2A-1)}{\Gamma(-A)} \frac{1}{L} g. \end{aligned}$$

Эти формулы осуществляют линейные разложения новых двух решений для функции F_1 (типов (5) и (7)) по старым двум решениям (типов (1) и (2)):

$$F_1^{+(5)}, F_1^{+(7)} \rightarrow F_1^{+(1)}, \quad F_1^{+(2)} = f, g^*; \quad F_1^{-(5)}, F_1^{-(7)} \rightarrow F_1^{-(1)}, \quad F_1^{-(2)} = f^*, g.$$

Функции $F_1^{\pm(5)}$ и $F_1^{\pm(7)}$ при отрицательных $z \rightarrow -\infty$ ведут себя так:

$$F_1^{+(5)} = \frac{\Gamma(1-2A)}{\Gamma(1-A)} \left(2\sqrt{a^2+b^2}\right)^{+ip} e^{+ipz}, \quad F_1^{+(7)} = \frac{\Gamma(1-2A)}{\Gamma(1-A)} \left(2\sqrt{a^2+b^2}\right)^{+ip} e^{+ipz}. \quad (18)$$

В силу очевидной симметрии соответствующие решения в случае противоположной

поляризации получаются формальной заменой: $p \Rightarrow -p$, $a = ip \Rightarrow -a$, и для этого типа волн имеем следующие асимптотики при ($z \rightarrow -\infty$):

$$F_1^{-(5)} = \frac{\Gamma(1+2A)}{\Gamma(1+A)} \left(2\sqrt{a^2+b^2}\right)^{-ip} e^{-ipz}, \quad F_1^{-(7)} = \frac{\Gamma(1+2A)}{\Gamma(1+A)} \left(2\sqrt{a^2+b^2}\right)^{-ip} e^{-ipz}. \quad (19)$$

Найдем поведение решений $F_1^{\pm(5)}z$ в области больших $z \rightarrow +\infty$. Применяя известное [8] асимптотическое соотношение $Y_5 = \Psi(A, 2A, y) \sim y^{-A}$, получим ($y \rightarrow +\infty$ ($z \rightarrow +\infty$))

$$F_1^{+(5)} = e^{-y/2} \sim \exp\left(-\sqrt{a^2+b^2}e^z\right) \rightarrow 0, \quad F_1^{-(5)} = e^{-y/2} \sim \exp\left(-\sqrt{a^2+b^2}e^z\right) \rightarrow 0. \quad (20)$$

Аналогично, применяя соотношение $Y_7 = e^y \Psi(A, 2A, -y) \sim e^y y^{-A}$, получим ($y \rightarrow +\infty$ ($z \rightarrow +\infty$))

$$F_1^{+(7)} \sim e^{+y/2} \sim \exp\left(+\sqrt{a^2+b^2}e^z\right) \rightarrow \infty, \quad F_1^{-(7)} \sim e^{+y/2} \sim \exp\left(+\sqrt{a^2+b^2}e^z\right) \rightarrow \infty. \quad (21)$$

Наибольший интерес представляют решения типа $\pm(5)$, поскольку они обращаются в ноль при $z \rightarrow +\infty$ и имеют асимптотики плоских волн при $z \rightarrow -\infty$. Введем новые решения с помощью линейных комбинаций из $F_1^{+(5)}$ и $F_1^{-(5)}$:

$$\begin{aligned} H_1 &= \left(2\sqrt{a^2+b^2}\right)^{-ip} F_1^{+(5)} + \left(2\sqrt{a^2+b^2}\right)^{+ip} F_1^{-(5)}, \quad H^* = H; \\ G_1 &= \left(2\sqrt{a^2+b^2}\right)^{-ip} F_1^{+(5)} - \left(2\sqrt{a^2+b^2}\right)^{+ip} F_1^{-(5)}, \quad G^* = -G. \end{aligned} \quad (22)$$

Поведение этих решений при $z \rightarrow \pm\infty$ следующее:

$$\begin{aligned} H_1(z \rightarrow -\infty) &\sim \frac{\Gamma(1-2A)}{\Gamma(1-A)} e^{+ipz} + \frac{\Gamma(1+2A)}{\Gamma(1+A)} e^{-ipz}, \quad H_1(z \rightarrow +\infty) \sim 0; \\ G_1(z \rightarrow -\infty) &\sim \frac{\Gamma(1-2A)}{\Gamma(1-A)} e^{+ipz} - \frac{\Gamma(1+2A)}{\Gamma(1+A)} e^{-ipz}, \quad G_1(z \rightarrow +\infty) \sim 0. \end{aligned} \quad (23)$$

Для этих решений можно определить коэффициент отражения как квадрат модуля отношения амплитуд в суперпозиции плоских волн

$$\psi \sim M_- e^{-ipz} \pm M_+ e^{+ipz}, \quad R = \left|\frac{M_-}{M_+}\right|^2 = \left|\frac{\Gamma(1+2A)}{\Gamma(1-2A)} \frac{\Gamma(1-A)}{\Gamma(1+A)}\right|^2 = 1; \quad (24)$$

учли равенства $A = +ip$, $A^* = -a$. Если ввести обозначение

$$\frac{\Gamma(1-2A)}{\Gamma(1-A)} = \rho + i\sigma, \quad \frac{\Gamma(1+2A)}{\Gamma(1+A)} = \rho - i\sigma,$$

то асимптотики стоячих волн можно представить так:

$$H_1(z \rightarrow -\infty) = 2(\rho \cos pz - \sigma \sin pz), \quad G_1(z \rightarrow -\infty) = 2i(\sigma \cos pz + \rho \sin pz). \quad (25)$$

Одно решение – вещественное, другое – чисто мнимое (с одинаковыми амплитудами, но разными фазами).

Выделив решения, отвечающие отражению частиц, можно восстановить сопутствующих им функции; эта задача решена – не будем на ней останавливаться. Эти решения описывают ситуации, когда волны падают слева, отражаются с вероятностью 1 от эффективного «барьера», возникающего из-за неевклидовости геометрии пространства; далеко справа за «барьером» решение спадает до нуля. Таким образом, показано наличие эффекта отражения для дираковских частиц (массивных или безмассовых). Можно показать, что этот эффект отражения отсутствует для вейлевских фермионов, но имеется для вещественных майорановских фермионов.

Литература

1. Maxwell equations in Riemannian space-time, geometry effect on material equations in media / V.M. Red'kov, N.G. Tokarevskaya, E.M. Ovsiyuk, George J. Spix // *Nonlinear Phenomena in Complex Systems*. – 2009. – Vol. 12, № 3. – P. 232–250.
2. Овсиюк, Е.М. О решениях уравнений Максвелла в квазидекартовых координатах в пространстве Лобачевского / Е.М.Овсиюк, В.М.Редьков // *Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук*. – 2009. – № 4. – С. 99–105.
3. Новые задачи квантовой механики и уравнение Гойна / Е.М. Овсиюк, О.В. Веко, В.В. Кисель, В.М. Редьков // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Сер. физико-математические науки*. – 2012. – № 1 (141). – С. 137–145.
4. Овсиюк, Е.М. О моделировании потенциального барьера в теории Шредингера геометрией пространства Лобачевского / Е.М. Овсиюк, О.В. Веко // *Веснік Брэсцкага уншверітэта. Серыя 4. Фізіка, матэматыка*. – 2011. – № 2. – С. 30–36.
5. Овсиюк, Е.М. Решения типа плоских волн для частицы со спином 1/2 в пространстве Лобачевского / Е.М. Овсиюк, О.В. Веко // *Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук*. – 2012. – № 4. – С. 80–83.
6. Ovsiyuk, E.M. On simulating a medium with special reflecting properties by Lobachevsky geometry / E. M. Ovsiyuk, O.V. Veko, V. M. Red'kov // *Nonlinear Phenomena in Complex Systems*. – 2013. – Vol. 16, № 4. – P. 331–344.
7. Овсиюк, Е.М. О моделировании среды со свойствами идеального зеркала по отношению к свету и частицам со спином 1/2 / Е.М. Овсиюк, О.В. Веко, В.М. Редьков // *Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук*. – 2015. – № 1. – С. 76–85.
8. Бейтмен, Г. Высшие трансцендентные функции. Т. 1. Гипергеометрическая функция, функции Лежандра / Бейтмен Г., Эрдеи А. – М.: Наука. 1973.

About reflection of fermions by the effective medium simulated by geometry of the Lobachevsky space

E.M. Ovsiyuk^a, O.V. Veko^b, Y.A. Voynova^c

^a *Mozyr State Pedagogical University named after I. P. Shamyakin, 247760 Mozyr, Belarus*

^b *Gymnasium, 247710 Kalinkovich, Belarus*

^c *Secondary school, Kochischany, Yelsk region, 247835 Belarus*

E-mail: e.ovsiyuk@mail.ru

Previously, it has been shown that the geometry of the Lobachevsky space can be viewed in electrodynamic context as a basis for modeling the effective medium acting as a perfect mirror distributed in space and oriented perpendicularly to the axis z . Electromagnetic waves are reflected from the (geometric) effective potential barrier. The penetration depth in this «medium» is defined by the characteristics of the quantum states of the field and by the curvature radius of the Lobachevsky space. In this paper, the influence of the effective medium created by the Lobachevsky geometry is investigated for the Dirac field. The presence of the reflection effect is shown for this type of particles (massive or massless). That reflection effect does not exist for Weyl fermions and exists for real Majorana fermions.

Keywords: Lobachevsky space, perfect mirror, effective medium, spin 1/2 particle

К исследованию асимптотик решений для спинорной частицы в поле Шварцшильда

Ю.А. Русак ^a, О.В. Веко ^b, Е.М. Овсюк ^c

^a Брестский государственный университет имени А.А. Пушкина

Бульвар Космонавтов, 21, 224016, г. Брест. E-mail: wevelyura@gmail.com

^b Гимназия, г. Калинковичи. ул. Батова, 18. E-mail: vekoolga@mail.ru

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

For massless Dirac particle, the general mathematical study of the particle tunneling process through effective potential barrier generated by Schwarzschild black hole background is done. Results significantly differ for two situations: one when the particle falls on the barrier from within and another when the particle falls from outside. The study is based on the use of Frobenius solutions of related 2-nd order differential equations with nonregular singularities of the rank 2.

Keywords: Dirac particle, Schwarzschild black hole, singularities, Frobenius solutions, tunneling process.

1 Разделение переменных

Используем статические координаты Шварцшильда:

$$dS^2 = \Phi dt^2 - r^2 d\theta^2 - r^2 \sin^2 \theta d\phi^2 - \frac{1}{\Phi} dr^2, \quad \Phi = 1 - \frac{1}{r}. \quad (1)$$

Уравнение Дирака [1,2] приводится к виду (пусть $\Psi(x) = r^{-1} \Phi^{-1/4}(r) \psi(x)$)

$$\left[\frac{\gamma^0}{\sqrt{\Phi}} \partial_t + i\sqrt{\Phi} \gamma^3 \partial_r + \frac{1}{r} \left(i\gamma^1 \partial_\theta + \gamma^2 \frac{i\partial_\phi + i\sigma^{12} \cos \theta}{\sin \theta} \right) - M \right] \psi(x) = 0. \quad (2)$$

Решения строятся как собственные функции энергии, квадрата, третьей проекции полного момента и оператора пространственного отражения. В представлении уравнения Дирака (2) этому набору операторов соответствует следующая подстановка для волновой функции (собственные значения четности равны $\Pi = \delta(-1)^{j+1}$, $\delta = \pm 1$)

$$\psi(x)_{\varepsilon jm\delta} = e^{-i\varepsilon t} \begin{pmatrix} f_1(r) D_{-1/2} \\ f_2(r) D_{+1/2} \\ \delta f_2(r) D_{-1/2} \\ \delta f_1(r) D_{+1/2} \end{pmatrix}; \quad (3)$$

применяются функции Вигнера $D_\sigma = D_{-m,\sigma}^j(\phi, \theta, 0)$, $j = 1/2, 3/2, \dots$; $m \in \{-j, \dots, +j\}$. С использованием матриц Дирака в спинорном базисе находим систему уравнений для двух функций $f = (f_1 + f_2)$, $g = -i(f_1 - f_2)$:

$$\begin{aligned} (\sqrt{\Phi} \frac{d}{dr} + \frac{\nu}{r}) f + (\frac{\varepsilon}{\sqrt{\Phi}} + \delta M) g &= 0, \\ (\sqrt{\Phi} \frac{d}{dr} - \frac{\nu}{r}) g - (\frac{\varepsilon}{\sqrt{\Phi}} - \delta M) f &= 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Используется обозначение $\nu = j+1/2$. (4)

2 Качественный анализ уравнений, безмассовый случай

Ограничимся более простым безмассовым полем. Здесь имеем уравнения (достаточно следить за дираковским полем):

$$(\Phi \frac{d}{dr} + \frac{\nu\sqrt{\Phi}}{r})f + \varepsilon g = 0, \quad (\Phi \frac{d}{dr} - \frac{\nu\sqrt{\Phi}}{r})g - \varepsilon f = 0. \quad (4)$$

Из (4) получим уравнение второго порядка для функции f :

$$\frac{d^2 f}{dx^2} + (\frac{1}{r-1} - \frac{1}{r}) \frac{df}{dr} + [\varepsilon^2 + \frac{\nu^2}{r} + \frac{\varepsilon^2}{(r-1)^2} + \frac{-\nu^2 + 2\varepsilon^2}{r-1} - \nu \frac{(2r-3)}{2r^2(r-1)} \sqrt{\frac{r}{r-1}}] f = 0; \quad (5)$$

уравнение для $g(r)$ будет отличаться только знаком при параметре ν . Для пояснения смысла возникающей задачи используется прием перехода к r_* -координате:

$$\Phi \frac{d}{dr} = \frac{d}{dr_*}, \quad dr_* = \frac{dr}{1-1/r}, \quad r_* = r + \ln(r-1),$$

$$r_* \in (-\infty, +\infty), \quad r \rightarrow 1, \quad r_* \rightarrow -\infty; \quad r \rightarrow \infty, \quad r_* \rightarrow +\infty. \quad (6)$$

Из (4) следуют уравнения второго порядка для функций f и g :

$$\left(\frac{d^2}{dr_*^2} + \varepsilon^2 + \nu \frac{d\varphi}{dr_*} - \nu^2 \varphi^2 \right) f = 0, \quad \left(\frac{d^2}{dr_*^2} + \varepsilon^2 - \nu \frac{d\varphi}{dr_*} - \nu^2 \varphi^2 \right) g = 0. \quad (7)$$

Это уравнения шредингеровского типа с потенциальными функциями вида

$$U_{\pm} = \nu^2 \varphi^2 \pm \nu \frac{d\varphi}{dr_*} = \nu^2 \frac{r-1}{r^3} \pm \nu \frac{1}{2r-1} \frac{\sqrt{r-1}(3-2r)}{2r\sqrt{r}}. \quad (8)$$

Характерное поведение потенциальных кривых $U_{\pm}(r_*)$ изображено на Рис. 1.

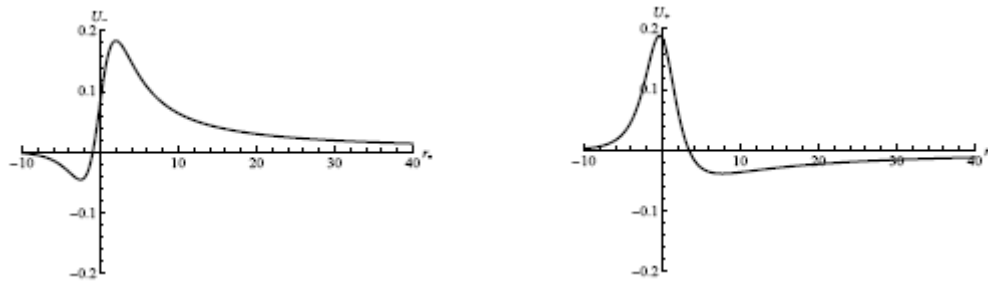


Рис. 1 Потенциальные функции $U_{-}^{\nu=1}(r_*)$, $U_{+}^{\nu=1}(r_*)$

Т.е. имеем ситуации, в которых возможно туннелирования частиц через барьер.

3 Анализ дифференциальных уравнений второго порядка

Введем переменную, избавляющую уравнения (5) от квадратного корня:

$$\sqrt{\frac{r-1}{r}} = x, \quad \frac{1}{r} = 1-x^2, \quad r \rightarrow 1, x \rightarrow 0; \quad r \rightarrow +\infty, x \rightarrow \pm 1. \quad (9)$$

Получаем уравнение для $g(x)$ в виде

$$\begin{aligned} & \frac{d^2 g}{dx^2} + \left(\frac{2}{x+1} + \frac{2}{x-1} + \frac{1}{x} \right) \frac{dg}{dx} + \left[-\frac{2\nu}{x} + \frac{4\varepsilon^2}{x^2} + \right. \\ & \left. + \frac{A}{(x+1)} + \frac{B}{(x+1)^2} + \frac{\varepsilon^2}{(x+1)^3} + \frac{\varepsilon^2/4}{(x+1)^4} + \frac{A'}{(x-1)} + \frac{B'}{(x-1)^2} - \frac{\varepsilon^2}{(x-1)^3} + \frac{\varepsilon^2/4}{(x-1)^4} \right] g = 0, \end{aligned}$$

где использованы обозначения

$$\begin{aligned} A &= \frac{-8\nu^2 + 35\varepsilon^2 + 8\nu}{8}, \quad B = \frac{-8\nu^2 + 19\varepsilon^2 - 8\nu}{8}, \\ A' &= \frac{8\nu^2 - 35\varepsilon^2 + 8\nu}{8}, \quad B' = \frac{-8\nu^2 + 19\varepsilon^2 + 8\nu}{8}. \end{aligned}$$

Точки $x=0, \infty$ – регулярные; точки $x=\pm 1$ – нерегулярные ранга 2. Уравнение для функции f получается заменой $\nu \Rightarrow -\nu$; это позволяет детально исследовать только уравнение для $g(x)$. В соответствии со структурой сингулярностей, ищем решения Фробениуса в виде [3]

$$g(x) = x^\gamma (x-1)^{\alpha'} e^{\frac{\beta'}{x-1}} (x+1)^\alpha e^{\frac{\beta}{x+1}} G(x), \quad (10)$$

где параметры подстановки нужно выбирать из перечисленных ниже возможностей:

$$\gamma = \pm 2i\varepsilon; \quad \beta' = \pm i\varepsilon/2, \quad \alpha' = \pm i\varepsilon; \quad \beta = \pm i\varepsilon/2, \quad \alpha = \mp i\varepsilon. \quad (11)$$

Для функции $G(x)$ получаем уравнение со следующей общей структурой (явный вид коэффициентов опускаем)

$$\begin{aligned} & G'' + \left(\frac{n}{x} + \frac{n_1}{x-1} + \frac{n_2}{(x-1)^2} + \frac{n_3}{x+1} + \frac{n_4}{(x+1)^2} \right) G' + \\ & + \left(\frac{m}{x} + \frac{m_1}{x-1} + \frac{m_2}{(x-1)^2} + \frac{m_3}{x+1} + \frac{m_4}{(x+1)^2} \right) G = 0. \end{aligned}$$

Наиболее интересны три особые точки:

$$\underline{x \rightarrow 0}, \quad g(x) \sim x^\gamma \sim e^{\pm i\varepsilon r_*}, \quad r^* \rightarrow -\infty; \quad (12a)$$

$$\underline{x \rightarrow +1}, \quad g(x) \approx (x-1)^{\alpha'} \exp \frac{\beta'}{(x-1)} \approx e^{\mp i\varepsilon \ln r_* \mp i\varepsilon r_*} \approx e^{\mp i\varepsilon r_*}, \quad r^* \rightarrow +\infty; \quad (12b)$$

$$\underline{x \rightarrow -1}, \quad g(x) \approx (x+1)^\alpha \exp \frac{\beta}{(x+1)} \approx e^{\pm i\varepsilon \ln r_* \mp i\varepsilon r_*} \approx e^{\mp i\varepsilon r_*}, \quad r^* \rightarrow +\infty. \quad (12c)$$

После выделения множителей согласно (10) можно искать решения для функции $G(x)$ в виде степенных рядов: $G = \sum_{k=0}^{\infty} c_k x^k$.

Получаемое основное 6-членное рекуррентное соотношение имеет вид (явный

вид 10 коэффициентов $\{A, B, C, D, E; a, b, c, d, e\}$, определяемых квантовыми числами ε и ν , для краткости опускаем)
 $k = 4, 5, 6, 7, \dots$

$$\begin{aligned} & A c_{k-4} + [B + (k-3)(k-4) + (k-3)a] c_{k-3} + [C + (k-2)b] c_{k-2} + \\ & + [D + (k-1)c - 2(k-1)(k-2)] c_{k-1} + (E + kd) c_k + (k+1)(k+e) c_{k+1} = 0. \end{aligned} \quad (13)$$

Для анализа вопроса о радиусе сходимости ряда применим метод Пуанкаре–Перрона. Для этого соотношение (13) представим в другом виде

$$\begin{aligned} & A + [B + (k-3)(k-4) + (k-3)a] \frac{c_{k-3}}{c_{k-4}} + [C + (k-2)b] \frac{c_{k-2}}{c_{k-3}} \frac{c_{k-3}}{c_{k-4}} + \\ & + [D + (k-1)c - 2(k-1)(k-2)] \frac{c_{k-1}}{c_{k-2}} \frac{c_{k-2}}{c_{k-3}} \frac{c_{k-3}}{c_{k-4}} + \\ & + (E + kd) \frac{c_k}{c_{k-1}} \frac{c_{k-1}}{c_{k-2}} \frac{c_{k-2}}{c_{k-3}} \frac{c_{k-3}}{c_{k-4}} + (k+1)(k+e) \frac{c_{k+1}}{c_k} \frac{c_k}{c_{k-1}} \frac{c_{k-1}}{c_{k-2}} \frac{c_{k-2}}{c_{k-3}} \frac{c_{k-3}}{c_{k-4}} = 0. \end{aligned} \quad (14)$$

Радиус сходимости степенного ряда – это модуль величины, обратной к

$$r = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{c_{k+1}}{c_k}, \quad R_{conv} = \frac{1}{|r|}. \quad (15)$$

Чтобы найти алгебраическое уравнение для r , соотношение (14) умножаем на k^{-2} и устремляем $k \rightarrow \infty$. В результате получим

$$r - 2r^3 + r^5 = 0 \Rightarrow r(r^2 - 1)^2 = 0. \quad (16)$$

Таким образом, гарантированный радиус сходимости степенного ряда равен $R_{conv} = 1$, что покрывает всю физическую область изменения координаты $x \in (0, +1)$.

4 Общая схема анализа эффекта туннелирования

Исследованные выше возможности позволяют предложить 8 решений (см. (11)):

$$\begin{aligned} g_1(x) &= e^{+2i\varepsilon \ln x} e^{+i\varepsilon \ln(x-1)} e^{\frac{+i\theta/2}{x-1}} e^{-i\varepsilon \ln(x+1)} e^{\frac{+i\theta/2}{x+1}} (R_1(x) + iI_1(x)), \\ g_2(x) &= e^{-2i\varepsilon \ln x} e^{-i\varepsilon \ln(x-1)} e^{\frac{-i\theta/2}{x-1}} e^{+i\varepsilon \ln(x+1)} e^{\frac{-i\theta/2}{x+1}} (R_1(x) - iI_1(x)); \\ g_3(x) &= e^{+2i\varepsilon \ln x} e^{-i\varepsilon \ln(x-1)} e^{\frac{-i\theta/2}{x-1}} e^{+i\varepsilon \ln(x+1)} e^{\frac{-i\theta/2}{x+1}} (R_3(x) + iI_3(x)), \\ g_4(x) &= e^{-2i\varepsilon \ln x} e^{+i\varepsilon \ln(x-1)} e^{\frac{+i\theta/2}{x-1}} e^{-i\varepsilon \ln(x+1)} e^{\frac{+i\theta/2}{x+1}} (R_3(x) - iI_3(x)); \\ g_5(x) &= e^{+2i\varepsilon \ln x} e^{+i\varepsilon \ln(x-1)} e^{\frac{+i\theta/2}{x-1}} e^{+i\varepsilon \ln(x+1)} e^{\frac{-i\theta/2}{x+1}} (R_5(x) + iI_5(x)); \\ g_6(x) &= e^{-2i\varepsilon \ln x} e^{-i\varepsilon \ln(x-1)} e^{\frac{-i\theta/2}{x-1}} e^{-i\varepsilon \ln(x+1)} e^{\frac{+i\theta/2}{x+1}} (R_5(x) - iI_5(x)); \\ g_7(x) &= e^{+2i\varepsilon \ln x} e^{-i\varepsilon \ln(x-1)} e^{\frac{-i\theta/2}{x-1}} e^{-i\varepsilon \ln(x+1)} e^{\frac{+i\theta/2}{x+1}} (R_7(x) + iI_7(x)); \\ g_8(x) &= e^{-2i\varepsilon \ln x} e^{+i\varepsilon \ln(x-1)} e^{\frac{+i\theta/2}{x-1}} e^{+i\varepsilon \ln(x+1)} e^{\frac{-i\theta/2}{x+1}} (R_7(x) - iI_7(x)). \end{aligned} \quad (17)$$

Отметим, что множитель $e^{+i\varepsilon \ln(x-1)}$, $x \in (0,1)$ дает многозначную функцию

$$e^{\pm i\varepsilon \ln(x-1)} = e^{\pm i\varepsilon [\ln|x-1| + i(\pi + 2\pi n)]} = e^{\mp \varepsilon (\pi + 2\pi n)} e^{\pm i\varepsilon \ln|x-1|}.$$

Использование той или иной ветви многозначной функции влияет только на выбор вещественного множителя перед решением; для определенности пусть $n=0$. Формально соотношения (17) – это точные и везде определенные решения, поскольку ряды сходятся во всей физической области изменения переменной $x \in (0, +1)$. Отметим, что перечисления решения разбиты на пары комплексно сопряженных.

Применяя численный анализ легко убедиться, что вещественные и мнимые части функций $G(x)$, определяемых степенными рядами, ведут себя как монотонно растущие функции с явно выраженным асимптотическим стремлением к постоянным значениям, зависящим от квантовых чисел $\varepsilon, \nu = j + 1/2$.

Находим асимптотики решений g_1, g_3 и g_2, g_4 (учтена сходимость рядов):

$$x \rightarrow 0(r_* \rightarrow -\infty), \quad g_1 = e^{-\varepsilon\pi} e^{+i\varepsilon r_*}, g_2 = e^{+\varepsilon\pi} e^{-i\varepsilon r_*},$$

$$g_3 = e^{+\varepsilon\pi} e^{+i\varepsilon r_*}, \quad g_4 = e^{-\varepsilon\pi} e^{-i\varepsilon r_*}; \quad (18a)$$

$$x \rightarrow +1(r_* \rightarrow +\infty),$$

$$g_1 = [e^{-i\varepsilon \ln 2} e^{+i\varepsilon/4} (R_1 + iI_1)] e^{-i\varepsilon r_*}, \quad g_2 = [e^{+i\varepsilon \ln 2} e^{-i\varepsilon/4} (R_1 - iI_1)] e^{+i\varepsilon r_*},$$

$$g_3 = [e^{+i\varepsilon \ln 2} e^{-i\varepsilon/4} (R_3 + iI_3)] e^{+i\varepsilon r_*}, \quad g_4 = [e^{-i\varepsilon \ln 2} e^{+i\varepsilon/4} (R_3 - iI_3)] e^{-i\varepsilon r_*}; \quad (18b)$$

Образуем линейные комбинации из функций:

$$H_+ = \frac{g_3 + g_1}{2}, H_- = \frac{g_3 - g_1}{2}; \quad F_+ = \frac{g_2 + g_4}{2}, F_- = \frac{g_2 - g_4}{2}; \quad (19)$$

их асимптотики слева задаются равенствами

$$r_* \rightarrow -\infty, \quad H_+ = \cosh \varepsilon\pi e^{+i\varepsilon r_*}, \quad H_- = \sinh \varepsilon\pi e^{+i\varepsilon r_*};$$

$$r_* \rightarrow -\infty, \quad F_+ = \cosh \varepsilon\pi e^{-i\varepsilon r_*}, \quad F_- = \sinh \varepsilon\pi e^{-i\varepsilon r_*}; \quad (20a)$$

асимптотики справа ($r_* \rightarrow +\infty$) – соотношениями:

$$H_{\pm} = \frac{1}{2} [e^{+i\varepsilon \ln 2} e^{-i\varepsilon/4} (R_3 + iI_3)] e^{+i\varepsilon r_*} \pm \frac{1}{2} [e^{-i\varepsilon \ln 2} e^{+i\varepsilon/4} (R_1 + iI_1)] e^{-i\varepsilon r_*},$$

$$F_{\pm} = \frac{1}{2} [e^{+i\varepsilon \ln 2} e^{-i\varepsilon/4} (R_1 - iI_1)] e^{+i\varepsilon r_*} \pm \frac{1}{2} [e^{-i\varepsilon \ln 2} e^{+i\varepsilon/4} (R_3 - iI_3)] e^{-i\varepsilon r_*}. \quad (20b)$$

Таким образом, имеем две пары решений с асимптотиками слева \rightarrow справа следующего вида:

$$H_+, \cosh \varepsilon\pi e^{+i\varepsilon r_*} \rightarrow Ae^{+i\varepsilon r_*} + Be^{-i\varepsilon r_*}, \quad H_-, \sinh \varepsilon\pi e^{+i\varepsilon r_*} \rightarrow Ae^{+i\varepsilon r_*} - Be^{-i\varepsilon r_*}; \quad (21a)$$

$$F_+, \cosh \varepsilon\pi e^{-i\varepsilon r_*} \rightarrow A^* e^{-i\varepsilon r_*} + B^* e^{+i\varepsilon r_*}, \quad F_-, \sinh \varepsilon\pi e^{-i\varepsilon r_*} \rightarrow A^* e^{-i\varepsilon r_*} - B^* e^{+i\varepsilon r_*}. \quad (21b)$$

Пара (21b) более проста для интерпретации: ее можно сопоставить ситуации, когда частица падает справа на барьер Шварцшильда, частично отражается и частично проходит сквозь него. Информация об этом процессе заключена в коэффициентах

$$C = \cosh \varepsilon\pi, \sinh \varepsilon\pi, \quad A, \quad B. \quad (22)$$

Аналогично можно исследовать и туннельный эффект в ситуации, когда частица падает на барьер Шварцшильда слева, при этом нужно комбинировать функции g_5, \dots, g_8 . Имеем асимптотики:

$$\begin{aligned} x \rightarrow +1, \quad g_5 &= e^{+i\delta/2} e^{-i\delta/4} (R_5 + iI_5) e^{-i\epsilon r_*}, \quad g_8 = e^{+i\delta/2} e^{-i\delta/4} (R_7 - iI_7) e^{-i\epsilon r_*}; \\ x \rightarrow 0, \quad g_5 &= e^{-\epsilon\pi} e^{i\epsilon r_*}, \quad g_8 = e^{+\epsilon\pi} e^{-i\epsilon r_*}; \end{aligned} \quad (23a)$$

$$\begin{aligned} x \rightarrow +1, \quad g_6 &= e^{-i\delta/2} e^{+i\delta/4} (R_5 - iI_5) e^{+i\epsilon r_*}, \quad g_7 = e^{-i\delta/2} e^{+i\delta/4} (R_7 + iI_7) e^{+i\epsilon r_*}; \\ x \rightarrow 0, \quad g_6 &= e^{+\epsilon\pi} e^{-i\epsilon r_*}, \quad g_7 = e^{-\epsilon\pi} e^{+i\epsilon r_*}. \end{aligned} \quad (23b)$$

Введем функции

$$\bar{H}_{\pm} = g_5 \pm g_8, \quad \bar{F}_{\pm} = g_6 \pm g_7;$$

они имеют асимптотики слева \rightarrow справа

$$\bar{H}_{\pm}, \quad e^{-\epsilon\pi} e^{+iz} \pm e^{+\epsilon\pi} e^{-i\epsilon r_*} \longrightarrow e^{+i\delta/2} e^{-i\delta/4} [(R_5 + iI_5) \pm (R_7 - iI_7)] e^{-i\epsilon r_*}. \quad (24a)$$

$$\bar{F}_{\pm}, \quad e^{-\epsilon\pi} e^{+i\epsilon r_*} \pm e^{+\epsilon\pi} e^{-i\epsilon r_*} \longrightarrow e^{+i\delta/2} e^{-i\delta/4} [(R_5 - iI_5) \pm (R_7 + iI_7)] e^{+i\epsilon r_*}. \quad (24b)$$

Функции (24b) можно сопоставить ситуации, когда частица падает слева на барьер Шварцшильда, частично отражается и частично проходит сквозь него:

$$\bar{A} e^{+i\epsilon r_*} \pm \bar{B} e^{-i\epsilon r_*} \longrightarrow \bar{C}_{\pm} e^{+i\epsilon r_*}; \quad (25)$$

информация об этом процессе заключена в коэффициентах $\bar{A}, \bar{B}, \bar{C}_{\pm}$.

Таким образом для безмассовых спинорных частиц в поле Шварцшильда развита общая математическая схема анализа прохождения частиц через эффективный потенциальный барьер Шварцшильда. Результаты существенно зависят от того, откуда частицы падают на черную дыру: извне или изнутри. Анализ основан на использовании решений Фробениуса для уравнения с регулярными и нерегулярными сингулярностями. Численный анализ полученных соотношений будет выполнен в отдельной работе.

Благодарности

Авторы благодарны В.М. Редькову за полезные советы и помощь.

Литература

1. Редьков, В.М. Поля частиц в римановом пространстве и группа Лоренца / В.М. Редьков. - Минск: Белорусская наука, 2009. - 496 с
2. В.М. Редьков. Тетрадный формализм, сферическая симметрия и базис Шредингера. Белорусская наука: Минск, 2011. - 339 с.
3. Slavyanov S.Yu., Lay W. Special functions. A unified theory based on singularities. Oxford, 2000.

Реконструкция движения двойной звезды в поле сверхмассивной черной дыры по ее красному смещению

С. О. Комаров

*Кафедра Теоретической Физики и Астрофизики, Белорусский Государственный
Университет, Минск, Беларусь
E-mail: staskomarov@tut.by*

В представленной работе содержится описание метода решения задачи реконструкции движения двойной системы во внешнем гравитационном поле. Теоретическое описание движения компонент такой системы проводится согласно работе [12]. В качестве примера решения обратной задачи выполнено численное решение для заданной модели, результаты вычислений приводятся в работе.

Ключевые слова: красное смещение, уравнения движения во внешнем гравитационном поле, двойные системы, сверхмассивная черная дыра.

Введение

Задача реконструкции движения компонент гравитационно - связанных двойных систем является интересной как с точки зрения обнаружения потенциальных астрофизических источников гравитационных волн, так и с точки зрения проверки других эффектов общей теории относительности, влияющих на движение таковых.

В ряде работ (см., напр. [1-5]) был развит формализм для решения подобных задач. Однако, применения его, как правило, ограничено малостью скорости движения центра масс наблюдаемой системы по отношению к наблюдателю с одной стороны, а также малостью внешнего гравитационного поля – с другой (см. [6]).

Задача о движении двойных систем в сильных гравитационных полях стала особенно актуальной в связи с первыми доказательствами существования сверхмассивной черной дыры вблизи Центра Галактики [7,8]. Для изучения движения объектов в этой области, в некоторых работах описываются методы реконструкции параметров орбит компактных объектов, движущихся в метриках Шварцшильда или Керра, используя принимаемое от них электромагнитное излучение (см. напр. [9-11]).

В настоящей работе представлен метод реконструкции движения компактной двойной системы во внешнем поле Шварцшильда по ее электромагнитному излучению. Метод проиллюстрирован на численной модели, где были заданы некоторые параметры движения.

1. Прямая задача

Прямая задача, рассматриваемая в настоящей работе, заключается в том, чтобы найти красное смещение света, испущенного компонентом двойной системы, которая движется во внешнем гравитационном поле, как функцию времени наблюдения. Для ее решения, мы можем воспользоваться общей формулой [12]:

$$z = \frac{k_i u^i}{Ac}, \quad (1)$$

Здесь z - красное смещение, u^i - вектор 4-скорости источника, k^i - волновой вектор в точке излучения, $A = k_4 = \text{const}$ - интеграл движения вдоль изотропной геодезической, соответствующий рассматриваемому лучу света, c - скорость света в вакууме.

В представленной работе мы будем рассматривать движение двойной системы в поле Шварцшильда. Такая модель является хорошим приближением для описания

двойных систем, движущихся вблизи Центра Галактики. Будем пользоваться координатами Ферми в окрестности наблюдателя, который движется по геодезической во внешнем поле Шварцшильда. Они введены в [12].

Также в названной работе содержится вывод уравнений движения такой двойной системы. При этом использованы следующие приближения:

$$\frac{v}{c} \ll 1; \quad \frac{\rho}{M} \ll 1 \quad (2)$$

Здесь v - характерная скорость относительного движения компонент, ρ - расстояние периастра орбиты относительного движения, M - масса центрального тела (сверхмассивной черной дыры) в геометрических единицах. Также при выводе упомянутых уравнений использовано приближение, в котором компоненты двойной системы рассматриваются как точечные гравитирующие массы.

Для построения сопутствующей системы координат, необходимо выбрать геодезическую, которая с необходимой нам точностью совпадает с мировой линией движения центра масс системы. В заданном поле Шварцшильда она полностью характеризуется двумя параметрами: полной механической энергией E и моментом импульса L . Изотропные геодезические, описывающие мировую линию луча света, характеризуются параметром луча P . Для таких геодезических в поле Шварцшильда имеются хорошо известные решения, которые могут быть выписаны в общем виде [13].

Решая названные уравнения численно, мы находим вектор 4-скорости как функцию собственного времени. Тогда, используя (1), получим красное смещение как функцию собственного времени. Остается лишь выразить ее через время наблюдения в соответствии с формулой

$$\frac{dt}{d\tau} = 1 + z(\tau), \quad (3)$$

Где t - время наблюдения, τ - собственное время источника. Решая дифференциальное уравнение (3) относительно функции t и используя полученные выше результаты, получим решение прямой задачи.

2. Обратная задача

2.1 Реконструкция движения центра масс двойной системы

Обратная задача, заключающаяся в том, чтобы восстановить движения двойной системы по известным наблюдательным данным красного смещения, является более интересной для приложений, чем прямая задача. В общем случае она является очень сложной и не всегда может быть решена. В настоящей работе представлен метод для решения обратной задачи для модели двойной системы во внешнем поле сверхмассивной черной дыры, которая описывается посредством уравнений работы [12].

Первым шагом для решения такой задачи является ее разбиение на две независимых: реконструкции движения центра масс системы и реконструкции относительного движения компонент. Понятно, что такое разбиение может быть проведено лишь приближенно. Причем сделать это можно и для релятивистских орбит центра масс. Оценки погрешности представлены в [14].

В данном подразделе мы опишем метод реконструкции движения центра масс системы. Часть красного смещения, соответствующего таковому, выражается следующей формулой

$$z_0 = \pm \sqrt{\left(\frac{E^2 r}{r-2M} - \left(1 + \frac{L^2}{r^2} \right) \right) \left(\frac{r}{r-2M} - \frac{P^3}{P-2M} \right) + \frac{L\sqrt{P^3} \cos \Omega}{r^2 \sqrt{P-2M}} + \frac{Er}{r-2M} - 1}. \quad (4)$$

Здесь z_0 - часть красного смещения, соответствующая движению центра масс (геодезическому в нашем приближении), Ω - угол между плоскостями, в которых лежат траектории движения центра масс и луча света соответственно. Уравнение (4) может рассматриваться как функциональное уравнение для функции $z_0(t)$, содержащей неизвестные параметры, которыми определяются форма и ориентация орбиты в пространстве. Тогда решение обратной задачи может быть сведено к решению системы уравнений, составленных из производных данной функции в некоторых точках. Результаты решения такой системы приведены в Табл. 1.

Таблица 1. Результаты решения обратной задачи для движения центра масс.

Величина	Модельное значение	Вычисленное значение
Механическая энергия, E	0,9807	0,9806
Момент импульса, L/M	5,242	5,250
Орбитальное наклонение, i	0,671 рад	0,741 рад
Долгота апоцентра, ω_0	1,571 рад	1,572 рад

2.2 Реконструкция относительного движения компонент двойной системы

Следующим этапом при решении обратной задачи является реконструкция относительного движения компонент системы. Для этого, путем вычитания из графика полного красного смещения функции, вычисленной по формуле (4) по полученным в предыдущем разделе значениям (см. Табл. 1), получим функциональную зависимость \dot{z} . Она определяет часть красного смещения, соответствующую относительному движению компонент. Общее решение системы уравнений движения, полученных в [12], не представляется возможным. Мы воспользуемся здесь приближением, в котором компоненты двойной системы движутся в соответствии с решением задачи Кеплера в ньютоновской физике, в некоторой, вращающейся относительно наблюдателя системе координат. Приближения, используемые при таком упрощении, оценены в [14].

Для решения обратной задачи используется тогда метод, аналогичный приведенному для движения центра масс. При этом формулы, определяющие зависимость красного смещения от времени имеют следующий вид ((5), (6)):

$$\dot{z} = -(z_0 + 1) \cos \beta \frac{m_2}{(m_1 + m_2)} \frac{l}{p} (e j_\gamma - \sin(\varphi - \varphi_0)), \quad (5)$$

$$\tau - \tau_0 = \frac{2p^2}{l(1-e^2)^{3/2}} \left[\arctg \left(\tg \left(\frac{\varphi}{2} \right) \sqrt{\frac{1-e}{1+e}} \right) + \pi q \right] - \frac{p^2 e \sin \varphi}{l(1-e^2)(1+e \cos \varphi)}. \quad (6)$$

Здесь m_1 , m_2 - массы компонент двойной системы, l - момент импульса относительного движения, p - большая полуось орбиты, e - ее эксцентриситет, j_γ - косинус угла между проекцией луча на плоскость орбиты и ее малой полуосью, φ - полярный угол излучающего компонента в плоскости орбиты, β - угол между лучом света и плоскостью орбиты, φ_0 - некоторый начальный угол, τ - собственное время

источника, τ_0 - некоторое начальное время, q равно целой части выражения $(\varphi + \pi)/2\pi$.

Угловая скорость вращения кеплеровской орбиты не учтена в формулах (5), (6). Ее можно учесть, если вычислить углы β для нескольких точек красного смещения через промежутки времени, большие периода относительного движения компонент (обычно оказывается достаточным 3 таких точки). Эффект вращения орбиты внутреннего движения в случае релятивистского движения центра масс системы оказывается достаточным, чтобы определить углы, описывающие ориентацию орбиты в пространстве. Модельные результаты решения обратной задачи для относительного движения компонент приведены в Табл. 2. Здесь введены обозначения: $\alpha, \gamma, \varphi_1$ - углы, определяющие ориентацию орбиты относительного движения относительно орбиты центра масс, $p_m = pm_2/(m_1 + m_2)$.

Таблица 2. Результаты решения обратной задачи для относительного движения компонент.

Величина	Модельное значение	Вычисленное значение
Эксцентриситет, e	0,637	0,621
p_m / M	0,015	0,019
α	2,5 рад	2,1 рад
γ	-1,5 рад	-1,6 рад
φ_1	0,88 рад	1,1 рад

Заключение

Описанный в настоящей работе метод реконструкции движения компактной двойной системы применим в случае метрики Шварцшильда. Однако, из общего способа его построения видно, что аналогичным образом может быть решена обратная задача и в случае любого другого внешнего поля, для которого известен явный вид геодезических (временеподобные геодезические могут быть построены численно, однако явный вид решения для изотропных геодезических необходим для вычисления производных, входящих в описанную в Разд. 2.1 систему уравнений.. Необходимым ограничением на выбор внешнего гравитационного поля остается лишь требование, чтобы параметры протяженности последнего (такие, как масса в случае поля Шварцшильда), были много больше параметров двойной системы (см. оценки (2)).

Представленный здесь метод решения обратной задачи для движения центра масс может иметь и самостоятельный интерес, если мы хотим восстановить движение для одиночного компактного источника, движущегося во внешнем поле.

Литература

1. Blandford, R. and Teukolsky, S. / Arrival-time analysis for a pulsar in a binary system // Astrophys. J. - 1976. - Vol. 205. - P. 580–591.
2. Weisberg, J. and Taylor, J. / in Binary Radio Pulsars ASP Conference Series eds. F.A. Rasio and I.H. Stairs // - 2004. - TBD.
3. Wex, N. / Testing Relativistic Gravity with Radio Pulsars // Journal of Cosmology and Astroparticle Physics. - 2014. - Vol. 8.

4. Taylor, J. at. all. / Further observations of the binary pulsar PSR 1913+16 // *Astrophys. J.* - 1976. - Vol. 206. - P.53–58.
5. Hulls, R. at. all / Discovery of a pulsar in a binary system // *Astrophys. J.* - 1975. - Vol. 195. - P. 51–53.
6. Damour, T. and Taylor, J. / On the orbital period change of the binary pulsar PSR 1913+16 // *Chinese Journal of Astronomy and Astrophysics* - 1991. - Vol. 366. - P. 501–511.
7. Baganoff, F. at.. all. / Rapid X-ray flaring from the direction of the supermassive black hole at the Galactic Centre // *Nature (London)*. - 2001. - Vol. 413. - P. 45–48.
8. Mark, R. and Morris / in *The galactic black hole. Lectures on General Relativity and Astrophysics*, edited by H. F. Falcke and F. W. Hehl // - 2003. - Ltd. - 95–122.
9. Tarasenko, A. / Reconstruction of a compact object motion in the vicinity of a black hole by its electromagnetic radiation // *Phys. Rev. D.* - 2010. - Vol. 81. - P. 123005.
10. Herrera Aquilar, A. and Nucamendi, U. / Kerr black hole parameters in terms of the redshift/blueshift of the photons emitted by geodesic particles // *Phys. Rev. D.* - 2015. - Vol. 92. - P. 045024.
11. Bozza, V. at. all / Analytic Kerr black hole lensing for equatorial observers in the strong deflection limit // *Phys. Rev. D.* - 2005. - Vol. 72. - P. 083003.
12. Gorbatsievich, A. and Bobrik, A. / in *The Sun, The Stars, The Universe and General Relativity: International Conference in Honor of Ya.B. Zeldovich's 95th Anniversary* // 2010. - AIP. - P.87–96.
13. *The mathematical theory of black holes* / Chandrasechar, S. - 1983. - Oxford University press, New York.
14. Tarasenko, A. at. all. / in *Proceedings of the IX International Conference Bolyai-Gayss-Lobachevsky (BGL-9); Methods of non-euclidean geometry in physics and mathematics* (B. I. Stepanov institute of Physics NAS of Belarus, 2015). - P. 136–143.

Reconstruction of the binary star motion in the neighbourhood of supermassive black hole by its redshift

S. O. Komarov

Theoretical Physics Department, Belarussian State University, Minsk, Belarus

E-mail: staskomarov@tut.by

The present work describes a method of reconstruction of motion of binary system in external gravitational field of supermassive black hole. The theoretical description of the motion that being considered is provided by [12]. The method is illustrated by the numerical example. The results are presented.

Keywprds: redshift, equations of motion in external gravitational field, binary star, supermassive black hole.

Сингулярность траекторий блоховского вектора без использования приближения вращающейся волны

А. В. Ефимова

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

E-mail: efimovaalexandra@yandex.ru

Рассмотрена динамика двухуровневой квантово-механической системы, подверженной монохроматическому возмущению вне рамок приближения вращающейся волны. Показано, что в этом случае на траекториях векторов Блоха возникают особые точки, являющиеся точками остановки, и представляющие в случае точного резонанса сингулярность типа «касп».

Ключевые слова: квантовая оптика, двухуровневая квантово-механическая система, вектор Блоха, приближение вращающейся волны, касп-сингулярность.

Введение

Модель Раби для описания когерентной динамики двухуровневой системы (кюбита) введена более 70 лет назад [1]. Модель широко используется при рассмотрении кюбитов различной природы, включая одиночные атомы и ионы в ловушках, переходы Джозефсона, сверхпроводящие кюбиты и др. [1]. Одна из простейших распространенных моделей в квантовой физике – одномодовая спин-бозонная модель, состоящая из двухуровневой системы, связанной с квантовым гармоническим осциллятором. В квантовой оптике она описывает атом, взаимодействующий с модой электромагнитного поля [2]. В случае классического описания поля эта система сводится к модели Раби. Для рассмотрения динамики взаимодействия кюбита с полем широко применяется приближение вращающейся волны (ПВВ) [2, 3], которое основано на пренебрежении быстро осциллирующими членами в гамильтониане взаимодействия [4]. В настоящей работе будут рассмотрены особенности, к которым приводит отказ от приближения вращающейся волны, в траектории вектора Блоха на сфере Блоха [5, 6, 7].

1. Двухуровневая квантово-механическая система, обозначения и уравнения

Двухуровневая квантово-механическая система с собственной частотой ω_0 и состояниями $|1\rangle$ и $|2\rangle$, на которую воздействует монохроматическое когерентное возмущение с частотой ω , описывается следующей системой дифференциальных уравнений для амплитуд вероятностей C_1 , C_2 [8, 9]

$$\dot{C}_1(x) = -i\beta \cos(ax) C_2(x), \quad (1)$$

$$\dot{C}_2(x) = -i\beta \cos(ax) C_1(x) - iC_2(x),$$

где безразмерный параметр взаимодействия β есть отношение энергии возмущения ν_{12} к собственной энергии системы ($\beta = \frac{\nu_{12}}{\hbar\omega_0}$), и α – отношение частоты внешнего

поля к частоте перехода ($\alpha = \frac{\omega}{\omega_0}$), $x = \omega_0 t$ – безразмерное время.

Для наглядного представления квантовой динамики используются три компоненты элементов матрицы плотности $\rho_{ij} = C_i^* C_j$ ($i, j=1,2$),

$$x_\rho = \operatorname{Re}(\rho_{12}), \quad y_\rho = \operatorname{Im}(\rho_{12}), \quad z_\rho = \frac{\rho_{22} - \rho_{11}}{2}, \quad (2)$$

которые рассматриваются как компоненты вектора (вектора Блоха), длина которого $\sqrt{x_\rho^2 + y_\rho^2 + z_\rho^2} = R$ сохраняется ($R = 1/2$). Т.е. любое состояние системы изображается точкой на сфере (сфере Блоха).

Переходя в систему отсчета, вращающуюся с частотой поля вокруг оси z , уравнения движения для преобразованных компонент вектора Блоха

$$x_\rho = \operatorname{Re}(\rho_{12} e^{iax}), \quad y_\rho = \operatorname{Im}(\rho_{12} e^{iax}), \quad z_\rho = \frac{|C_2(x)|^2 - |C_1(x)|^2}{2}, \quad (2)$$

записываются в виде:

$$\begin{aligned} \dot{x}_\rho &= -z_\rho \times \beta \sin 2ax + y_\rho (1 - a), \\ \dot{y}_\rho &= z_\rho \times \beta (1 + \cos 2ax) - x_\rho (1 - a), \\ \dot{z}_\rho &= \beta [x_\rho \sin 2ax - y_\rho (1 + \cos 2ax)] \end{aligned} \quad (3)$$

2. Особенности траекторий в случае точного резонанса

Приближение вращающейся волны состоит в отбрасывании элементов, осциллирующих с удвоенной частотой внешнего поля ($\cos 2ax$ и $\sin 2ax$). В этом случае траектории вектора Блоха – окружности, положение которых задается его начальными значениями. Численное решение уравнений (3) без приближения вращающейся волны демонстрирует появление новых особенностей траекторий вектора Блоха (рис. 1): (а) окружности превращаются в винтообразные траектории, замыкающие при своем движении конечные области, размер которых увеличивается с ростом величины взаимодействия β , (б) при точном резонансе ($a = 1$) в определенных точках траектории, соответствующих обращению в ноль множителей $\sin 2ax$, $1 + \cos 2ax$ в уравнениях (3), т.е. при $x = \frac{\pi}{2} + \pi n$ ($n = 0, 1, 2, \dots$), на траектории возникают особые точки, вид траектории вблизи которых демонстрирует сингулярное поведение, классифицируемые как касп-сингулярность.

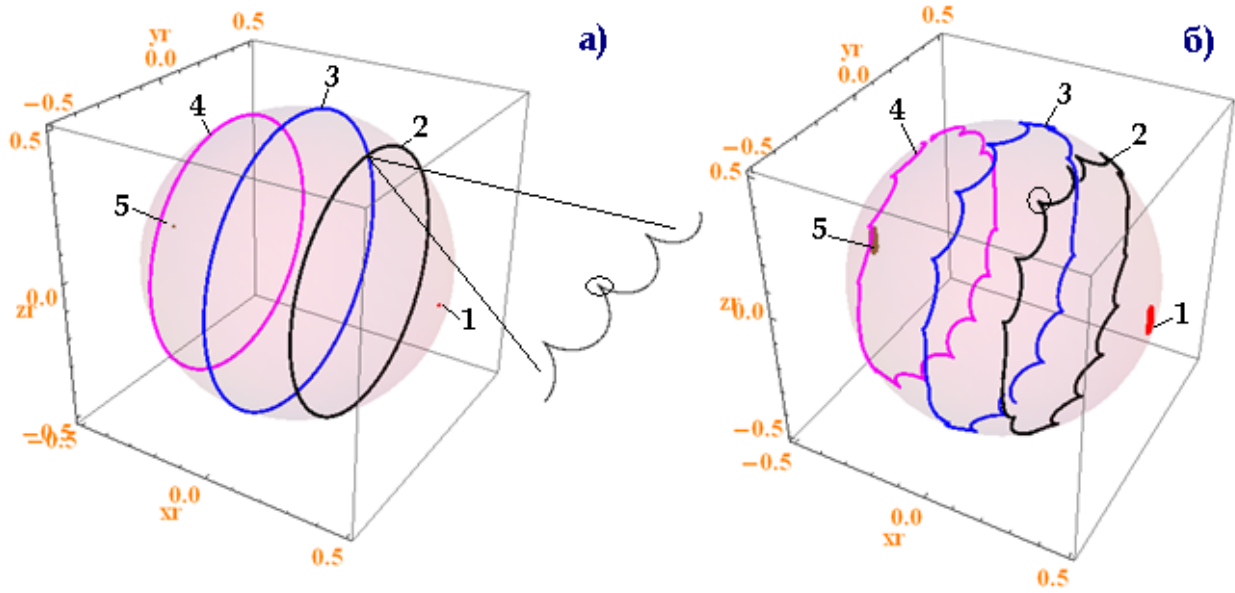


Рис. 1. Эволюции векторов Блоха (x_ρ, y_ρ, z_ρ) без приближения вращающейся волны при точном резонансе ($\alpha = 1$) при значении параметра взаимодействия β , равного 0.001, на промежутках нормированного времени $[0, 6280]$ (а) и при значении параметра взаимодействия β , равного 0.13, на промежутках нормированного времени $[0, 48.31]$ (б) с начальными условиями $C_1(0) = \frac{1}{\sqrt{2}}, C_2(0) = \frac{1}{\sqrt{2}}$ (1); $C_1(0) = 0.26, C_2(0) = 0.97$ (2); $C_1(0) = 1, C_2(0) = 0$ (3); $C_1(0) = 0.26, C_2(0) = -0.97$ (4) и $C_1(0) = -\frac{1}{\sqrt{2}}, C_2(0) = \frac{1}{\sqrt{2}}$ (5) (точки в кружке – пример особых точек)

Для подтверждения данного вывода на рисунке 2 приводятся графики производных $\frac{\partial x_\rho}{\partial y_\rho}, \frac{\partial z_\rho}{\partial y_\rho}$ и $\left(\frac{\partial x_\rho}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial y_\rho}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial z_\rho}{\partial x}\right)^2$, вычисленные численно и аналитически (на основе уравнений (3)), и демонстрирующие изменения знака производных $\frac{\partial x_\rho}{\partial y_\rho}$ и $\frac{\partial z_\rho}{\partial y_\rho}$ при пересечении сингулярных точек и остановку движения в них: $\left(\frac{\partial x_\rho}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial y_\rho}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial z_\rho}{\partial x}\right)^2 = 0$ в точках $x = \frac{\pi}{2} + \pi n$ ($n = 0, 1, 2 \dots$). Совпадения аналитических и численных результатов при вычислении производных демонстрируют достаточную степень точности используемых численных расчетов.

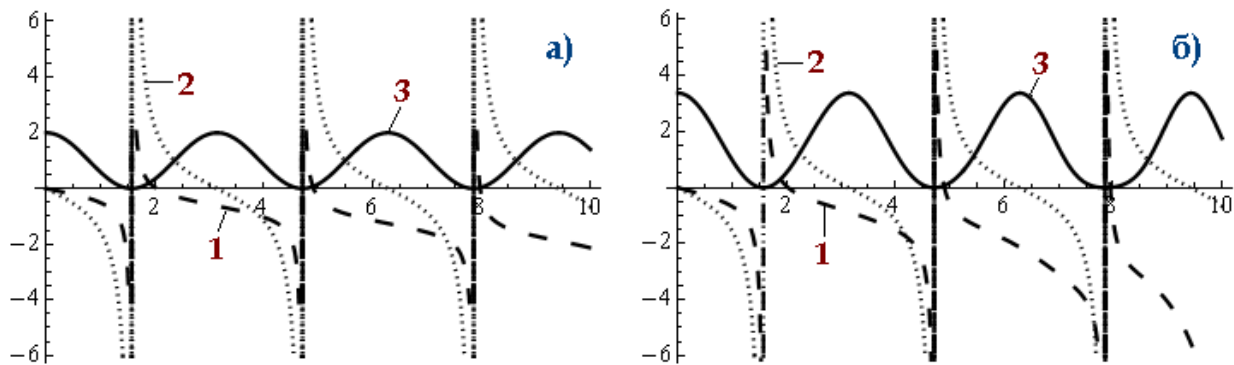


Рис. 2. Эволюция производных $c \frac{\partial z_\rho}{\partial y_\rho}$ (1), $\frac{\partial x_\rho}{\partial y_\rho}$ (2), $d \left[\left(\frac{\partial x_\rho}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial y_\rho}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial z_\rho}{\partial x} \right)^2 \right]$ (3),

найденных через малое приращение dx , где при β , равном 0.001, $c = 200$ и $d = 2 \times 10^6$ (а) и при β , равном 0.13, $c = 2$ и $d = 200$ (б) на промежутке нормированного времени $[0, 10]$ для начальных условий $C_1(0) = 1$ и $C_2(0) = 0$

Заключение

Двухуровневая квантово-механическая система, возбуждаемая монохроматическим излучением, демонстрирует в условиях точного резонанса и вне рамок приближения вращающейся волны (ПВВ) траекторию на сфере Блоха, которая отличается от траекторий-окружностей, получаемых при использовании ПВВ, своим винтообразным характером и наличием точек касп-сингулярностей.

Данные особенности необходимо учитывать для расчета всех когерентных явлений, используемых для управления кубитами, включая точность при использовании когерентных $\pi/2$ - и π -импульсов.

Литература

1. Braak, D. Integrability of the Rabi model / D. Braak // Physical Review Letters. – 2011. – Vol. 107, №10. – 100401.
2. Irish, E. K. Generalized rotating-wave approximation for arbitrarily large coupling / E. K. Irish // Physical Review Letters. – 2007. – Vol. 99, №17. – 173601.
3. Аллен, Л., Эберли, Дж. Оптический резонанс и двухуровневые атомы / Л. Аллен : пер. Т. М. Ильиной и М. С. Стрижевской. – Москва: Издательство «Мир», 1978. – с. 224.
4. Могилевцев, Д.С. Методы квантовой оптики структурированных резервуаров / Д.С. Могилевцев, С.Я. Килин. – Минск: Белорус. Наука, 2007. – 174 с.
5. Metwally, N., Abdel-Aty, M., Obada, A.-S.F. Dynamics of Bloch vectors and channel capacity of two non-identical charge qubits / N. Metwally // Physics Letters A. – 2009. – P. 927-933.
6. Mosseri, R., Dandoloff, R. Geometry of entangled states, Bloch spheres and Hopf fibrations / R. Mosseri // Journal of Physics A: Mathematical and General. – 2001. – P. 10243-10252.
7. Benenti, G., Siccardi, S., Strini, G. Nonperturbative interpretation of the Bloch vector's path beyond the rotating-wave approximation / G. Benenti // Physical Review A. – 2013. – 033814.

8. Давыдов, А. С. Квантовая механика: учебное пособие для студентов университетов / А. С. Давыдов. – Изд. 3-е. – СПб : БХВ-Петербург, 2011.
9. Скалли, М.О., Зубайри, М.С. Квантовая оптика: пер. с англ. / под ред. В.В. Самарцева. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 512 с.

Singularity of Bloch vector's paths without using the rotating wave approximation

A. V. Yafimava

Institute of Physics NASB, 220072 Minsk, Belarus

E-mail: efimovaalexandra@yandex.ru

Dynamics of two-level quantum mechanical system subjected to monochromatic action without the rotating wave approximation was considered. It was shown that there appear special points on vector Bloch's paths which are stop ones and represent «cusp» type singularity in the case of exact resonance.

Key words: quantum optics, two-level quantum-mechanical system, Bloch vector, rotating wave approximation, cusp-singularity.

Метод создания неклассических оптических состояний на основе усиления перепутанности и применения квантовых повторителей.

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

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

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

E-mail: ilkarusei@gmail.com

Предложен метод создания перепутанных пар оптических аналогов кубитов и кутритов на больших расстояниях с использованием квантовых повторителей. Для создания исходных перепутанных состояний между повторителями используется слабое локальное кросс-керровское взаимодействие и вероятностное усиление перепутанности путем измерения. Проведен анализ применения квантовых повторителей для переноса перепутанности с сегментов цепи на конечные объекты, разделенные большими расстояниями. Приведены оценки вероятности успешного создания перепутанной пары и показано преимущество метода с использованием повторителей по сравнению с аналогичными методами без повторителей.

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

Введение

Существование перепутанных состояний является важным свойством законов квантового мира, применимым для решения ряда задач квантовой обработки информации (квантовой телепортации, квантового голосования, распределенных квантовых вычислений, квантовой криптографии). Особую ценность представляют перепутанные состояния объектов, находящихся на больших расстояниях (10-100 км).

К настоящему времени были предложены методы создания нелокальных перепутанных состояний кубитов: электронных спинов в атомах [1] и поляризационных состояний одиночных фотонов [2]. Благодаря удобству передачи и преобразования, наиболее удобным инструментом для информационных приложений являются перепутанные состояния оптических полей [3, 4], причём для решения некоторых задач (например, для распределенных квантовых вычислений) существенно наличие перепутанных состояний более высокой размерности, чем возможна в случае кубитов.

В работе [5] был предложен метод создания широкого класса перепутанных состояний на больших расстояниях (100-140 км), использующий в качестве ресурса слабое локальное кросс-керровское взаимодействие оптических полей. Для предотвращения потери когерентности передаваемого сигнала из-за неидеальности используемого квантового канала в данном методе используются когерентные состояния малой амплитуды. Предположение малости амплитуд является существенным при построении теоретической модели системы. В тоже время данное приближение ограничивает вероятности создания пары кубитов и кутритов значениями 10^{-5} и 10^{-10} соответственно.

В настоящей работе предложена схема генерации и усиления перепутанности, аналогичная представленной в работе [5], но не требующая использования приближения малости амплитуды передаваемого сигнала. Для предотвращения потери когерентности предлагается создавать перепутанность между подсистемами, удалёнными на средние расстояния, а затем переносить перепутанность на большие расстояния, используя квантовые повторители.

1. Схема создания и вероятностного усиления перепутанности

Кросс-керровское взаимодействие является известным ресурсом для создания перепутанных состояний [3–5]. На сегодняшний день экспериментально доступны только малые величины нелинейности ($\chi \sim 10^{-3} - 10^{-2}$ [6, 7]), поэтому перепутанность состояний, полученных в результате кросс-керровского взаимодействия оптических мод, является слабой и требует дальнейшего усиления. Такое усиление обеспечивается путем осуществления специальным образом сконструированного измерения [5,8-9].

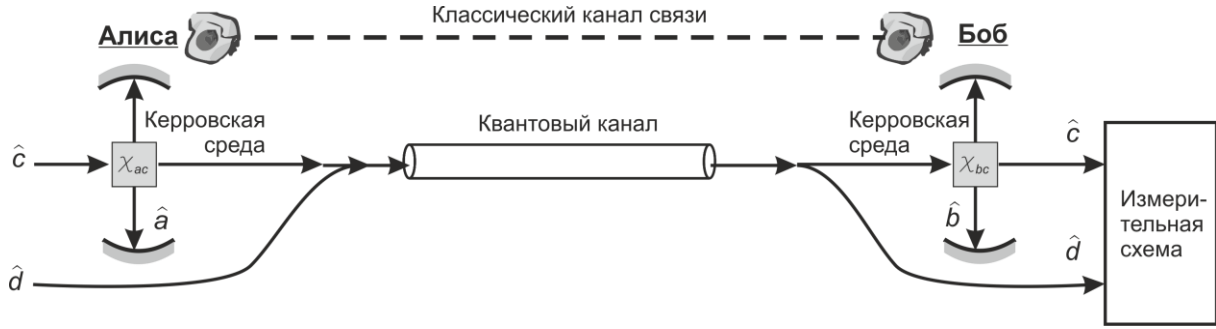


Рис. 1. Схема создания перепутанности [5]: Алиса prepares перепутанное состояние мод поля a и c , затем пересылает вспомогательное поле c и опорное поле d Бобу по квантовому каналу; Боб осуществляет нелинейное взаимодействие полей b и c и измеряет конечное состояние вспомогательного поля c (используя опорное поле d). При получении успешного исхода измерения, Боб сообщает по классическому каналу связи Алисе об успешном создании перепутанности (в противном случае последовательность операций повторяется).

Исходное состояние мод a, b, c до усиления перепутанности имеет следующий вид [5]:

$$|\Psi_0\rangle_{abc} = \sum_n Q_n(\gamma) |\alpha e^{i\chi n}\rangle_a |\beta e^{i\chi n}\rangle_b |n\rangle_c, \quad (1)$$

где α, β и γ - амплитуды исходных когерентных состояний рассматриваемых мод; χ - эффективная интенсивность нелинейного взаимодействия; $Q_n(\gamma) = e^{-|\gamma|^2/2} \gamma^n / \sqrt{n!}$. Для заданного требуемого конечного состояния $|\Psi_f\rangle_{ab}$ можно найти такое состояние $|\phi\rangle_c$ моды c , что справедливо представление $|\Psi_0\rangle_{abc} = |\Psi_f\rangle_{ab} \otimes |\phi\rangle_c + \sum_j |\phi_j\rangle_{ab} \otimes |\xi_j\rangle_c$. Тогда для получения конечного состояния $|\Psi_f\rangle_{ab}$ достаточно провести над модой c измерение, *исключающее* состояния $|\xi_j\rangle_c$ (положительный исход такого измерения подтверждает, что мода c не находилась ни в одном из состояний $|\xi_j\rangle_c$). В работе [5] описана схема, *исключающая* заданный набор когерентных состояний (КС) $|\gamma_i\rangle, i = \overline{1, K}$, которая может быть реализована с применением только линейных оптических элементов и детекторов, не разрешающих число фотонов. Суть такого измерения – когерентный сдвиг исходного состояния на величины, обратные амплитудам КС $|\gamma_i\rangle$, и детектирование фотонов в моде после этого, свидетельствующее о том, что исходное состояние не являлось КС $|\gamma_i\rangle$. В приближении малых амплитуд $|\gamma|^2 \ll 1$ данное измерение является проекционным [5]. В общем случае требуется описание на основе формализма

положительной операторнозначной меры (POVM) [10]. Можно показать, что, независимо от слабости передаваемых сигналов, действие измерительной схемы описывается следующим оператором:

$$\Pi_{elim} = \sum_{\mu} \xi_{\mu} : \exp \left[-\Gamma_{\mu} (\hat{c}^{\dagger} - \gamma_{\mu}^*) ((\hat{c} - \gamma_{\mu})) \right] : , \quad \Pi_{elim} |\gamma_i\rangle_c = 0, \quad (2)$$

где двоеточие обозначает нормальное упорядочивание полевых операторов, а параметры ξ_{μ} , Γ_{μ} и γ_{μ} находятся из соотношения

$$\prod_{i=1}^K \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{q^2}{2} |\gamma_x - \gamma_i|^2 \right] \right\} = \sum_{\mu} \xi_{\mu} \exp \left[-\Gamma_{\mu} |\gamma_x - \gamma_{\mu}|^2 \right]. \quad (3)$$

Вероятность успешного усиления перепутанности без учёта неидеальности фотодетекторов определяется выражением $p_1 = {}_{abc} \langle \Psi_0 | I_a \otimes I_b \otimes \Pi_{elim} | \Psi_0 \rangle_{abc}$.

2. Выбор пространства наиболее вероятных состояний моды c

Множество состояний $|\xi_j\rangle_c$, требуемых для точного разложения исходного состояния $|\Psi_0\rangle_{abc}$, является бесконечным. Поскольку реализуемы измерения, исключающие только конечный набор КС $|\gamma_i\rangle$, процедура усиления перепутанности должна включать исключение конечного набора состояний $|\xi_j\rangle_c$. Достичь достаточной точности разложения $|\Psi_0\rangle_{abc} \approx |\Psi_f\rangle_{ab} \otimes |\varphi'\rangle_c + \sum_{j=1}^K |\phi_j\rangle_{ab} \otimes |\xi'_j\rangle_c$ исходного состояния по конечному базису можно, рассмотрев пространство наиболее вероятных состояний Ω_c моды c , удовлетворяющее условию $\delta = |(1 - P_{\Omega_c}) | \Psi_0 \rangle_{abc}| \ll 1$.

В работе [5] в качестве пространства Ω_c рассматривалась линейная оболочка нескольких первых фоковских состояний $|n\rangle_c$. При этом условие $\delta \ll 1$ выполнялось вследствие малости амплитуды передаваемого сигнала $|\gamma|^2 \ll 1$. В общем случае, без приближения малости $|\gamma|^2$, пространство Ω_c может быть построено на основе собственных векторов матрицы плотности

$$\rho_c = Tr_{ab} (|\Psi_1\rangle_{abc} \langle \Psi_1|) = \sum_{j=0}^{\infty} \lambda_j |v_j\rangle_c \langle v_j|. \quad (4)$$

Быстрое убывание собственных значений λ_i , $\lambda_{i+1} \ll \lambda_i$, позволяет выбрать в качестве пространства наиболее вероятных состояний Ω_c линейную оболочку, натянутую на K первых векторов $|v_j\rangle_c$. Оценка величины δ при $\chi = 10^{-2}$, $\alpha = \beta = \gamma = 3$ даёт значение порядка 10^{-8} и 10^{-12} для $K = 2$ и $K = 3$ соответственно.

Для проведения аналитических расчетов более удобным оказывается симметричный базис следующего вида:

$$|u_0\rangle_a = \left| \alpha e^{i\chi|\gamma|^2} \right\rangle_a, \quad |u_1\rangle_a = \frac{\hat{a}^{\dagger} \hat{a} - |\alpha|^2}{|\alpha|} |u_0\rangle_a, \quad |u_2\rangle_a = \frac{(\hat{a}^{\dagger})^2 \hat{a}^2 - 2\hat{a}^{\dagger} \hat{a} + |\alpha|^4}{\sqrt{2}|\alpha|^2} |u_0\rangle_a; \quad (5)$$

$$|u_0\rangle_b = \left| \beta e^{i\chi|\gamma|^2} \right\rangle_a, \quad |u_1\rangle_b, \quad |u_2\rangle_b; \quad |u_0\rangle_c = \left| \gamma e^{i\chi(|\alpha|^2 + |\beta|^2)} \right\rangle_c, \quad |u_1\rangle_c, \quad |u_2\rangle_c, \quad (6)$$

где вектора $|u_1\rangle_b, |u_2\rangle_b, |u_1\rangle_c, |u_2\rangle_c$ рассчитываются аналогично векторам $|u_1\rangle_a, |u_2\rangle_a$. Набор векторов $|u_0\rangle_c, |u_1\rangle_c, |u_2\rangle_c$ близок к набору собственных векторов $|v_1\rangle_c, |v_2\rangle_c, |v_3\rangle_c$ (точность совпадения проекторов на соответствующие подпространства отличается от единицы на величину 10^{-4}), что позволяет выбрать линейную оболочку состояний $|u_0\rangle_c, |u_1\rangle_c, |u_2\rangle_c$ в качестве пространства Ω_c .

3. Выбор конечного и исключаемых состояний

При разложении по базису $|u_i\rangle_c$ с учётом малости параметра χ состояние системы до измерения (1) принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} |\Psi_1\rangle_{abc} = & \left((1 - \alpha^2 \gamma^2 \chi^2) |u_0\rangle_c - \alpha^2 \gamma \chi^2 |u_1\rangle_c - \sqrt{2} \alpha^2 \gamma^2 \chi^2 |u_2\rangle_c \right) |\Phi_0\rangle_{ab} + \\ & + (i\alpha\gamma\chi) \left(\frac{i\gamma\chi}{\sqrt{2}} |u_0\rangle_c + \frac{2+i\chi}{\sqrt{2}} |u_1\rangle_c + i\gamma\chi |u_2\rangle_c \right) |\Phi_1\rangle_{ab} + \\ & + (i\alpha\gamma\chi)^2 \left(\sqrt{2} |u_0\rangle_c + \frac{\sqrt{2}}{\gamma} |u_1\rangle_c + 2 |u_2\rangle_c \right) |\Phi_2\rangle_{ab} + O(\chi^3) = \\ & = |f_0\rangle_c |\Phi_0\rangle_{ab} + |f_1\rangle_c |\Phi_1\rangle_{ab} + |f_2\rangle_c |\Phi_2\rangle_{ab} + O(\chi^3), \end{aligned} \quad (7)$$

где состояние $|\Phi_0\rangle_{ab} = |u_0\rangle_a |u_0\rangle_b$ не обладает перепутанностью; состояния $|\Phi_1\rangle_{ab} = (|u_0\rangle_a |u_1\rangle_b + |u_1\rangle_a |u_0\rangle_b) / \sqrt{2}$ и $|\Phi_2\rangle_{ab} = (|u_0\rangle_a |u_2\rangle_b + \sqrt{2} |u_1\rangle_a |u_1\rangle_b + |u_2\rangle_a |u_0\rangle_b) / 2$ описывают перепутанную пару кубитов и кутритов соответственно. В полученном выражении нормы векторов $|f_0\rangle_c, |f_1\rangle_c$ и $|f_2\rangle_c$ имеют порядок 1, χ и χ^2 соответственно.

Представление исходного состояния (7) естественным образом включает состояния мод a и b , обладающие различной степенью перепутанности. В частности, видно, что для получения конечного состояния системы кубитного типа $|\Phi_1\rangle_{ab}$ необходимо осуществить исключение векторов $|f_0\rangle_c$ и $|f_2\rangle_c$. С учетом малости параметра χ исключение даже одиночного КС

$$|\gamma_1\rangle_c = |u_0\rangle_c = \left| \gamma e^{2i\chi|\alpha|^2} \right\rangle_c \quad (8)$$

позволяет достичь достаточной точности.

Для получения кутритного состояния $|\Phi_2\rangle_{ab}$ необходимо исключить вектора $|f_0\rangle_c$ и $|f_1\rangle_c$ из состояния моды c . В пространстве, образованном данными векторами, с точностью до $O(\chi^3)$ можно выбрать в качестве базиса два КС

$$|\gamma_{1,2}\rangle_c = \left| \gamma \exp \left[-\chi^2 \gamma^2 \left(\frac{1}{2} + |\alpha|^2 + \frac{6|\alpha|^2 + 1}{2\sqrt{8|\alpha|^2 + 1}} \right) \right] \exp \left[2i\chi \left(|\alpha|^2 + \frac{1 \pm \sqrt{1 + 8|\alpha|^2}}{2} \right) \right] \right\rangle_c. \quad (9)$$

Исключение данных КС обеспечивает точность $O(\chi^3)$, достаточную для создания требуемого состояния.

4. Вероятность успешного исхода и частота генерации конечного состояния

Амплитуда передаваемого когерентного состояния γ ограничена шумами в канале и быстро убывает при увеличении расстояния между лабораториями L , что приводит к убыванию вероятности успешного усиления перепутанности p_1 и частоты генерации требуемого перепутанного состояния $\nu = p_1 c / L$ (сплошные линии на рисунках 2(а) и 2(б)), где c – скорость передачи сигнала по квантовому каналу.

В схеме с одним квантовым повторителем перепутанность создаётся на сегментах длиной $L/2$, а затем переносится на весь участок длины L . Это позволяет увеличить интенсивность передаваемого сигнала γ и повысить частоту успешных исходов ν (штриховые линии на рисунках 2(а) и 2(б)). При моделировании данной схемы эффективность повторителя предполагается равной $1/2$ [11].

Из рисунка 2 видно, что применение повторителя даёт существенное преимущество на расстояниях более 35 км для кубитов и более 20 км для кутритов. Использование трех повторителей обеспечивает дальнейшее повышение эффективности, начиная с расстояний 70 км для кубитов и 40 км для кутритов соответственно.

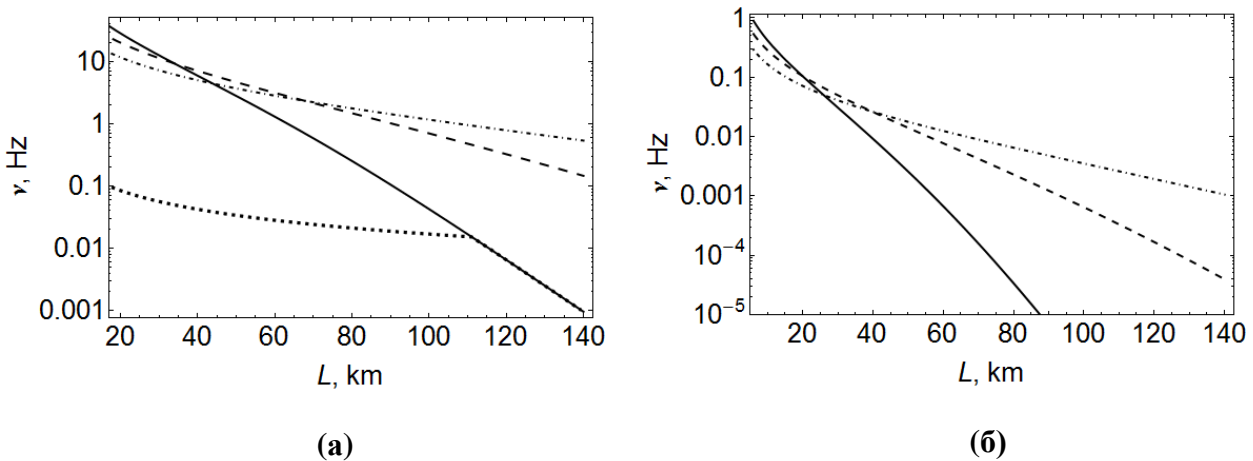


Рис. 2. Зависимость частоты успешной генерации кубитных (а) и кутритных (б) состояний от длины квантового канала L . Пунктирная линия соответствует методу, описанному в работе [5]; сплошные – модификации метода, предложенная в настоящей работе, без использования повторителей; штриховые и штрихпунктирные линии соответствуют схемам с одним и тремя повторителями.

Заключение

Представленная модификация метода создания перепутанных состояний, предложенного в работе [5], обеспечивает его применимость вне зависимости от слабости передаваемых сигналов. Разработанный подход позволяет осуществлять первичное создание перепутанности в схеме с квантовыми повторителями и существенно повышает эффективность процесса создания перепутанных состояний на больших и средних расстояниях.

Літэратура

1. Garanin, D. A. Quantum entanglement of a tunneling spin with mechanical modes of a torsional resonator / D. A. Garanin, E. M. Chudnovsky // *Phys. Rev. X.* -- 2011. -- Vol. 1. -- P. 011005.
2. Steiner, M. Universal enhancement of the optical readout fidelity of single electron spins at nitrogen-vacancy centers in diamond / M. Steiner, P. Neumann, J. Beck [et al.] // *Phys. Rev. B.* -- 2010. -- Vol. 81. -- P. 035205.
3. Louis, S. G. R. Weak non-linearities and cluster states / S. G. R. Louis, K. Nemoto, W. J. Munro, T. P. Spiller // *Phys. Rev. A.* - 2007. - Vol. 75. - P. 042323.
4. Van Loock, P. Hybrid quantum repeater using bright coherent light / P. van Loock, T. D. Ladd, K. Sanaka [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* - 2006. - Vol. 96. - P. 240501.
5. Kilin, S. Ya. Optical qudit-type entanglement creation at long distances by means of small cross-Kerr nonlinearities / S. Ya. Kilin, A. B. Mikhalychev // *Phys. Rev. A.* - 2011. - Vol. 83. - P. 052303.
6. Toulouse, J. Optical nonlinearities in fibers: Review, recent examples, and systems applications / J. Toulouse // *Journal of Lightwave Technology.* -- 2005. -- Vol. 23, №11. -- P. 3625-3641
7. Kang, H. Observation of large Kerr nonlinearity at low light intensities / H. Kang, Y. Zhu // *Phys. Rev. Lett.* -- 2003. -- Vol. 91, №9. -- P. 093601.
8. Kilin, S. Ya. Continuous variable entanglement creation over long distances / S. Ya. Kilin, A. B. Mikhalychev // *Proc. SPIE.* - Vol. 6726. - USA: International Society for Optical Engineering, 2007. - P. 67263D.
9. Kilin, S. Ya. Long distance entanglement of continuous variables in fiber / S. Ya. Kilin, A. B. Mikhalychev // *Nonlinear Phenomena in Complex Systems.* - 2009. - Vol. 12, № 2. - P. 150-158.
10. Nielsen, M. A. and I. L. Chuang, *Quantum computation and quantum information*, Cambridge University Press, 2000, 704 pp.
11. Calsamiglia, J. Maximum efficiency of a linear-optical Bell-state analyzer. / J. Calsamiglia, N. Lütkenhaus, // *Applied Physics B: Lasers and Optics.* – 2000. – Vol. 72, №1, - P. 67-71.

Method for non-classical optical states generation on the basis of entanglement enhancement and quantum repeaters

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

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

^b*Belarusian State University, 220030 Minsk, Belarus*

E-mail: ilkarusei@gmail.com

Method for creating entangled pairs of optical analogues of qubits and qutrits over long distances with quantum repeaters is proposed. Initial generation of entanglement between repeaters is achieved by using weak local cross-Kerr interaction and probabilistic entanglement enhancement by measurement. Efficiency of using quantum repeaters for entanglement swapping between chain segments over required long distance is analyzed. The probability of successful generation of the entangled pairs is estimated and the advantage of the repeaters-based protocol is demonstrated.

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

Выбор оптимальных наборов базисных состояний в томографии паттернов данных для одно- и двухмодовых оптических квантовых состояний

В. С. Реут^{a, b}, А. Б. Михалычев^a

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

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

E-mail: vadim-169@mail.ru

В данной работе исследуется возможность реконструкции одно- и двухмодовых оптических квантовых состояний на основе разложения по дискретному набору базисных состояний. Показана эффективность выбора базисных проекторов в виде дискретного набора когерентных состояний путем задания регулярной сетки на фазовой плоскости. Определены параметры оптимальных наборов квантовых состояний для квадратной решетки и спиралевидной сетки (в случае одномодовых состояний).

Ключевые слова: квантовая томография, томография паттернов данных, дискретный базис когерентных состояний.

Введение

В последнее время интенсивно расширяется область применения оптических сигналов однофотонного уровня, для которых существенно квантовое описание. Они нашли широкое применение в области квантовых вычислений и квантовой теории информации. При практической реализации квантовых методов обработки информации возникает задача количественного описания используемых оптических сигналов – реконструкции их квантовых состояний.

Для полного анализа неизвестного квантового состояния необходимы наличие достаточного количества идентичных объектов в данном состоянии и возможность осуществления любого измерения из заданного набора над каждым из объектов. Задача восстановления квантового состояния таких объектов осуществляется методами квантовой томографии.

Для осуществления большинства методов квантовой томографии требуется наличие тщательно откалиброванной измерительной установки. Калибровка современных измерительных установок может быть сопряжена с существенными трудностями. Существует альтернативный перспективный подход, описанный в работах [1,2], – томография паттернов данных. Подход основан на сравнении данных, полученных при измерении неизвестного сигнала, с данными, полученными для известного набора базисных состояний (паттернами данных). При этом метод не чувствителен к изъянам измерительной установки, т.к. все они учитываются при измерении паттернов данных.

Эффективность томографии паттернов данных существенным образом зависит от используемого базисного набора состояний. В связи с этим в данной работе производится анализ оптимальности выбора таких состояний.

1. Томография паттернов данных

Первым этапом томографии паттернов данных является измерение откликов детектирующей системы (паттернов данных) для набора известных базисных состояний. Далее аналогичные измерения производятся для неизвестного исследуемого сигнала. Полученные отклики соотносятся с известными данными, и на основе находится представление исследуемого состояния в виде линейной комбинации базисных.

Ключевым моментом является представление некоторого квантового состояния как смеси состояний, выбранных подходящим образом, с положительными и отрица-

тельными весами. Предполагается, что матрица плотности неизвестного состояния ρ может быть представлена следующим образом:

$$\rho = \sum_{\xi} x_{\xi} \sigma_{\xi}, \quad (1)$$

где коэффициенты x_{ξ} являются действительными числами (не обязательно положительными), а σ_{ξ} – матрицы плотности, описывающие набор базисных состояний.

На языке положительно определенной операторозначной меры k -ый исход в j -ом измерении может быть описан элементом Π_{jk} . Результатом измерений, проводимых с конечным числом повторений над набором копий исследуемого состояния, являются наборы частот $f_{jk}^{(\xi)}$ для базисных состояний и $f_{jk}^{(\rho)}$ для неизвестного состояния. В пределы большого числа повторений измерений эти частоты приближенно равны вероятностям обнаружения исхода k в j -ом измерении для соответствующих состояний:

$$\begin{cases} f_{jk}^{(\xi)} \approx p_{jk}^{(\xi)} = \text{Tr}(\Pi_{jk} \sigma_{\xi}), \\ f_{jk}^{(\rho)} \approx p_{jk}^{(\rho)} = \text{Tr}(\Pi_{jk} \rho). \end{cases} \quad (2)$$

Учитывая представление (1) и линейность операций в соотношениях (2), получаем соотношение, связывающее частоты $f_{jk}^{(\xi)}$ и $f_{jk}^{(\rho)}$:

$$f_{jk}^{(\rho)} \approx \sum_{\xi} x_{\xi} f_{jk}^{(\xi)}. \quad (3)$$

Таким образом, минимизируя расстояние между величинами $f_{jk}^{(\rho)}$ и $\sum_{\xi} x_{\xi} f_{jk}^{(\xi)}$, можно найти коэффициенты x_{ξ} . При этом необходимо учитывать, что матрица плотности обладает единичным следом ($\text{Tr} \rho = 1$), является положительно определенной ($\rho \geq 0$) и эрмитовой ($\rho = \rho^+$). Поэтому необходимо дополнительно потребовать выполнение следующих условий для искомых коэффициентов:

$$\sum_{\xi} x_{\xi} = 1, \quad \sum_{\xi} x_{\xi} \sigma_{\xi} \geq 0, \quad x_{\xi} = x_{\xi}^*. \quad (4)$$

2. Принципы представления одно- и двухмодовых оптических квантовых состояний

Методы, применяющиеся в томографии паттернов данных, обуславливают необходимость выбора базисных состояний, создание которых не сопряжено с существенными практическими сложностями. В то же время, с точки зрения минимизации используемых ресурсов, нужно использовать как можно меньшее количество базисных состояний, обеспечивая при этом требуемую точность. Это накладывает определенные условия на выбор базисных состояний $\{\sigma_{\xi}\}$.

В настоящее время одними из наиболее просто создаваемых на практике квантовых оптических состояний являются когерентные состояния. Такие состояния создаются, например, лазерным излучением. Поэтому в дальнейшем будет использоваться дискретный набор когерентных состояний для исследования разложения широкого класса состояний.

В качестве оценки точности разложения использовалась величина точности F (fidelity), которая для двух матриц плотности ρ и σ вычисляется как $F(\rho, \sigma) = \sqrt{\rho^{1/2} \sigma \rho^{1/2}}$. F принимает значения между 0 и 1, причем она равна 1 тогда и только тогда, когда $\rho = \sigma$. Кроме того, для состоятельности оценки близости двух состояний оказывается важным то, что величина F не зависит от выбора базиса. Для используемых в работе методов оказывается важным свойство совместной вогнутости F по двум аргументам [3].

При решении задачи минимизации числа базисных состояний требуется задание минимальной допустимой точности разложения состояний. Производимые разложения имеют ценность в первую очередь при практическом применении, поэтому точность разложения должна быть выше, чем экспериментальная точность измерений, которую по порядку величины можно оценить как равную нескольким процентам [4]. Тогда отклонение точности разложения от единицы можно положить на порядок меньшей, т.е. в качестве оценки достаточной точности логично использовать величину $F \geq 0.999$.

Для различных наборов когерентных состояний решается следующая задача разложения. Имеется базисный набор состояний $\{\sigma_\xi\}$, а также матрица плотности ρ^{Real} для определенного состояния, которая, по предположению, представляется в виде (1): $\rho^{Appr} = \sum_{\xi} x_{\xi} \sigma_{\xi}$. Необходимо максимизировать величину $F(\rho^{Real}, \rho^{Appr})$, при выполнении

условий (4). Сформулированная задача является задачей выпуклой оптимизации. Для ее решения использовалась система моделирования CVX для программы MATLAB. В данной системе используется подход дисциплинированного выпуклого программирования [5]. Этот подход предполагает выполнение ряда условий, накладываемых на оптимизируемые функции. Совместная вогнутость F по двум аргументам приводит к удовлетворению всему набору данных условий.

3. Анализ оптимальности различных базисных наборов когерентных состояний

Исследования оптимальности различных базисных наборов производились для состояний с малым средним числом фотонов, которые широко используются в квантовой теории информации и квантовой оптике.

3.1. Одномодовые состояния

Для исследования оптимальности базисных наборов при разложении одномодовых состояний анализировалась точность разложения следующих состояний: однофотонного состояния $|1\rangle$; когерентного состояния $|\alpha\rangle$ с амплитудой $\alpha = 0,5$; состояния “кот Шредингера” (четной суперпозиции когерентных состояний) $Const(|\alpha\rangle + |-\alpha\rangle)$, $\alpha = 0,5$; суперпозиции вакуумного и однофотонного состояния $(|0\rangle + |1\rangle) / \sqrt{2}$.

Наиболее естественным является выбор базисных состояний на фазовой плоскости, вдоль каждой из осей которой откладывается действительная и мнимая часть комплексной амплитуды α , в виде квадратной решетки. При этом оптимизируемыми параметрами являются шаг сетки d и количество узлов решетки вдоль каждой из осей фазовой плоскости N .

Повышение точности обеспечивается уменьшением шага сетки и увеличением количества узлов решетки (количества базисных состояний). С другой стороны, если заполнять большую площадь на фазовой плоскости сеткой с малым шагом d , используется слишком большое число базисных проекторов. Эти соображения позволяют считать, что существует некоторое оптимальное соотношение между шагом сетки и числом базисных состояний. Полученные зависимости точности F от параметров N и d для исследуемых состояний позволили определить оптимальные параметры квадратной решетки: $N = 6$, $d = 0,10 - 0,15$.

Далее в качестве базисных состояний выбирались состояния в виде спиралевидной сетки на фазовой плоскости. Такая сетка рассматривалась в работе [6], однако не был закрыт вопрос оптимизации. В качестве оптимизируемых параметров для такой сетки использовались количество узлов сетки N , прирост расстояния от начала координат сетки Δr и прирост угла для следующего элемента сетки $\Delta\varphi = 2\pi m/n$, где $m, n \in \mathbb{N}$.

Были найдены следующие параметры оптимальной спиралевидной сетки: $N = 17$, $\Delta\varphi = \pi/4$, $\Delta r = 0,009 - 0,016$.

Для разложения широкого класса состояний с малым средним числом фотонов достаточно 36 состояний при выборе сетки на фазовой плоскости в виде квадратной решетки и 17 состояний для спиралевидной сетки. Разложения на основе спиралевидной сетки устойчивы к большим шумам в коэффициентах x_j . Для анализа устойчивости производилось сравнение раскладываемого состояния с результатом разложения при наличии флуктуаций в коэффициентах с гауссовым распределением с разной среднеквадратичной амплитудой ошибки. Результаты такого анализа для когерентного состояния с амплитудой $\alpha = 0,5$ представлены на Рис.1.

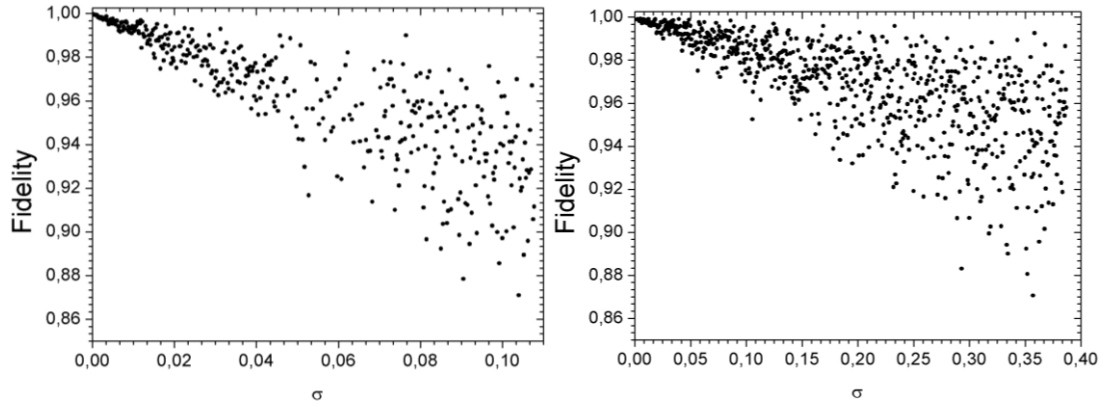


Рис. 1. Точность разложения в зависимости от среднеквадратичной амплитуды шума в коэффициентах разложения когерентного состояния с амплитудой $\alpha = 0,5$ для квадратной решетки с $N = 6$, $d = 0,15$ (слева) и для спиралевидной сетки с $N = 17$, $\Delta\varphi = \pi/4$, $\Delta r = 0,016$ (справа).

3.2. Двухмодовые состояния

При переходе к двухмодовым состояниям важно рассмотреть возможность представления перепутанных состояний. Для анализа применимости различных базисных наборов рассматриваются следующие двухмодовые состояния: $\psi = |0\rangle_1 |1\rangle_2 + |1\rangle_1 |0\rangle_2$; $\psi = |0\rangle_1 |0\rangle_2 + |1\rangle_1 |1\rangle_2$; $\psi = |\alpha\rangle_1 |-\alpha\rangle_2 + |-\alpha\rangle_1 |\alpha\rangle_2$, $\alpha = 0,5$.

Результаты оптимизации представлены на Рис.2.

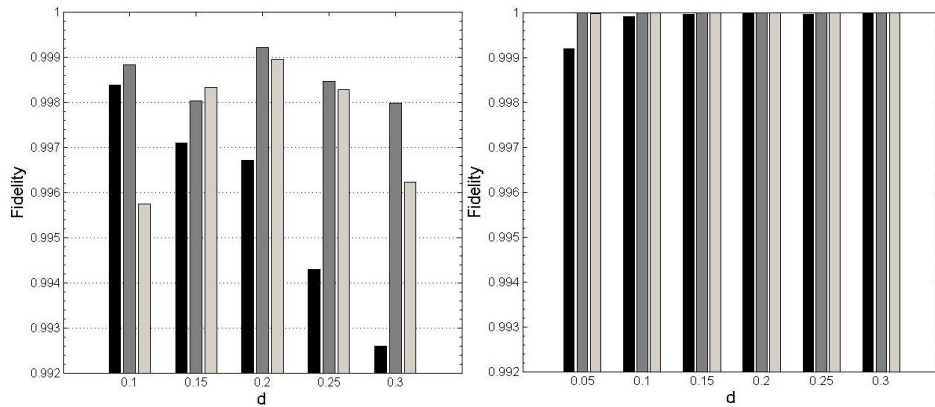


Рис. 2. Точность разложения в зависимости от шага квадратной решетки для $N = 6$ (слева) и $N = 7$ (справа). Черный цвет соответствует состоянию $|\alpha\rangle_1 |-\alpha\rangle_2 + |-\alpha\rangle_1 |\alpha\rangle_2$, темно-серый – $|0\rangle_1 |1\rangle_2 + |1\rangle_1 |0\rangle_2$, светло-серый – $|0\rangle_1 |0\rangle_2 + |1\rangle_1 |1\rangle_2$.

В качестве базисного набора выбирались состояния, представляющие собой тензорное произведение когерентных состояний каждой моды поля, выбираемых в виде квадратной решетки на фазовой плоскости: $\sigma_{\xi} = \left| \alpha_{\xi_1} \right\rangle_1 \left\langle \alpha_{\xi_1} \right| \otimes \left| \alpha_{\xi_2} \right\rangle_2 \left\langle \alpha_{\xi_2} \right|$. Оптимизируемыми параметрами здесь также являются: шаг сетки d и количество узлов решетки вдоль каждой из осей фазовой плоскости N . Разложение с требуемой точностью состояний, представляющих собой прямое произведение чистых одномодовых состояний, возможно для параметров решетки, найденных в предыдущем пункте. Рассмотрение возможности представления перепутанных состояний может привести к увеличению числа базисных состояний. Результаты, представленные на Рис.2, свидетельствуют о необходимости увеличения числа узлов решетки вдоль каждой из осей фазовой плоскости. Полученные оптимальные параметры сетки: $N = 7$, $d = 0,05 - 0,30$.

Заключение

На основании изложенного метода были определены оптимальные параметры квадратной решетки для одномодовых и двухмодовых состояний и спиралевидной сетки для одномодового случая. В случае спиралевидной сетки для разложения широкого класса состояний с малым средним числом фотонов достаточно значительно меньшего числа состояний, чем при использовании квадратной решетки. Разложения по спиралевидной сетке также обладают большей устойчивостью к шумам в коэффициентах.

Показано, что тензорное произведение двух наборов одномодовых базисных состояний, выбранных на квадратной сетке, позволяет раскладывать двухмодовые перепутанные состояния. При этом необходимо увеличение числа элементов используемых сеток по сравнению с аналогичным одномодовым случаем.

Рассмотренный в работе метод может быть использован для оценки применимости различных наборов базисных состояний при решении задач томографии паттернов данных.

Литература

1. Rehacek J, Mogilevtsev D and Hradil Z / Operational Tomography: Fitting of Data Patterns // Phys. Rev. Lett. – 2010. – Vol. 105, № 1. – P. 010402.
2. D. Mogilevtsev, A. Ignatenko, A. Maloshtan, B. Stoklasa, J. Rehacek, Z. Hradil / Data pattern tomography: reconstruction with an unknown apparatus // New J. Phys. – 2013. – Vol. 15. – P. 025038.
3. M. A. Nielsen, Quantum computation and quantum information / M. A. Nielsen, I. L. Chuang – Cambridge University Press, 2000. – 704 p.
4. M. Cooper, M. Karpinski and B. J. Smith / Quantum state estimation with unknown measurements // Nature Communications – 2014. – Vol. 5. – P. 4332.
5. M. Grant and S. Boyd and Y. Ye / Disciplined convex programming // Global Optimization: from Theory to Implementation / L. Liberti and N. Maculan, eds. – Springer, 2006. – P. 155-210.
6. J. Rehacek, D. Mogilevtsev, and Z. Hradil / Efficient algorithm for optimizing data pattern tomography // Phys. Rev. Lett. – 2014. – Vol. 89, № 5. – P. 054102.

Optimal choice of basis sets in data pattern tomography for single- and double-mode optical quantum states

V. S. Reut^{a, b}, A. B. Mikhalychev^a

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

^b *Belarusian State University, 220030 Minsk, Belarus*

E-mail: vadim-169@mail.ru

This paper analyzes the possibility of reconstruction of single- and double-mode optical quantum states based on the expansion in terms of the discrete set of basis states. We substantiate the choice of the discrete sets of coherent states by constructing regular grid on phase plane. The optimal parameters of the sets of quantum states are found in the cases of the square lattice and the helical grid of coherent projectors (for single-mode states).

Keywords: quantum tomography, data pattern tomography, discrete basis of coherent states.

Метод функций Грина для расчета сечения фотоионизации атомов

Зунг Ван Лы^а, И.Д.Феранчук^а

^аБелорусский государственный университет, 220030, Минск, Беларусь

E-mail: dvanlu@gmail.com

Регулярная теория возмущений (РТВ) в приближении эффективного заряда апробируется при вычислении сечения фотоионизации иона H⁻. Суммирование по конечным состояниям системы выполняется в замкнутой форме с помощью кулоновской функции Грина и с учетом поправок к волновым функциям основного и возбужденного состояний системы в рамках РТВ. Сравнение теоретических расчетов с известными экспериментальными данными позволяет оценить вклад различных промежуточных состояний в полное сечение.

Ключевые слова: Сечения фотоионизации; регулярная теория возмущений; функция Грина.

Введение

Задача о сечении фотоионизации отрицательного иона водорода (H⁻) представляет большой интерес для астрофизики, поскольку этот процесс в основном определяет поглощение инфракрасного и видимого излучения в фотосфере звезд в широком температурном диапазоне [1], [2]. Детальный обзор теоретических и экспериментальных результатов, полученных к настоящему времени в исследовании этого процесса, представлен в работе [3]. Как было отмечено в [3], ион H⁻ является одной из простейших систем и устранение расхождения между теорией и экспериментом имеет принципиальное значение для выяснения роли межэлектронных корреляций при описании взаимодействия атомов с внешними полями.

В некоторых случаях суммирование по конечным состояниям квантовой системы можно выразить через одночастичную функцию Грина для электрона в кулоновском поле. Недавно в нашей работе [4] было также построено аналитическое представление для функции Грина системы двух электронов в кулоновском поле, и на этой основе развита регулярная теория возмущений (РТВ) для вычисления энергии и волновых функций основного и возбужденного состояний атома гелия.

Целью настоящей работы является апробация эффективности РТВ при вычислении вероятностей переходов в квантовых системах на примере расчета полного сечения фотоионизации иона H⁻.

1. Представление полного сечения фотопоглощения через функцию Грина атомной системы

Предположим, что атомная система, состоящая из N электронов, описывается гамильтонианом с набором собственных векторов и собственных значений

$$H|\Psi_v(\xi)\rangle = E_v|\Psi_v(\xi)\rangle, \quad (1)$$

причем квантовые числа v включают как непрерывный, так и дискретный спектр, а набор переменных ξ определяется координатами и спинами всех электронов.

Введем также функцию Грина системы:

$$\begin{aligned} (H - E)G_E(\xi, \xi') &= \delta(\xi, \xi'); \\ G_E(\xi, \xi') &= -\sum_v \frac{|\Psi_v(\xi)\rangle\langle\Psi_v(\xi')|}{E - E_v} \end{aligned} \quad (2)$$

В дальнейших формулах используются атомные единицы, в которых $m = 1$ и единицами длины и энергии являются боровский радиус a_0 и атомная единица энергии ε_0 соответственно [5]:

$$a_0 = 0.529 \cdot 10^{-8} \text{ cm}; \varepsilon_0 = 27.21 \text{ eV}; \omega \rightarrow \frac{\hbar \omega [\text{eV}]}{\varepsilon_0}, \quad (3)$$

В дипольном приближении полное сечение поглощения фотона, соответствующее переходу атома из начального состояния $|\Psi_i\rangle$ в произвольное конечное состояние $|\Psi_f\rangle$ в первом порядке теории возмущений определяется следующим выражением [5]:

$$\sigma = \frac{4\pi^2\alpha}{\omega} \sum_f \left| \langle \Psi_f | (\vec{e}_s \sum_{l=1}^N \vec{\nabla}_l) | \Psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_i + \omega - E_f), \quad (4)$$

Используя тождество значений

$$\delta(E_i + \omega - E_f) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{1}{E_i + \omega - E_f - i\delta}, \quad (5)$$

формулу (5) можно преобразовать к следующему виду

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{4\pi\alpha}{\omega} \text{Im} \sum_f \frac{\langle \Psi_i(\xi) | (\vec{e}_s \sum_{l=1}^N \vec{\nabla}_l) | \Psi_f(\xi) \rangle \langle \Psi_f(\xi) | (\vec{e}_s \sum_{l=1}^N \vec{\nabla}_l) | \Psi_i(\xi) \rangle}{E_i + \omega - E_f - i\delta} = \\ &= \frac{4\pi\alpha}{\omega} \text{Im} \int d\xi d\xi' G_{E_i + \omega - i\delta}(\xi, \xi') (\vec{e}_s \sum_{l=1}^N \vec{\nabla}_l \Psi_i^*(\xi)) (\vec{e}_s \sum_{l=1}^N \vec{\nabla}_l' \Psi_i(\xi')). \end{aligned} \quad (6)$$

Таким образом, суммирование по конечным состояниям системы сводится к вычислению матричного элемента от функции Грина по волновым функциям начального состояния.

Для того, чтобы оценить эффективность рассматриваемого подхода, рассмотрим сечение фотоэффекта для водородоподобного атома с зарядом ядра Z , когда суммирование в (5) можно выполнить аналитически [5]. Тогда волновая функция основного состояния имеет простой вид

$$\Psi_i(\vec{r}) = R_{10}(r) Y_{00}(\Omega) = \frac{2Z^{3/2} e^{-Zr}}{\sqrt{4\pi}}; E_i \equiv E_0 = -\frac{Z^2}{2} \quad (7)$$

Для одноэлектронного атома аналитическое решение уравнения (2) - кулоновская функция Грина (КФГ) - хорошо известна. Она приведена, например, в [4]. Используя разложение этой функции по сферическим гармоникам и интегрируя по угловым переменным, находим:

$$\begin{aligned} \sigma &= -\frac{8\pi\alpha Z^4}{9\omega} \text{Im} \left[\nu \Gamma(2-\nu) \int_0^\infty dr \int_0^r dr' M_{\nu,3/2}(\frac{2Z}{\nu} r') W_{\nu,3/2}(\frac{2Z}{\nu} r) e^{-Z(r+r')} rr' + \right. \\ &\quad \left. + \int_0^\infty dr \int_r^\infty dr' M_{\nu,3/2}(\frac{2Z}{\nu} r) W_{\nu,3/2}(\frac{2Z}{\nu} r') e^{-Z(r+r')} rr' \right]. \end{aligned} \quad (8)$$

Интегралы в формуле (8) можно найти численно в пакете Математика с любой необходимой точностью. Расчеты показали, что полученные результаты совпадают с

результатами вычислений по формуле для сечения фотоэффекта на атоме водорода, полученными прямым суммированием по конечным состояниям [5]. Табуляции не будут видны.

2. Сечение фотопоглощения для двухэлектронной системы

В задаче о фотоионизации иона H аналитическое решение уравнений (1), (2) не найдено, поэтому для определения как волновой функции основного состояния, так и функции Грина необходимо использовать приближенные методы. В настоящей работе эти вычисления выполнены в рамках РТВ [4], которая основана на использовании в качестве нулевого приближения модели эффективного заряда.

Было построено аналитическое представление для двухчастичной КФГ $G_E^{(2)}(Z^*, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_1', \vec{r}_2')$ и во втором порядке РТВ найдено:

$$E_0 \approx -Z^2 + \frac{5}{8}Z - 0.15759; \Psi_0^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 4Z^{*3} e^{-Z^{*3}(\eta_1 + \eta_2)} Y_{00}(\Omega_1) Y_{00}(\Omega_2); \quad (9)$$

$$\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \approx \Psi_0^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \int d\vec{r}_1' d\vec{r}_2' G_E^{(2)}(Z^*, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_1', \vec{r}_2') V(1, 2) \Psi_0^{(0)}(\vec{r}_1', \vec{r}_2').$$

Для иона водорода однопараметрическая функция (9) обеспечивала точность $\square 1\%$ по сравнению с вариационным вычислением энергии с помощью пробной волновой функции основного состояния с большим числом параметров ($E_0 \approx -0.5278$).

В конечном состоянии один электрон остается связанным, а второй переходит в непрерывный спектр, поэтому корреляция между электронами достаточно мала.

Тогда с учетом симметрии волновых функций по координатам электронов выражение для сечения фотоионизации (6) в нулевом приближении РТВ принимает следующий вид:

$$\sigma \approx \frac{16\pi\alpha}{\omega} \text{Im} \sum_{v,p} \frac{\langle \Psi_0^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | (\vec{e}_s \vec{\nabla}_1) | \Psi_f^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle \langle \Psi_f^{(0)}(\vec{r}_1', \vec{r}_2') | (\vec{e}_s \vec{\nabla}_1') | \Psi_0^{(0)}(\vec{r}_1', \vec{r}_2') \rangle}{\omega + E_0 - E_f - i\delta}. \quad (10)$$

В эксперименте [3] сечение измерялось при частоте фотона, близкой к порогу ионизации. Тогда основной вклад в сумму по конечным состояниям дискретного спектра вносит переход, в котором конечный атом водорода остается в основном состоянии [4]. В то же время сумма по состояниям непрерывного спектра заменяется на КФГ аналогично (6):

$$\sigma \approx -\frac{32\pi\alpha}{\omega} \text{Im} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_1' d\vec{r}_2' G_{\omega+E_0-E_0^{(0)}-i\delta}(\vec{r}_2, \vec{r}_2') \psi_0^*(\vec{r}_1) \psi_0(\vec{r}_1') \times$$

$$\times (\vec{e}_s \vec{\nabla}_1 \Psi_0^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)) (\vec{e}_s \vec{\nabla}_1' \Psi_0^{(0)}(\vec{r}_1', \vec{r}_2')) \quad (11)$$

где $E_0^{(0)} = -Z^2/2$.

После подстановки в это выражение функций (9), (11) и (8) и значения частоты фотона $\omega = 0.042823$, соответствующей эксперименту [3], численный расчет по формуле (11) дает для сечения в нулевом приближении РТВ следующую величину (после умножения на a_0^2):

$$\sigma_{th}^{(0)} \approx 2.9 \cdot 10^{-21} m^2, \quad (12)$$

которую следует сравнить с экспериментальным значением

$$\sigma_{\text{exp}}^{(0)} \approx 4.2 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2. \quad (13)$$

Сравнение значений (12) и (13) показывает, что нулевое приближение РТВ, соответствующее независимым электронам, обеспечивает точность порядка 25% при вычислении сечения, как это имеет место и при вычислении энергии (9). Это означает, что корреляционные эффекты существенно влияют на вероятность рассматриваемого процесса. Учет следующего порядка РТВ позволяет оценить вклады различных промежуточных состояний в искомое сечение.

Рассмотрим сначала поправку, обусловленную корреляцией электронов в конечном состоянии в соответствии со вторым слагаемым в формуле (9). Эту поправку можно выразить через изменение функции Грина

$$\begin{aligned} (H_0 + V_f - E)G_f &= \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2); G_f \approx G_0 - \int G_0 V_f G_0 d\vec{r}_1' d\vec{r}_2' \equiv G_0 + G_1; \\ G_0(\vec{r}_1, \vec{r}_1'; \vec{r}_2, \vec{r}_2') &\approx G_{\omega+E_0-E_0^{(0)}-i\delta}(\vec{r}_2, \vec{r}_2') \psi_0^*(\vec{r}_1) \psi_0(\vec{r}_1') + G_{\omega+E_0-E_0^{(0)}-i\delta}(\vec{r}_1, \vec{r}_1') \psi_0^*(\vec{r}_2) \psi_0(\vec{r}_2') \\ \sigma^{(1)} &= 4 \frac{4\pi\alpha}{\omega} \text{Im} \langle \Psi_0^{(0)} | (\vec{e}_s \vec{p}) G_1 (\vec{e}_s \vec{p}) | \Psi_0^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (14)$$

Вычисление этой поправки при указанных выше параметрах дает значение:

$$\sigma_{ih}^{(1)} \approx -0.004 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2. \quad (15)$$

Дополнительный вклад в сечение связан с учетом того, что атом водорода в результате фотоионизации остается не в основном, а в одном из возбужденных связанных состояний. Вклад в сечение фотоионизации от этих состояний пренебрежимо мало, поскольку энергии фотона недостаточно для возбуждения подобных промежуточных состояний.

Еще одна поправка к сечению связана с учетом отклонения двухэлектронной волновой функции иона водорода от приближения эффективного заряда за счет корреляции электронов в основном состоянии. Было найдено численное значение этой поправки при параметрах эксперимента [3]:

$$\sigma_0^{(1)} \approx 0.19 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2. \quad (16)$$

Заключение

Полученные результаты показывают, что в нулевом порядке РТР расчет матричных элементов переходов для атомной системы обеспечивает такую же точность, как и для энергии стационарных состояний. В то же время РТР позволяет вычислить корреляционные поправки к наблюдаемым характеристикам системы без введения дополнительных вариационных параметров.

Литература

1. Aller, L.H. The Atmospheres of the Sun and Stars / L.H. Aller. - New York: Ronald Press, 2nd Ed., 1963. - 412p.
2. Motz L. Astrophysics and Stellar Structure / Waltham, MA: Ginn and Company, 1970. - 642p.
3. Vandevraye M., Babilotte Ph., Drag C. and Blondel C. / Laser measurement of the photodetachment cross-section of H⁻ at the wavelength 1064 nm // Phys. Rev. A. - 2014. - Vol. 90. - P. 013411.

4. Feranchuk I.D., Triguk V.V. / Regular perturbation theory for two-electron atoms // Phys. Lett. A . - 2011. - Vol. 375. - P. 2550-2254.
5. Berestetskii, V.B. Quantum Electrodynamics / Berestetskii V.B., Lifshitz E.M., Pitaevskii L.P. - Moscow: Nauka, 1980.

Green's function method for calculation photoionization cross section of atoms

D. V. Lu, I. D. Feranchuk

Belarusian State University, 220030 Minsk, Belarus
E-mail: dvanlu@gmail.com

Regular perturbation theory (RPT) in the approximation of the effective charge is being tested in the calculating of photoionization cross section for H^- ion. The summation over the final states of the system is carried out in the closed form by using the Coulomb Green's function, and by taking into account corrections to the wave functions of the ground and excited states of the system in the framework of RPT. Comparison of theoretical calculations and experimental data allows one to evaluate the contribution of different intermediate states in the total cross-section.

Keywords: Photoionization cross section; regular perturbation theory; Green function.

Отсканированное экспертное заключение:

Распределение начальной ионизации в рабочем объеме ионизационной камеры

Т. З. Х. Лэ^а, А. А. Хрушинский^б, С. А. Кутень^б

^а Белорусский государственный университет, 220030 Минск, Беларусь

^б Института ядерных проблем Белорусского государственного университета, 220030 Минск, Беларусь

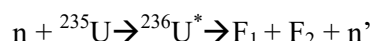
E-mail: hienle.job@gmail.com

Исследован вопрос о пространственном распределении пар ионов в рабочем объеме ионизационной камеры деления. Предложены корректные формулы для пространственного распределения начальной ионизации в плоской и цилиндрической камерах деления, которые дают правильное поведение этой величины как на поверхности радиатора, так и вдали от него.

Ключевые слова: Ионизационная камера деления, радиатор, рабочий объем, плотность пар ионов.

Введение

Ионизационная камера деления (ИКД) представляет собой газовой-разрядный детектор, предназначенный для измерения нейтронных потоков в ядерных реакторах и критических сборках. В самой популярной конструкции камеры деления ее внутренняя поверхность (радиатор) покрывается тонким слоем делящегося вещества [1] (например, U-235, U-238, Th-232, Pu-239 [2]). Обычно камера деления покрывается слоем U-235, в этом случае для регистрации нейтронов используется ядерная реакция деления



где F_1 и F_2 – осколки деления, n' – нейтроны, образованные в реакции деления.

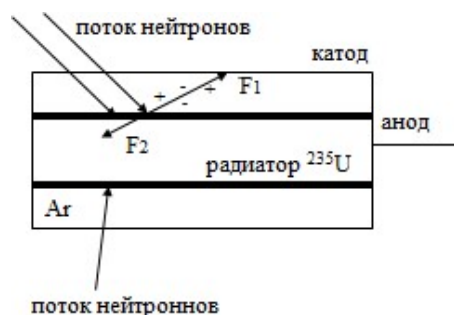


Рис. 1. Ионизационная камера деления

Осколки деления являются тяжелыми заряженными частицами с зарядом примерно $+20e$, имеющие среднюю кинетическую энергию 60-100 МэВ [1]. Так как два осколки испускаются по противоположным направлениям, один из них удерживается в радиаторе, другой осколок летит в рабочий объем камеры, наполняемый чистым газом Ar [1,3]. Этот второй осколок производит ионизацию газа (создает определенное число пар ионов Ar^+ , e^-) (см. рис. 1). При наличии высокого напряжения между электродами возникает дрейф этих ионов и электронов к соответствующим электродам и, как следствие, во внешней цепи возникает электрический ток. При расчетах параметров ИКД необходимо знать начальную плотность ионизации (плотность пар ионов), создаваемой тяжелыми заряженными частицами в рабочем объеме ионизационной камеры.

Вопросу определения пространственного распределения начальной ионизации в рабочем объеме камеры посвящено несколько публикаций. В них получены различные

формулы для оценки плотности ионизации, создаваемой всеми треками, проходящими через рабочий объем газа.

Так, в работе [3] получена приближенная формула пространственного распределения плотности ионизации в рабочем объеме цилиндрической камеры, в предположении, что частицы покидают радиатор только в направлении, перпендикулярном оси радиатора:

$$N(r) = \frac{N_{\text{fst}} R}{\pi} F_1(r), \quad (1)$$

где $N(r)$ – плотность пар ионов, создаваемая продуктами деления в рабочем объеме камеры, R – радиус радиатора, r – радиус точки наблюдения. Величина N_{fst} имеет смысл поверхностной плотности осколков деления, испускаемых поверхностью радиатора за единицу времени. Функция $F_1(r)$, характеризующая радиальную зависимость плотности ионизации, учитывает вклад от видимых с данной точки r рабочего объема областей поверхности радиатора, имеет вид

$$F_1(r) = \int_{-\arccos(R/r)}^{\arccos(R/r)} \frac{X(r') (r \cos \theta - R)}{r'^2 + R^2 - 2rR \cos \theta} d\theta, \quad (2)$$

где r' – расстояние от точки испускания до точки наблюдения (длина трека), $X(r')$ – среднее число пар ионов, созданных продуктами деления на единицу длины пройденного в газе пути (плотность ионизации вдоль трека). Интегрирование по угловой переменной соответствует суммированию вкладов от видимых с данной точки r областей поверхности радиатора.

Плотность ионизации на поверхности радиатора $r=R$ должна быть конечной величиной, и для этого случая формула (1) дает правильный предел, который равен

$$N(0) = N_{\text{fst}} X(0), \quad (3)$$

Другая, более сложная формула, в которой сделана попытка учесть произвольное направление, в котором могут вылетать осколки деления из поверхности радиатора, приведена в работе S.Chabod [4]:

$$N(r, z) = \frac{N_{\text{fst}} R}{2\pi} F_2(r, z), \quad (4)$$

$$F_2(r) = \int_{-\arccos(R/r)}^{\arccos(R/r)} \int_{z'=-h/2}^{h/2} \frac{X(r')}{r'^2 + R^2 - 2rR \cos \theta + (z - z')^2} dz' d\theta, \quad (5)$$

где z – координата вдоль цилиндрического радиатора, h – длина камеры деления. В этой формуле, однако, на поверхности радиатора при $r \rightarrow R$ интеграл логарифмически расходится, а не стремится к конечному пределу (3).

Выше приведенные примеры показывают, что требуется корректный вывод пространственного распределения начальной плотности ионизации в рабочем объеме камеры.

1. Корректная формула для начальной плотности

Проведем корректную формулу для начальной плотности ионизации N на расстоянии r от оси радиатора как следующим:

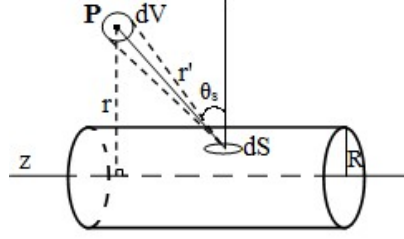


Рис. 2. К оценке плотности ионизации цилиндрической камеры

Плотность ионизации в бесконечно малом объеме dV вокруг произвольной точки P рабочего пространства камеры определяется суммированием вкладов треков, исходящими из элементарной площадки dS радиатора (см [рис. 2](#)). Следует отметить, что число пар ионов, генерированных в этом объеме всеми треками, исходящими из элементарной площадки dS радиатора, определяется величиной этой площадки и ее ориентацией относительно линии наблюдения r' (вклад вносит только перпендикулярная составляющая к этой линии). С учетом этого замечания плотность ионизации в элементарном объеме dV , обусловленная осколками деления, излучаемыми из площадки dS , будет определяться выражением:

$$dN = \frac{N_{\text{fst}}}{2\pi r'^2} X(r') \cos \theta_s dS, \quad (6)$$

где θ_s — угол между нормалью к площадке dS и линией наблюдения r' , все остальные величины имеют тот же смысл, что и в формулах (1, 4). Тогда начальную плотность ионизации $N(r)$ можно записать в виде:

$$N(r) = \frac{N_{\text{fst}}}{2\pi} \int \frac{X(r') \cos \theta_s}{r'^2} dS, \quad (7)$$

Интегрирование в (7) ведется по той части поверхности радиатора, треки из которой проходят через точку наблюдения. Это выражение отличается от формулы (4) наличием множителя $\cos \theta_s$, который существенно меняет поведение начальной плотности ионизации вблизи поверхности радиатора.

Выражение (7) может быть записано для цилиндрической камеры в виде:

$$N(r) = \frac{N_{\text{fst}} R}{2\pi} F(r, z) \quad (8)$$

$$F(r, z) = \int_{-\arccos(R/r)}^{\arccos(R/r)} \int_{-z_0}^{z_0} \frac{X(r')(r \cos \theta - R) d\theta dz}{(r^2 + R^2 - 2rR \cos \theta + (z - z')^2)^{3/2}}, \quad (9)$$

где предел интегрирования

$$z_0 = \sqrt{l^2 - (r^2 + R^2 - 2rR \cos \theta)}, \quad (10)$$

отражает тот факт, что длина трека физически ограничена его длиной пробега l .

Для плоской камеры (см. [рис 3](#)):

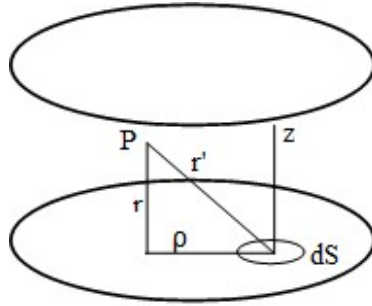


Рис. 3. К оценке плотности ионизации плоской камеры

имеем аналогичное выражение

$$N(r) = \frac{N_{fst}}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-\sqrt{l^2-r^2}}^{\sqrt{l^2-r^2}} \frac{X(r')r}{(\rho^2 + r^2)^{3/2}} \rho d\rho d\varphi, \quad (11)$$

где r – координата, перпендикулярная плоскости камеры, l – длина свободного пробега осколки деления.

Для миниатюрных цилиндрических камер, когда их длина h существенно меньше длины свободного пробега осколков деления пределы интегрирования $\pm z_0$ могут быть заменены на $\pm h/2$. Результаты, рассчитанные по формулам (8) в предположении $X(r') = \text{const} = X_0$ и нормированные на величину $\frac{N_{fst} R X_0}{2\pi}$, приведены для различных значений z вдоль длины радиатора на [рис. 4](#) для параметров $h=1$ см, $R=1.25$ мм и $r=0.125-0.525$ см

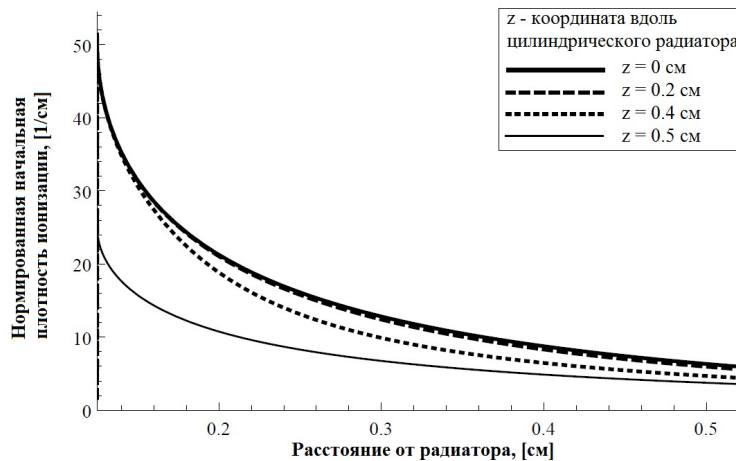


Рис. 4. Зависимость начальной плотности ионизации от радиального расстояния до радиатора в различных точках вдоль его длины.

На [рис. 5](#) приведен сравнение результатов работ [\[3\]](#), [\[4\]](#) и формулы (8)

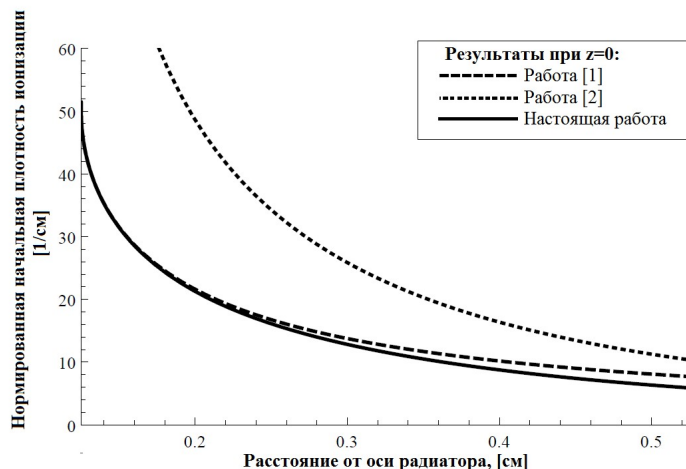


Рис. 5. Сравнение приведенной плотности ионизации для трех моделей

Заключение

Пространственное распределение плотности ионизации (8) отличается результатов, полученных в работах [3,4], и имеет правильное поведение, как на поверхности радиатора, так и вдали от него.

Литература

1. Tsoulfanidis, N. Measurement and detection of radiation, second edition / N. Tsoulfanidis. – Taylor & Francis, Washington, D.C., 1995. – 636 p.
2. Дмитриев, А.В. Нейтронные ионизационные камеры для реакторной техники / А.В. Дмитриев, Е.К. Малышев. – М: Атомиздат, 1975, 96 с.
3. Poujade O., Lebrun A. / Modeling of the saturation current of a fission chamber taking into account the distortion of electric field due to space charge effects // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 1999.- № 433. – P. 673.
4. Chabod S., Fioni G, Letourneau A, Marie F. / Modelling of Fission Chambers in Current Mode – Analytical Approach // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2006. – № 566. – P. 633 – 653.

Initial ionization distribution in active volume of ionization chamber

T.D.H. Le^a, A.A. Khrutchinsky^b, S.A. Kuten^b

^aBelarus State University, 220030 Minsk, Belarus

^bInstitute for nuclear problems of Belarus State University, 220030 Minsk, Belarus

E-mail: hienle.job@gmail.com

The question of the spatial distribution of ion pairs in the sensitive volume of the ionization fission chamber has been studied. The correct formulas of the spatial distribution of ion pairs in cylindrical and flat fission chambers, which evaluated correctly the ion pairs density in any point in the sensitive volume of the fission chamber are proposed.

Keywords: Fission ionization chamber, sensitive layer, sensitive volume, density of ion pairs.

Уровни энергии электрона в круговой квантовой точке в присутствии спин-орбитальных взаимодействий и магнитного поля

А.В. Баран^а, В. В. Кудряшов^а

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

В рамках теории возмущений получены уровни энергии для электрона в полупроводниковой круговой квантовой точке в присутствии спин-орбитальных взаимодействий Рашбы и Дрессельхауса неравных интенсивностей и внешнего однородного постоянного магнитного поля. Конфайнмент моделируется реалистической потенциальной ямой конечной глубины.

Ключевые слова: спин-орбитальные взаимодействия Рашбы и Дрессельхауса, магнитное поле, квантовая точка, уровни энергии.

Введение

Известно [1,2], что движение электрона во внутреннем слое полупроводниковой гетероструктуры можно рассматривать как двумерное в плоскости (x, y) благодаря наличию запирающей квантовой ямы по оси z , направленной перпендикулярно плоскости (x, y) . В связи с развитием нанотехнологий возрастающее значение приобретают исследования квантовых точек в гетероструктурах. Удерживающий потенциал обычно предполагается аксиально-симметричным $V_c(x, y) = V_c(\rho)$, где $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$. В [3,4] предложен простой, но достаточно адекватный моделируемой системе потенциал конечной глубины V для двумерных круговых квантовых точек. Этот потенциал имеет вид

$$V_c(\rho) = \begin{cases} 0, & 0 < \rho < \rho_o, \\ V, & \rho_o < \rho < \infty. \end{cases} \quad (1)$$

Здесь ρ_o – радиус квантовой точки.

Исследования влияния спин-орбитальных взаимодействий Рашбы [5] и Дрессельхауса [6] на состояния электрона в плоских гетероструктурах в последние годы получили широкое распространение. Внешнему однородному постоянному магнитному полю, нормальному к плоскости гетероструктуры, соответствует векторный потенциал $\mathbf{A} = \frac{B}{2}(-y, x, 0)$, где B – величина индукции. Тогда операторы взаимодействия Рашбы V_R и Дрессельхауса V_D задаются формулами

$$V_R = \alpha_R(\sigma_x P_y - \sigma_y P_x)/\hbar, \quad V_D = \alpha_D(\sigma_x P_x - \sigma_y P_y)/\hbar, \quad (2)$$

где $\mathbf{P} = \mathbf{p} + q_e \mathbf{A}$, q_e – абсолютное значение заряда электрона, σ_x и σ_y – стандартные матрицы Паули. Интенсивности этих взаимодействий зависят от используемых материалов. Вклад каждого из взаимодействий может быть измерен с применением различных экспериментальных методов [2,7].

В общем случае полное спин-орбитальное взаимодействие имеет вид $V_R + V_D$ при $\alpha_R \neq \alpha_D$. Однако значительное внимание уделяется и тому частному случаю [2,8,9], когда спин-орбитальные взаимодействия Рашбы и Дрессельхауса имеют равную интенсивность $\alpha_R = \alpha_D$. Это может быть экспериментально достигнуто благодаря тому, что интенсивностью взаимодействия Рашбы можно управлять внешним электрическим полем, а интенсивность взаимодействия Дрессельхауса можно менять, варьируя ширину квантовой ямы по оси z [1,2]. Случай равных интенсивностей в модели с удерживающим потенциалом (1) был рассмотрен в [10]. В настоящей работе для случая, когда разность интенсив-

ностей $\alpha_R - \alpha_D$ мала по сравнению с их суммой $\alpha_R + \alpha_D$, найдено приближенное решение уравнения Шредингера для электрона в квантовой точке с помощью теории возмущений.

1. Решение уравнения Шредингера

Полный гамильтониан рассматриваемой задачи представим в виде суммы $H = H_0 + H_1 + H_2$, где

$$H_0 = \frac{P_x^2 + P_y^2}{2M_{\text{eff}}} + V_c(\rho) + \left(\frac{\alpha_R + \alpha_D}{2\hbar} \right) (\sigma_x - \sigma_y)(P_x + P_y), \quad (3)$$

$$H_1 = \left(\frac{\alpha_R - \alpha_D}{2\hbar} \right) (\sigma_x + \sigma_y)(P_y - P_x), \quad H_2 = \frac{g\hbar q_e B}{4M_e} \sigma_z. \quad (4)$$

Здесь M_{eff} – эффективная масса электрона, M_e – масса электрона в вакууме, g – эффективный гиромагнитный фактор, σ_z – матрица Паули.

Будем решать полное уравнение Шредингера $H\Psi = E\Psi$ в два этапа. Сначала получим точное решение невозмущенного уравнения Шредингера $H_0\Psi_0 = E_0\Psi_0$, а потом учтем влияние добавки $H_1 + H_2$ в рамках теории возмущений. Искомые решения невозмущенного уравнения допускают факторизацию вида [10]

$$\Psi_0^\pm(x, y) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{-i\pi/4} \end{pmatrix} \exp \left[\mp i \frac{(\alpha_R + \alpha_D)M_{\text{eff}}}{\sqrt{2}\hbar^2} (x + y) \right] e^{im\phi} u(\rho), \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (5)$$

где m – квантовое число углового момента. Здесь использованы полярные координаты ρ, ϕ ($x = \rho \cos \phi, y = \rho \sin \phi$).

Перейдя к безразмерным величинам

$$r = \frac{\rho}{\rho_0}, \quad e_0 = \frac{2M_{\text{eff}}\rho_0^2}{\hbar^2} E_0, \quad v = \frac{2M_{\text{eff}}\rho_0^2}{\hbar^2} V, \quad b = \frac{q_e\rho_0^2}{2\hbar} B, \quad a = \frac{M_{\text{eff}}\rho_0}{\hbar^2} (\alpha_R + \alpha_D), \quad (6)$$

запишем радиальное уравнение

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{du}{dr} + \left(\varepsilon - v_c(r) - \frac{m^2}{r^2} - 2bm - b^2 r^2 \right) u = 0, \quad (7)$$

где

$$\varepsilon = e_0 + a^2, \quad v_c(r) = \begin{cases} 0, & 0 < r < 1, \\ v, & 1 < r < \infty. \end{cases} \quad (8)$$

Уравнение (7) с помощью соответствующей подстановки сводится к вырожденному гипергеометрическому уравнению. Частные решения выбираются таким образом, чтобы радиальная волновая функция $u(r)$ была регулярной в начале координат $r \rightarrow 0$ и стремилась к нулю на бесконечности $r \rightarrow \infty$.

Потребуем выполнения условия непрерывности для радиальной волновой функции $u(r)$ и её первой производной в граничной точке $r=1$. В результате получаем явную формулу

$$u(r) = c (br^2)^{\frac{|m|}{2}} \exp \left(\frac{-br^2}{2} \right) \begin{cases} U(\gamma_2, \beta, b) M(\gamma_1, \beta, br^2), & 0 < r < 1, \\ M(\gamma_1, \beta, b) U(\gamma_2, \beta, br^2), & 1 < r < \infty, \end{cases} \quad (9)$$

где

$$\gamma_1 = \frac{m+|m|+1}{2} - \frac{\varepsilon}{4b}, \quad \gamma_2 = \gamma_1 + \frac{\nu}{4b}, \quad \beta = |m|+1, \quad (10)$$

а $M(\alpha, \beta, \xi)$ и $U(\alpha, \beta, \xi)$ – вырожденные гипергеометрические функции [11]. Точное уравнение для определения $\varepsilon(m, \nu, b)$ имеет вид

$$\frac{\gamma_2 U(\gamma_2+1, \beta+1, b)}{U(\gamma_2, \beta, b)} + \frac{\gamma_1}{\beta} \frac{M(\gamma_1+1, \beta+1, b)}{M(\gamma_1, \beta, b)} = 0. \quad (11)$$

Значение c находится из условия нормировки $\langle \Psi_0^\pm | \Psi_0^\pm \rangle = 1$. Отметим, что функции $\Psi_0^\pm(x, y)$ ортогональны ($\langle \Psi_0^\pm | \Psi_0^\mp \rangle = 0$).

Наряду с безразмерными величинами ε и ν рассмотрим возмущение в безразмерной форме

$$h_1 = \frac{2M_{\text{eff}}\rho_o^2}{\hbar^2} H_1, \quad h_2 = \frac{2M_{\text{eff}}\rho_o^2}{\hbar^2} H_2. \quad (12)$$

Так как каждый уровень энергии невозмущенной системы является двукратно вырожденным с двумя собственными функциями (5), будем учитывать вклад возмущения по теории возмущений при наличии вырождения. В базисе собственных векторов $|\Psi_0^+\rangle$ и $|\Psi_0^-\rangle$ невозмущенного гамильтониана для диагональных матричных элементов выполняются равенства $\langle \Psi_0^\pm | h_1 | \Psi_0^\pm \rangle = 0$, $\langle \Psi_0^\pm | h_2 | \Psi_0^\pm \rangle = 0$. Недиагональные матричные элементы имеют вид

$$\langle \Psi_0^\pm | h_1 | \Psi_0^\mp \rangle = k\delta_1, \quad k = \frac{\alpha_R - \alpha_D}{\alpha_R + \alpha_D}, \quad \delta_1 = -2a \frac{\int_0^\infty J_1(2ar) u^2(r) (m + br^2) dr}{\int_0^\infty u^2(r) r dr}, \quad (13)$$

$$\langle \Psi_0^\pm | h_2 | \Psi_0^\mp \rangle = s\delta_2, \quad s = \frac{gM_{\text{eff}}}{M_e}, \quad \delta_2 = b \frac{\int_0^\infty J_0(2ar) u^2(r) r dr}{\int_0^\infty u^2(r) r dr}, \quad (14)$$

где $J_0(2ar)$ и $J_1(2ar)$ – функции Бесселя [11]. Тогда для уровней энергии получаем

$$e^\pm = \varepsilon - a^2 \pm k\delta_1 \pm s\delta_2. \quad (15)$$

Следует отметить, что в отсутствии спин-орбитального взаимодействия точное значение энергии дается выражением $e^\pm = \varepsilon \pm sb$. В связи с этим, уместно рассмотреть разность $\delta_2 - b$ как характеристику изменения зеемановского вклада при учете спин-орбитального взаимодействия для произвольных значений s .

Нормированные собственные функции нулевого приближения, которые принадлежат собственным значениям e^\pm , описываются формулами $\Psi^\pm = (\Psi_0^+ \pm \Psi_0^-) / \sqrt{2}$.

2. Численные результаты

В дополнение к аналитическим результатам представим некоторые графические иллюстрации. Выбираем эффективную массу электрона $M_{\text{eff}} = 0,067M_e$, характеризующую движение в арсениде галлия GaAs [12]. При выборе $\rho_o = 30$ нм имеют место следующие соответствия между безразмерными и размерными величинами: $a=1 \rightarrow 18,9579$ мэВ нм, $e=1 \rightarrow E=0,631933$ мэВ, $b=1 \rightarrow B=1,4565$ Тл. На рисунках приведены результаты вычислений для значений глубины потенциальной ямы $\nu = 400$.

Сплошные линии соответствуют первым уровням энергии, а штриховые – вторым уровням для трех значений углового момента ($m = 0, 1, 2$).

На рисунке 1 в безразмерном виде представлена зависимость ε от индукции магнитного поля b .

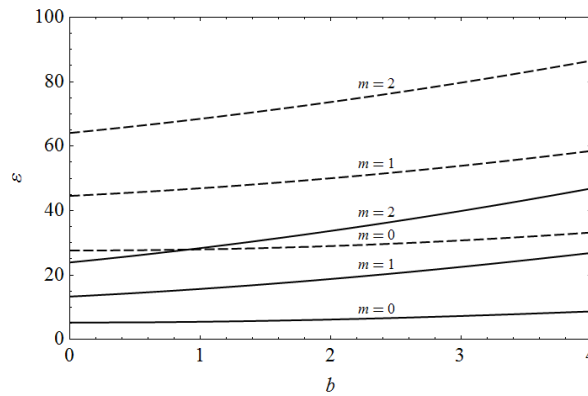


Рис. 1. Зависимость ε от b

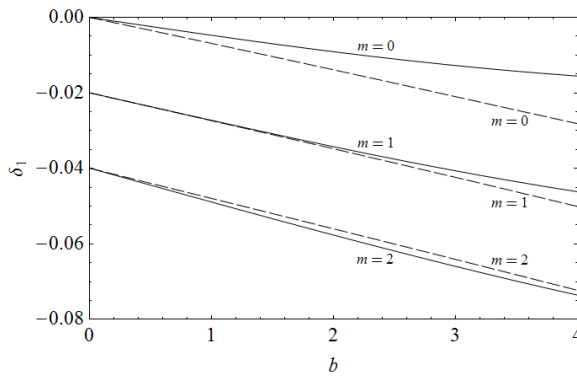


Рис. 2. Зависимость δ_1 от b при $a = 0.1$

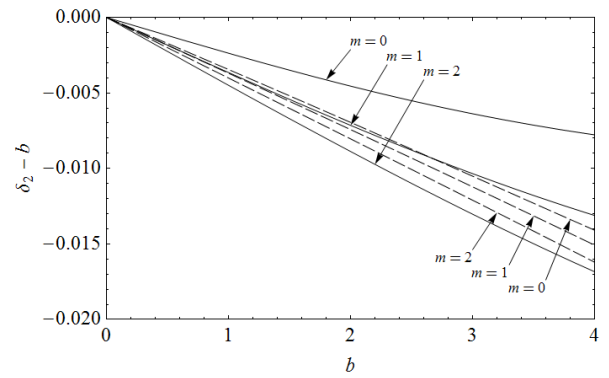


Рис. 3. Зависимость $\delta_2 - b$ от b при $a = 0.1$

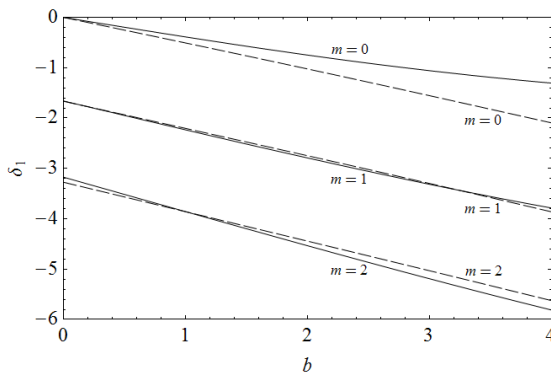


Рис. 4. Зависимость δ_1 от b при $a = 1$

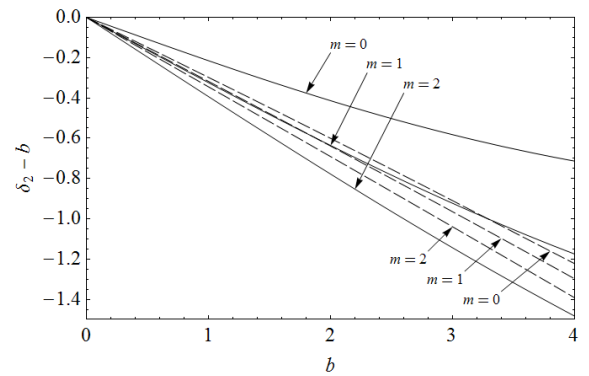


Рис. 5. Зависимость $\delta_2 - b$ от b при $a = 1$

На рисунках 2-5 показана зависимость поправки δ_1 и разности $\delta_2 - b$ от b при двух значениях суммарной интенсивности спин-орбитальных взаимодействий $a = 0,1$ и $a = 1$.

Заключение

Таким образом, в рамках теории возмущений дано описание состояний электрона в круговой квантовой точке, находящейся в полупроводниковой гетероструктуре и моделируемой реалистичным аксиально-симметричным удерживающим прямоугольным потенциалом, с учетом спин-орбитальных взаимодействий Рашбы и Дрессельхауза неравных интенсивностей в присутствии внешнего однородного магнитного поля.

Литература

1. Valín-Rodríguez M., Puente A., Serra L. // Eur. Phys. J. B. -2004. - Vol. 39. - P. 87-92.
2. Li J., Chang K. // Phys. Rev. B. - 2010. - Vol. 82. - 033304.
3. Kudryashov V.V. // Nonlinear Phenomena in Complex Systems. - 2009. - Vol. 12. P. 199-203
4. Chaplik A.V., Magarill L.I. // Phys. Rev. Lett. - 2006. - Vol. 96. - 126402.
5. Рашба Э.И. // ФТТ. - 1960. - Т. 2. - С. 1224-1238.
6. Dresselhaus G. // Phys. Rev. - 1955. - Vol. 100. - P. 580-586.
7. Meier L. et al. // Nature Physics. - 2007. - Vol. 3. - P. 650-654.
8. Schliemann J., Egues J.C., Loss D. // Phys. Rev. Lett. - 2003. - Vol. 90. - 146801.
9. Bernevig B.A., Orenstein J., Zhang S.C. // Phys. Rev. Lett. - 2006. - Vol. 97. - 236601.
10. Baran A.V., Kudryashov V.V. // Укр. фіз. журн. - 2015. - Т. 60, № 4. - С. 331–336.
11. Абрамовиц М., Стиган И. Справочник по специальным функциям. М., 1979.
12. Tsitsishvili E., Lozano G.S., Gogolin A.O. // Phys. Rev. B. - 2004. - Vol. 70. - 115316.

Energy levels of electron in circular quantum dot in the presence of spin-orbit interactions and magnetic field

A.V. Baran^a, V.V. Kudryashov^a

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

The energy levels are obtained within the framework of perturbation theory for an electron in the semiconductor circular quantum dot in the presence of the Rashba and Dresselhaus spin-orbit interactions of unequal strengths and the external uniform constant magnetic field. Confinement is simulated by the realistic potential well of finite depth.

Keywords: Rashba and Dresselhaus spin-orbit interactions, magnetic field, quantum dot, energy levels.

Двухфотонное рождение электрон-позитронных пар в нелидирующем порядке теории возмущений.

Манько А.Ю.

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

В данной статье изучен механизм двухфотонного рождения электрон-позитронных пар на адронных ускорителях и на электрон-позитронных ускорителях в нелидирующем порядке. Получены полные и дифференциальные сечения двухфотонного процесса рождения электрон-позитронных пар в нелидирующем порядке в нелидирующем порядке теории возмущений для адронных и электрон-позитронных ускорителей.

Ключевые слова: Двухфотонный механизм, петлевые интегралы, размерная регуляризация, перенормировка на массовой поверхности, электрон, позитрон, приближение эквивалентных фотонов.

Введение

Как известно механизм двухфотонного рождения электрон-позитронных пар имеет малый фон, обусловленный тем, что при его измерении детектируются как конечные электроны и позитроны, так и конечные адроны. Поэтому его удобно использовать для калибровки светимости ускорителей, поиска эффектов «новой физики» и измерения параметров Стандартной Модели. Этот процесс измерен [1-4] с высокой точностью, которая будет повышаться в дальнейшем. Как правило, он рассчитывался в лидирующем порядке ТВ [5-7, 10]. В данной работе проведен учет радиационных поправок к нему в однопетлевом приближении, что позволяет повысить точность расчета полных и дифференциальных сечений, что представляет интерес при планировании экспериментов на действующих и строящихся ускорителях.

1. Амплитуды и матричный элемент

В данной работе на основе приближения Вайцеккера – Вильямса (приближение эквивалентных фотонов) [8] рассчитан в нелидирующем порядке теории возмущений процесс рождения электрон-позитронных пар через двухфотонный механизм для физических условий ускорителей Tevatron, LHC и ILC(CLIC). Упругий случай вычислен для Tevatron, LHC и ILC(CLIC), а полуупругий и неупругий случаи - для Tevatron, LHC. Нелидирующий порядок теории возмущений описывается 236 диаграммами и амплитудами, для вычисления амплитуд использовалась калибровка t' Хофта – Фейнмана и размерная регуляризация петлевых интегралов [9, 10] в амплитудах. Для устранения бесконечностей в петлевых интегралах была применена схема перенормировки на массовой поверхности [11]. Диаграммы и амплитуды для этого процесса рассчитывались аналитически с помощью пакета FeynArts в программе Mathematica. Квадрат модуля матричного элемента рассчитывался аналитически в программе Mathematica с помощью пакета FeynCalc.

2. Полные и дифференциальные сечения

Для получения полных и дифференциальных сечений использовался пакет LoopTools, основанный на пакете FF. Их моделирование осуществлялось на Монте-Карле генераторе [12] TwoPhotonGen, написанном на C++, кроме того в расчете использовались ограничения для Tevatron, LHC и ILC(CLIC) представленные в табл. 1-3 соответственно. Для моделирования двухфотонного процесса рождения электрон-

позитронных пар использовались функции распределения γ -квантов: для протонов в приближения эквивалентных фотонов даются формулой [2]:

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

где x – доля импульса протона, уносимого γ – квантом, $q_0^2 = 0.71 \text{ ГэВ}^2$, $q_{\max}^2 = 2 \text{ ГэВ}^2$, $q_{\min}^2 = \frac{m_p^2 x^2}{1-x} \text{ ГэВ}^2$, m_p – масса протона и функция φ имеет вид [1]:

$$\varphi(\xi) = (1+ay) \left(\sum_{k=1}^3 \frac{1}{k(1+\xi)^k} - \ln(1+\xi^{-1}) \right) - \frac{(1-b)y}{4\xi(1+\xi)^3} + c \left(1 + \frac{y}{4} \right) \left(\ln \left[\frac{1+\xi-b}{1+\xi} \right] + \sum_{k=1}^3 \frac{b^k}{k(1+\xi)^k} \right), \quad (2)$$

где $a = 7.16$, $b = -3.96$, $c = 0.028$, $y = \frac{x^2}{(1-x)}$, для кварков имеют вид [1]:

$$f_q(x) = \frac{\alpha}{2\pi} \ln \frac{t_{\max}}{t_{\min}} \left(\frac{1+(1-x)^2}{x} \right), \quad (3)$$

где $t_{\min} = 2 \text{ ГэВ}^2$ и $t_{\max} = 5 \text{ ГэВ}^2$, для электронов имеет вид:

$$f_e(x) = \frac{\alpha}{\pi x} \left((1-x + \frac{x^2}{2}) \log\left(\frac{q_{\max}^2}{q_{\min}^2}\right) - (1-x) \left(1 - \frac{q_{\min}^2}{q_{\max}^2}\right) \right), \quad (4)$$

где $q_{\min}^2 = \frac{m_e^2 x^2}{1-x}$ и $q_{\max}^2 = 5 \text{ ГэВ}^2$. Для ускорителей Tevatron и LHC данный процесс рождения электрон-позитронных пар рассчитан в упругом, полуупругом и неупругом случае, а для ускорителя ILC(CLIC) – упругом случае. Для моделирования полных и дифференциальных сечений в полуупругом и неупругом случае использовались партонные распределения STEQ61.

Таблица 1. Ограничения для Tevatron.

Ограничение	Значение
$m_{e^+e^-}$	10 ГэВ
E_t	5 ГэВ
$ \eta $	2.0
Форвард-детектор $ \eta_p $	$3.6 < \eta_p < 5.2$

Результаты моделирования полных сечений для Tevatron представлены в табл.4, для LHC – представлены в табл.5, и для ILC(CLIC) – в табл. 6. Результаты моделирования дифференциальных сечений представлены на рис. 1-12, где сплошная линия для лидирующего порядка, а пунктирная линия для нелидирующего порядка. Полные и дифференциальные сечения для Tevatron получались при начальной энергии сталкивающихся протонов и антипротонов $\sqrt{s} = 1.96 \text{ ТэВ}$, для LHC – при начальной энергии сталкивающихся протонов при $\sqrt{s} = 7.0 \text{ ТэВ}$, $\sqrt{s} = 8.0 \text{ ТэВ}$, $\sqrt{s} = 13.0 \text{ ТэВ}$, $\sqrt{s} = 14.0 \text{ ТэВ}$ и для ILC(CLIC) – при начальной энергии сталкивающихся электронов и позитронов при $\sqrt{s} = 250 \text{ ГэВ}$, $\sqrt{s} = 500 \text{ ГэВ}$, $\sqrt{s} = 750 \text{ ГэВ}$, $\sqrt{s} = 1.0 \text{ ТэВ}$.

Таблица 2. Ограничения для LHC.

Ограничение	Значение
$m_{e^+e^-}$	24 ГэВ
p_t	12 ГэВ
$ \eta $	2.4
Форвард-детектор $ \eta_p $	$4.3 < \eta_p < 4.9$

Таблица 3. Ограничения для ILC(CLIC).

Ограничение	Значение
$m_{e^+e^-}$	24 ГэВ
p_t	12 ГэВ
$ \eta $	2.4
Форвард-детектор $ \eta_e $	$4.048 < \eta_e < 4.741$

Таблица 4. Полные сечения для Tevatron.

	Упругий случай	Полуупругий случай	Неупругий случай
LO σ pb	1.6993(82)	0.3590(89)	0.006909(93)
NLO σ pb	1.5954(38)	0.17417(21)	0.06882(94)

Таблица 5. Полные сечения для LHC.

	Упругий случай σ pb		Полуупругий случай σ pb		Неупругий случай σ pb	
\sqrt{s} ГэВ	LO	NLO	LO	NLO	LO	NLO
$\sqrt{s} = 8.0$	0.4983(27)	0.4684(26)	0.1104(33)	0.1053(31)	0.02311(37)	0.02165(35)
$\sqrt{s} = 8.0$	0.5394(32)	0.5044(30)	0.1219(39)	0.1159(37)	0.02573(45)	0.02456(40)
$\sqrt{s} = 13.0$	0.6964(51)	0.6598(49)	0.1706(70)	0.1672(71)	0.03883(87)	0.03759(85)
$\sqrt{s} = 14.0$	0.7220(55)	0.6831(53)	0.1833(79)	0.1745(76)	0.04284(10)	0.39979(94)

Таблица 6. Полные сечения для ILC(CLIC).

	$\sqrt{s} = 250$ ГэВ	$\sqrt{s} = 500$ ГэВ	$\sqrt{s} = 750$ ГэВ	$\sqrt{s} = 1.0$ ТэВ
LO σ pb	1.9268(17)	2.9032(37)	3.4370(54)	3.7909(69)
NLO σ pb	1.8350(16)	2.7466(35)	3.2538(52)	3.6022(67)

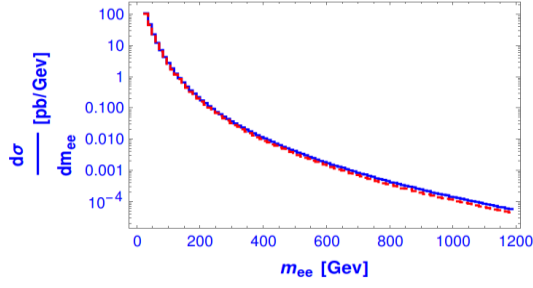


Рис. 1. Дифференциальное сечение в зависимости от инвариантной массы лептонной пары при $\sqrt{s} = 8.0$ ГэВ для LHC в упругом случае.

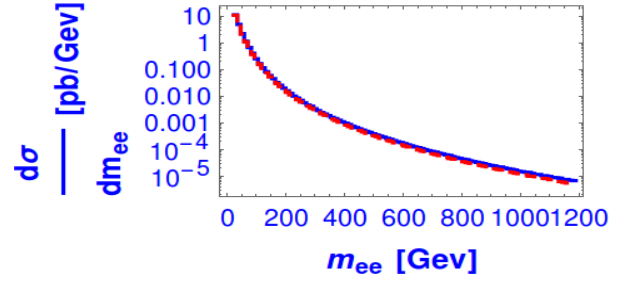


Рис. 2. Дифференциальное сечение в зависимости от инвариантной массы лептонной пары при $\sqrt{s} = 8.0$ ГэВ для LHC в полуупругом случае.

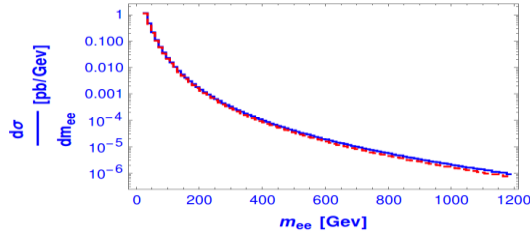


Рис. 3. Дифференциальное сечение в зависимости от инвариантной массы лептонной пары при $\sqrt{s} = 8.0$ ГэВ для LHC в неупругом случае.

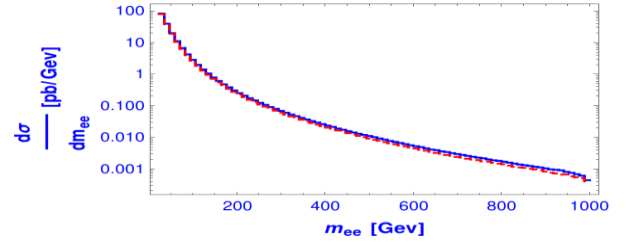


Рис. 4. Дифференциальное сечение в зависимости от инвариантной массы лептонной пары при $\sqrt{s} = 1.0$ ГэВ для ILC(CLIC).

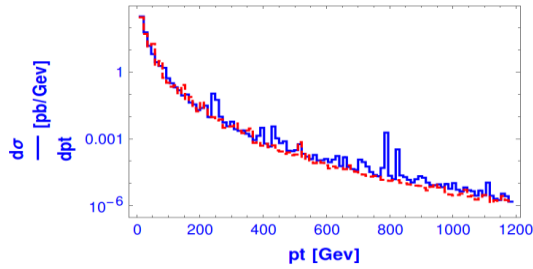


Рис. 5. Дифференциальное сечение в зависимости от поперечного импульса лептона при $\sqrt{s} = 8.0$ ГэВ для LHC в упругом случае.

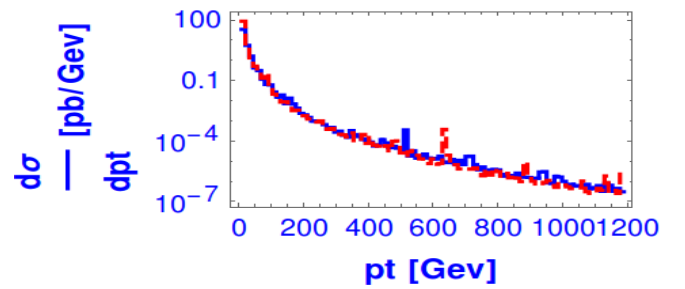


Рис. 6. Дифференциальное сечение в зависимости от поперечного импульса лептона при $\sqrt{s} = 8.0$ ГэВ для LHC в полуупругом случае.

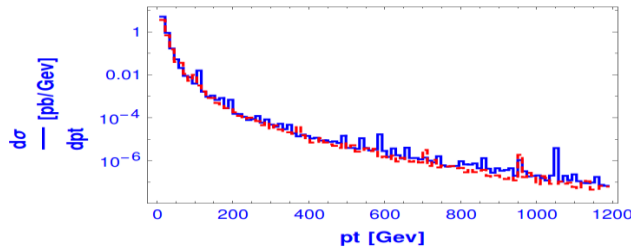


Рис. 7. Дифференциальное сечение в зависимости от поперечного импульса лептона при $\sqrt{s} = 8.0$ ГэВ для LHC в неупругом случае.

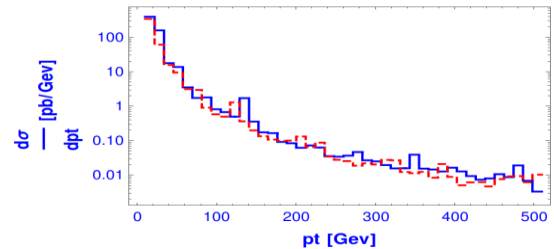


Рис. 8. Дифференциальное сечение в зависимости от поперечного импульса лептона при $\sqrt{s} = 1.0$ ГэВ для ILC(CLIC).

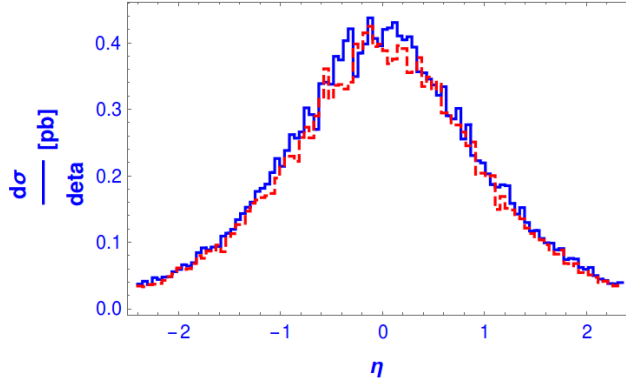


Рис. 9. Дифференциальное сечение в зависимости от псевдобыстроты лептона при $\sqrt{s} = 8.0$ ГэВ для LHC в упругом случае.

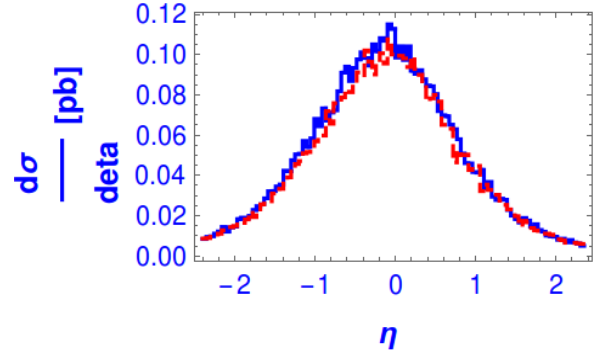


Рис. 10. Дифференциальное сечение в зависимости от псевдобыстроты лептона при $\sqrt{s} = 8.0$ ГэВ для LHC в полуупругом случае.

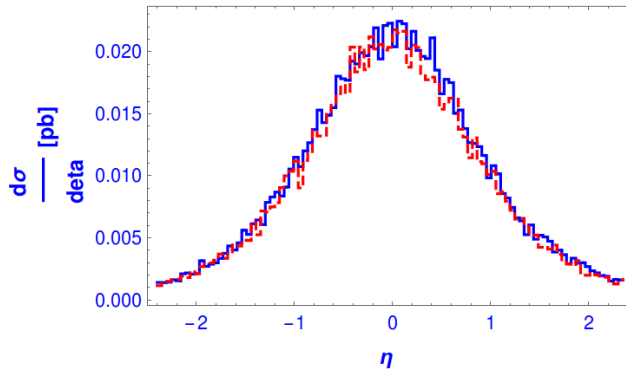


Рис. 11. Дифференциальное сечение в зависимости от псевдобыстроты лептона при $\sqrt{s} = 8.0$ ГэВ для LHC в неупругом случае.

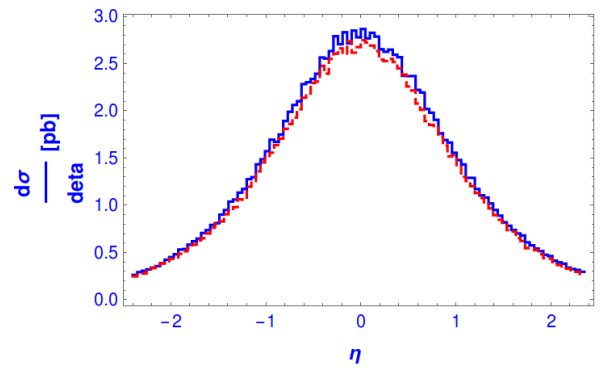


Рис. 12. Дифференциальное сечение в зависимости от псевдобыстроты лептона при $\sqrt{s} = 8.0$ ГэВ для ILC(CLIC).

Заключение

Получены полные и дифференциальные сечения процесса двухфотонного рождения электрон-позитронных пар для адронных и электрон-позитронных ускорителей в лидирующем и нелидирующем порядке. Полные и дифференциальные сечения рассчитаны для адронных ускорителей в упругом, полуупругом и неупругом случае и для электрон-позитронных ускорителей в упругом случае.

Литература

1. CDF Collaboration. Observation Exclusive Charmonium Production and $\gamma\gamma \rightarrow \mu^- \mu^+$ in pp Collisions at $\sqrt{s} = 1.96$ ТэВ hep-ex: 0902.1271v4.
2. CMS Collaboration. Observation of Exclusive Electron-Positron Production in Hadron-Hadron Collisions, hep-ex: 0611040v2.
3. CMS Collaboration. Exclusive diphoton production of dimuon pairs in proton-proton collisions at $\sqrt{s} = 7.0$ ТэВ hep-ex: 1111.5536v1.

4. ATLAS Collaboration. Measurement of exclusive $\gamma\gamma \rightarrow l^-l^+$ production in proton–proton collisions at $\sqrt{s} = 7.0$ ТэВ hep-ex: 1506.07098v2.
5. Буднев В.М. / Рождение мюонных пар во взаимодействиях адронов большой энергии // В.М. Буднев и др. Письма в ЖТЭФ. -1970. - том. 12,. - С. 349–351.
6. Budnev V.M. / The two—photon particle production mechanism. Physical problems. Applications. Equivalent photon approximation/ V. M. Budnev, I. F. Ginzburg, G. V. Mel'din, V.G. Serbo // Phys. Rep. –1975. – no. 15 –p. 181—282.
7. C.Pisano. The polarized and unpolarized photon content of the nucleon /thesis/, hep-ph: 0512306.
8. 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 – no. 45. – P. 729-730.
9. t'Hooft G. / Renormalization of massless Yang-Mills fields/G. t'Hooft // Nucl. Phys. – 1971 – B 33. – P.173-179.
10. t'Hooft G. / Regularization and renormalization of gauge fields/ G. t'Hooft, M. Veltman // Nucl. Phys. -1972.- B 44. –P. 189-213.
11. Denner A. / Techniques for the Calculation of Electroweak Radiative Corrections at the One-Loop Level and Results for W-physics at LEP200.
12. S. Weinzierl. arXiv: 0006229v1[hep-ph].

The two-photon production of electron-positron pairs at the Next-Leading order.

A. Manko

Institute of Physics NASB, 220072 Minsk, Belarus

The two-photon mechanism of production of electron-positron pairs at hadron colliders and at electron-positron collides at the next-leading order was studied in the article.. The total and differential cross sections of two-photon production of electron-positron pairs were obtained hadron and electron-positron colliders.

Keywords: two-photon mechanism, one-loop integrals, dimensional regularization, renormalization on – shell, electron, positron, approximation equivalent photon.

Физика плазмы

Пространственное распределение электронной концентрации в периферийной области положительного столба тлеющего разряда в электроотрицательных газах

А. П. Головицкий, А. В. Пелли

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: pelli.alexandr@gmail.com

Показано, что поперечное к направлению тока расслоение неизотермической плазмы положительного столба в электроотрицательных газах на области ион-ионной и электрон-ионной плазм должно иметь место и в случае наличия зависимости подвижности ионов от величины электрического поля.

Ключевые слова: тлеющий разряд, электроотрицательная плазма, положительный столб, подвижность ионов

Как показано в работах [1 – 5], характерным свойством неизотермической плазмы ($T_e \gg T_i$) положительного столба (ПС) электроотрицательных (ЭО) газов является ее поперечное к протеканию тока расслоение на области разного ионного состава и свойств. В центральной области («сердцевине») концентрации ионов – и отрицательных n_n , и положительных n_p – намного превышают концентрацию электронов n_e , т.е. плазму можно назвать ион-ионной ($i-i$). В ней поперечное поле E_x мало, близко к нулю, и имеет место близкая к свободной диффузия электронов при почти плоском профиле их концентрации. Пристеночная область («оболочка») почти не содержит отрицательных ионов (ОИ) и представляет собой электрон-ионную ($e-i$) плазму, в которой имеют место значительное поперечное электрическое поле E_x , выносящее ОИ из периферии вглубь плазмы, а также близкий к амбиполярному режим диффузии электронов и положительных ионов. В узкой области перехода от $e-i$ к $i-i$ плазме поле E_x стремится к нулю и имеют место сильные скачкообразные изменения концентраций ионов. В [1 – 5] получены также выражения для толщины оболочки и для форм профилей концентраций заряженных частиц в ней.

Результаты названных теоретических работ были получены при существенном допущении о постоянстве подвижности ионов. Но поскольку в оболочке поле E_x намного сильнее, чем в объеме плазмы [3, 6], то необходимо учесть зависимость ионной подвижности от поля [7, 8] и выяснить ее влияние на расслоение ЭО плазмы, на форму профиля n_e в оболочке, а также на толщину оболочки. Это важно для оценок скорости ионизации и продольного поля в ПС ЭО разряда, так как эти величины определяются диффузионным уходом электронов из оболочки на стенку.

Как и в [5] исходим из стационарных уравнений непрерывности, включающих ионизацию, прилипание и отлипание нейтралями (окончательный результат, впрочем, не будет зависеть от механизма гибели ОИ):

$$\begin{cases} \nabla \Gamma_e = (v_i - v_a)n_e + v_d n_n \\ \nabla \Gamma_p = v_i n_e \\ \nabla \Gamma_n = v_a n_e - v_d n_n \end{cases} \quad (1)$$

$$\Gamma_j = -D_j \nabla n_j + z_j n_j \mu_j E_x \quad (2)$$

$$\Gamma_p - \Gamma_n - \Gamma_e = 0. \quad (3)$$

Здесь $\Gamma_j, D_j, \mu_j, z_j$ — поперечные к протеканию тока потоки, коэффициенты диффузии, подвижности и знаки заряда частиц j -го сорта; индексы e, p, n соответствуют электронам, положительным и отрицательным ионам; v_i, v_a, v_d — частоты ионизации, прилипания и отлипания. Граничные условия: $n_e(x_W) = n_p(x_W) = n_n(x_W) = 0$, $\Gamma_n(x_W) = 0$, где x_W — координата стенки, отсчитываемая от центра плазмы.

Если $T_e \gg T_i$, а концентрация электронов не слишком мала, то при $\mu_e n_e \gg \mu_p n_p, \mu_n n_n$ поле E_x , согласно (2) и (3), соответствует больцмановскому:

$$E_x \cong -\frac{T_e}{ex_W} \frac{\nabla n_e}{n_e}. \text{ В [5] показано, что при сильной электроотрицательности оболочка}$$

будет много тоньше x_W , поэтому анализ процессов в оболочке можно проводить как для случая плоской геометрии (координата x также отсчитывается от центра):

$$E_x \approx -T_e \frac{1}{n_e} \frac{dn_e}{dx}. \quad (4)$$

Подставив (4) в (2), получим в пренебрежении в оболочке ионной диффузией [5]:

$$\Gamma_n = \frac{n_n \mu_n}{n_e \mu_e} D_e \frac{dn_e}{dx}, \quad \Gamma_p = -\frac{n_p \mu_p}{n_e \mu_e} D_e \frac{dn_e}{dx}. \text{ Согласно [7, 8], при сильных полях}$$

$\mu_n = b_n E^{\gamma_n}$, $\mu_p = b_p E^{\gamma_p}$, где b_n и b_p — константы, а γ_p, γ_n для различных ионов

лежат в пределах от -0.5 до 0 . Обозначим: $A_j = \frac{b_j}{x_W^2} T_e^{1+\gamma_j}$, нормируем концентрации

заряженных частиц на электронную концентрацию в центре плазмы n_{e0} и введём обозначения: $n = n_e / n_{e0}$, $N = n_n / n_{e0}$, $P = n_p / n_{e0}$. Тогда

$$\Gamma_n \approx -n_{e0} x_W^2 A_n N \left(-\frac{1}{n} \frac{dn}{dx} \right)^{1+\gamma_n} < 0, \quad (5)$$

$$\Gamma_p \approx n_{e0} x_W^2 A_p P \left(-\frac{1}{n} \frac{dn}{dx} \right)^{1+\gamma_p} > 0. \quad (6)$$

Продифференцировав (5) и (6), подставим результаты в (1) и сложим полученные уравнения. Введем нормированную координату $Y = (x_W - x) / x_W$, отсчитываемую от стенки к центру. Для оболочки можно пренебречь наличием отрицательных ионов [1 – 6] (физически малость N в оболочке вызвана сильным дрейфовым уносом ОИ полем E_x от периферии в сердцевину плазмы). Тогда получим:

$$\frac{d}{dY} \left[n \left(\frac{1}{n} \frac{dn}{dY} \right)^{1+\gamma_p} \right] \approx - \left(\frac{v_i}{A_p} + \frac{v_a}{A_n} \right) n. \quad (7)$$

Обозначим $\Omega = \frac{v_i}{A_p} + \frac{v_a}{A_n}$ и введем новую функцию $Z = \frac{1}{n} \frac{dn}{dY}$. Тогда из (7) следует:

$$\frac{d}{dn}(nZ^{1+\gamma_p}) \approx -\frac{\Omega}{Z}, \quad \text{откуда} \quad n = C \cdot (\Omega + Z^{2+\gamma_p})^{-(1+\gamma_p)/(2+\gamma_p)}, \quad \text{где } C —$$

произвольная постоянная, но должно быть $C > 0$. Разрешая относительно $\frac{dn}{dY}$, получим:

$$\frac{dn}{dY} = C^{\frac{1}{1+\gamma_p}} n^{\frac{\gamma_p}{1+\gamma_p}} \left[1 - \Omega(n/C)^{(2+\gamma_p)/(1+\gamma_p)} \right]^{\frac{1}{2+\gamma_p}}. \quad (8)$$

Начальное условие: $n(Y)|_{Y=0} = 0$. Решение (8) при любых допустимых значениях $\gamma_p > -1$ имеет смысл лишь когда $1 - \Omega(n/C)^{(2+\gamma_p)/(1+\gamma_p)} \geq 0$. При росте Y , начиная от 0, $n(Y)$ будет возрастать, а величина $1 - \Omega(n/C)^{(2+\gamma_p)/(1+\gamma_p)}$ — монотонно убывать. Но пока последняя остается положительной, будет $\frac{dn}{dY} > 0$, а $n(Y)$ будет продолжать возрастать — до тех пор, пока величина $1 - \Omega(n/C)^{(2+\gamma_p)/(1+\gamma_p)}$, а следовательно и $\frac{dn}{dY}$, не станет равной нулю. Последнее должно произойти при любых $\gamma_p > -1$. При этом $n(Y)$ достигнет максимальной величины, а поле $E_x \rightarrow 0$ (см. (4)).

Величину C удобно выбрать так, чтобы значение $n(Y)$ в максимуме равнялось бы единице; этому соответствует $C = \Omega^{(1+\gamma_p)/(2+\gamma_p)}$. Уравнение (8) тогда перейдет в

$$\frac{dn}{dY} = \Omega^{\frac{1}{2+\gamma_p}} n^{\frac{\gamma_p}{1+\gamma_p}} \left[1 - n^{(2+\gamma_p)/(1+\gamma_p)} \right]^{\frac{1}{2+\gamma_p}}. \quad (9)$$

При $\gamma_p = 0$ $n(Y) = \sin[\xi Y]$, где $\xi = \sqrt{\frac{x_W^2 e}{T_e} \left(\frac{v_i}{b_p} + \frac{v_a}{b_n} \right)}$; это совпадает с результатом, полученным в [5] для $\mu_p = \text{const}(E)$. При малых $Y \quad \forall \gamma_p > -1$ будет:

$$n(Y) \approx \Omega^{\frac{1+\gamma_p}{2+\gamma_p}} \cdot \left(\frac{Y}{1+\gamma_p} \right)^{1+\gamma_p}. \quad \text{Для произвольных } \gamma_p \text{ уравнение (9) можно решить}$$

численно и получить профили $n(Y)$ для $\mu_p \neq \text{const}(E)$ (см. рис. 1). Априорные оценки частот релевантных плазмохимических процессов для реальных ЭО разрядов можно проделать согласно рекомендациям [9].

Абсолютную величину $n(Y)$ (или $n(X) = n(1-Y)$) можно далее уточнить путем сшивки решения (9) с решением для сердцевины [5] на границе раздела i - i - и e - i -плазм. Этой границей логично положить координату Y_0 (или $X_0 = 1 - Y_0$), при

которой становится $dn/dY \approx 0$, а поперечное поле E_x в соответствии с (4) стремится к нулю. Такое малое поле уже неспособно оттеснить ОИ далее вглубь от периферии плазмы, и при $Y \approx Y_0$ концентрация ОИ начинает резко возрастать. В частности, при $\gamma_p = 0$ $Y_0 \approx \pi/(2\xi)$, что совпадает с результатом [5]. Подобная координата $Y_0 > 0$, как показано выше, имеется при любом $\gamma_p > -1$, а следовательно, можно заключить, что поперечное расслоение ЭО плазмы является лишь следствием неизотермичности плазмы и должно иметь место и при наличии зависимости ионной подвижности от поля.

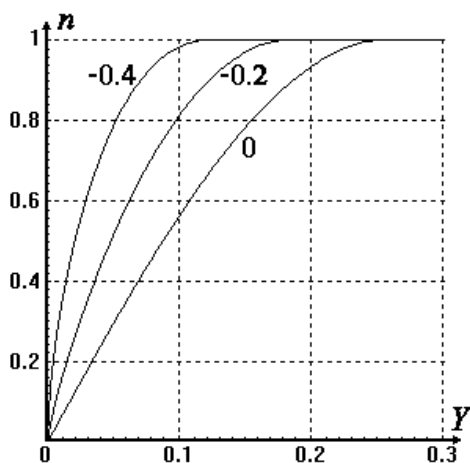


Рис. 1. Решение (9) при $\Omega = 36$ [9] и при разных γ_p (показаны у кривых)

Литература

1. Цендин Л.Д. / Расслоение газоразрядной плазмы в электроотрицательных газах // ЖТФ. – 1989 – Т. 59, №1. – С. 21 – 28.
2. Franklin R. N., Snell J. / The recombination-dominated positive column with finite ion temperature // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1994. – V. 27., №. 10. – P. 2102.
3. Головицкий А.П. / Моделирование положительного столба тлеющего разряда в смеси инертных газов и хлора с учетом диссоциации молекул хлора // ЖТФ. – 2011 – Т. 81, №3, – С. 45 – 54.
4. Богданов Е. А. и др. / Соотношения подобия (скейлинги) для пространственных распределений параметров плазмы положительного столба разряда в кислороде // ЖТФ. – 2003. – Т. 73, №. 9. – С. 70 – 77.
5. Головицкий А. П., Цендин Л. Д. / Простые аналитические формулы для оценки параметров положительного столба тлеющего разряда в электроотрицательных газах // ЖТФ. – 2014. – Т. 84, №. 3. – С. 44 – 49.
6. Volynets V. N. et al. / Experimental and theoretical study of the CF₄ DC glow discharge positive column // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1993. – Vol. 26, №. 4. – P. 647 – 656.
7. Физика атомных столкновений / Дж. Хастед [и др.]; пер. с англ. – Москва: Мир, 1965, – 712 с.
8. Ellis H.W., McDaniel E.W., Albritton D.L. et al. / Transport properties of gaseous ions over a wide energy range // Atomic data and nuclear data tables. – 1978 – V. 22. No 3. P. 179 – 217.
9. Головицкий А.П. / Оценка параметров положительного столба тлеющего разряда среднего давления, содержащего галогены // Научно-технические ведомости СПбГПУ, Физико-математические науки. – 2015. – Вып. 1 (213) – С. 69 – 74.

The spatial distribution of electron density in the peripheral region of the positive column of a glow discharge in electronegative gases

A. P. Golovitskii, A. V. Pelli

St. Petersburg Peter the Great Polytechnic University, 195251, St. Petersburg, Russia

E-mail: pelli.alexandr@gmail.com

It is shown that non-isothermal plasma stratification of the positive column in electronegative gases across the discharge current direction into regions of ion-ion and electron-ion plasmas should take place also for the common case of dependence of ionic mobility on electric field.

Keywords: glow discharge, electronegative plasma, positive column, ion mobility

Инактивация микроорганизмов и их консорциумов воздушными плазменными струями при различных токовых режимах разряда

А.В. Казак^а, А.А. Кириллов^а, И.В. Липский^а, Л.В. Симончик^а,
О. Е. Нежвинская^б, С.А. Янецкая^б, Н.В. Дудчик^б

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

^б Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены»,
220012 Минск, Беларусь

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

Получены воздушные плазменные струи в двух- и трехэлектродной конфигурациях, генерируемые тлеющим разрядом атмосферного давления на постоянном и автоконтатном токовых режимах. Методом абсорбционной ИК-спектроскопии определены концентрации биологически активных компонент. Представлены результаты инактивационного действия плазменных струй на монокультуры микроорганизмов и их консорциумы.

Ключевые слова: тлеющий разряд атмосферного давления, плазменная струя, абсорбционная ИК спектроскопия, инактивация микроорганизмов, плазменная медицина.

Введение

Особое место среди плазменных источников, применимых в биомедицинских приложениях, занимают плазменные струи, позволяющие проводить обработку объектов различных форм и размеров вне замкнутого разрядного объема. [1]. В [2] представлены результаты воздействия He/O₂, Ar/O₂, воздушной и азотной плазменных струй на основе тлеющего разряда атмосферного давления (ТРАД) на постоянном токе на бактерии *Staphylococcus aureus* и определены концентрации основных бактерицидных компонент. Показано, что наибольшим инактивационным эффектом обладает воздушная струя, вследствие наличия в ней оксида азота, диоксида азота и азотистой кислоты. В данной работе получены и сопоставлены воздушные плазменные струи как на постоянном, так и импульсно-периодическом токовом режиме генерации плазмы в двух- и трехэлектродной конфигурации электродов, определены концентрации образующихся бактерицидных компонент и представлены результаты инактивационного действия струй на монокультурах и консорциумах микроорганизмов.

1. Экспериментальная установка

Разрядное устройство представляет собой кварцевую цилиндрическую разрядную камеру с внутренним

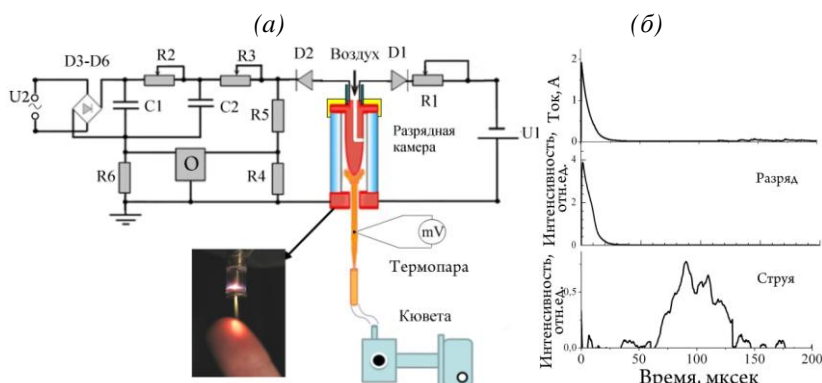


Рис.1. Блок-схема экспериментальной установки (а) и осциллограммы тока одиночного импульса и интенсивности свечения струи (б).

диаметром 8 мм, внутри которой расположены закругленный катод (стержень диаметром 6 мм) и плоский анод толщиной 4 мм из нержавеющей стали.

Межэлектродный промежуток равен 0,7 мм. Расход рабочего газа равен

5 л/мин. Генерируемая в ТРАД плазма выносится вместе с потоком газа через центральное отверстие в аноде диаметром 1,5 мм в окружающий воздух на расстояние до 1–2 см (видимое свечение плазмы), при этом диаметр струи составляет 2 мм.

Схема электрической цепи и системы диагностики разряда показана на Рис. 1, а. Первый источник U_1 – постоянного тока с напряжением до 3 кВ. Данное значение напряжения больше, чем напряжение пробоя для межэлектродного промежутка 0,7 мм в воздухе при атмосферном давлении. Задача этого источника питания: обеспечить зажигание и непрерывное поддержание микроразряда [3] при любом потоке воздуха в диапазоне 1–10 л/мин. Балластное сопротивление R_1 до 300 кОм выбирается таким образом, что ток разряда не превышал 10 мА. Для реализации импульсно-периодического режима используется высоковольтный источник переменного тока U_2 с напряжением 1,5–4 кВ с частотой сети или на частоте 400 Гц, который позволяет повышать ток разряда до нескольких сотен миллиампер и менять форму импульса тока (постоянный, пульсирующий, самопульсирующий и т.д.). Для регистрации соответствующих осциллограмм напряжения и тока используется осциллограф О (С8-40, Белвар). Автоколебательный режим реализуется с использованием RC-контура, индуцирующего релаксационные колебания с частотами до 100 кГц [4].

На Рис. 1, б представлены осциллограммы тока одиночного импульса и интенсивности свечения плазменной струи. Длительность импульсов тока составляет 5–10 мкс. Импульс свечения разряда по длительности подобен импульсу тока, а свечение струи появляется спустя примерно 100 мкс после разрядного импульса. Это время определяется временем прохождения воздуха со скоростью 40–50 м/с между активной областью разряда и точкой наблюдения в струе.

С целью наработки большей концентрации бактерицидных компонент получена струя с помощью двухсекционной камеры с конфигурацией трех электродов (Рис. 2). Источник U_1 используется для генерации разряда в верхней секции камеры между электродами C_1 - A_1 . Источник U_2 используется для создания разряда в нижней секции камеры между электродами A_1 - A_2 . Различные формы токовых режимов реализуются с использованием U_2 .

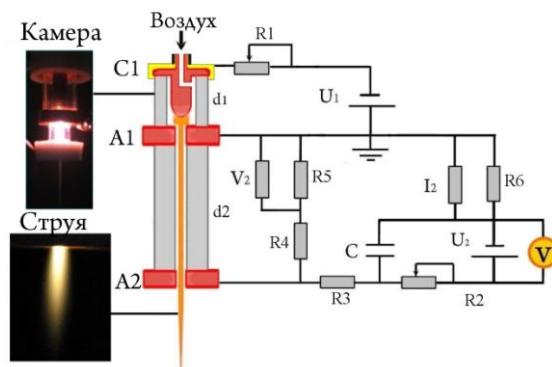


Рис.2. Схема генерации воздушной плазменной струи в трехэлектродной конфигурации.

Рабочий газ проходит через область разряда C_1 - A_1 (1 мм), затем плазма частично выносится через центральное отверстие в аноде A_1 в другой межэлектродный промежуток A_1 - A_2 (7 мм). Плазменная струя снаружи разрядной камеры образуется потоком газа в окружающий воздух через отверстие в электроде A_2 , ее длина составляет около 4 см.

2. Бактерицидные компоненты плазменных струй

Концентрация бактерицидных компонент плазменных струй определялась методом абсорбционной ИК-спектроскопии. Спектры поглощения регистрировались с помощью ИК Фурье-спектрометра Nexus (Thermo-Nicolet) с газовой кюветой 186-0305 (Perkin-Elmer). Регистрация спектров производилась с использованием DTGS-детектора в спектральном диапазоне 600–4000 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹ после 128 сканов. Оптический путь газовой кюветы составлял 135 см. Забор газа в кювету проводился с

помощью трубки диаметром 3,5 мм, которая помещалась на ось струи параллельно газовому потоку. Вычисление спектров поглощения осуществлялось с использованием базы спектральных данных HITRAN [5]. Мольные доли бактерицидных компонент плазменных струй определялись на расстоянии 1 см от анода.

Переход от режима на постоянном токе к автоколебательному токовому режиму позволяет создать более благоприятные условия для генерации химически активных частиц вследствие повышения эффективности ионизации и уменьшения температуры из-за отсутствия нагревания газа между импульсами. Мольные доли бактерицидных компонент плазменных струй, генерируемых в двухэлектродной газоразрядной камере, при различных режимах разряда представлены в [4]. Показано, что прослеживается тенденция роста концентраций бактерицидных компонент с увеличением вкладываемой мощности. Однако, с точки зрения создания холодных плазменных струй следует оценивать рассмотренные режимы горения разряда, сопоставляя концентрации, отнесенные к единице вкладываемой мощности. Оптимальным по этому критерию является автоколебательный режим (16 ppm/Вт), при концентрациях бактерицидных компонент NO – 140 ppm, NO₂ – 50 ppm, HNO₂ – 16ppm. Кроме того, при данном режиме наблюдается максимальное отношение концентраций NO к NO₂. Температура в области воздействия на микроорганизмы (4 см от анода) находится в пределах 40-55 °С для всех описываемых в [4] токовых режимах генерации струи.

Использование трехэлектродной камеры позволяет увеличить наработку компонент за счет увеличения протяженности разряда. Концентрации NO, NO₂, HNO₂ составляют 2900 ppm, 5300 ppm и 1200 ppm соответственно при токовых режимах на постоянном токе в обеих секциях разрядной камеры. Данный режим сопровождается высокой температурой струи (более 100 °С) на 4 см от анода. Использование автоколебательного режима во второй секции трехэлектродной камеры позволяет снизить температуру плазменной струи до около 60 °С при концентрациях биологически активных компонент: NO – 2200 ppm, NO₂ – 720 ppm, HNO₂ – 120 ppm.

3. Плазменная обработка микроорганизмов

Консорциум микроорганизмов ЦГ/Н-1 был выбран в ходе исследования в качестве модельного тест-объекта для оценки эффективности антимикробного действия полученных воздушных плазменных струй. На Рис. 3, а представлена фотография консорциума ЦГ/Н-1, на которой видны отдельные штаммы микроорганизмов. Выбранные тест-штаммы микроорганизмов характеризуются типичными морфологическими, культуральными и физиолого-биохимическими признаками, а также хорошими ростовыми свойствами. Для идентификации видовой принадлежности выживших бактериальных штаммов использовали следующие дифференциально-диагностические среды: агар Эндо для культивирования штамма *E. coli*, Байрд-Паркер агар – для культивирования стафилококков, среда Кинг В – для культивирования псевдомонад. При исследовании консорциума проводился высев на недифференцированный питательный агар и 3 дифференциально-диагностические среды. Обработка образцов производилась плазменной струей в двухэлектродной конфигурации при межэлектродном промежутке 0,7 мм, постоянном токе разряда 35 мА, потоке газа 5 л/мин и температурой в области воздействия на микроорганизмы не превышающей 40 °С. Для определения эффективности плазменного облучения оценивали количество выживших клеток микроорганизмов, выраженных в lg КОЕ/образец (Рис. 3, б). Концентрации бактерицидных компонент в области воздействия на микроорганизмы составили: NO – 40 ppm, NO₂ – 20 ppm.

Характерные времена инактивации для монокультур *S. aureus*, *E. coli*, *P. aeruginosa* составляют около 3 мин, для консорциума всех трех штаммов микроорганизмов – 5 мин (Рис. 3, б). Зоны ингибирования монокультур

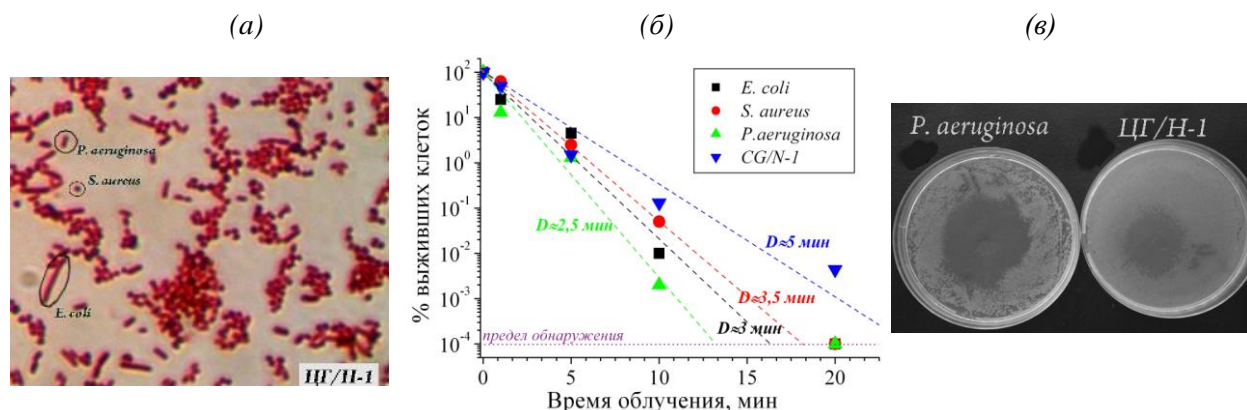


Рис. 3. Фотография консорциума ЦГ/Н-1 (а), инактивационные кривые, выраженные в % выживших клеток (б) и фотография чашек Петри после 10-ти минутной обработки (в). микроорганизмов и консорциума микроорганизмов отличаются в ~2 раза, что говорит о большей устойчивости консорциума микроорганизмов к плазменному воздействию, чем отдельных монокультур. Сопоставление консорциума и монокультуры *P. aeruginosa* представлены на Рис. 3, в.

В качестве примера обработки естественного консорциума микроорганизмов были взяты зубные щетки, которые использовались ежедневно параллельно одним человеком в течение 3 месяцев. При вкладываемой электрической мощности в разряд 75 Вт температура в области обработки щеток составляет 60°C, а концентрация бактерицидных компонент в этой области достигает для NO – 1100 ppm, для NO₂ – 240 ppm, для HNO₂ – 150 ppm.

Проводился смыв с рабочих поверхностей щеток фосфатно-буферным раствором и посев смывной жидкости на поверхность питательных сред. При исследовании зубных щеток был идентифицирован бактериальный консорциум,

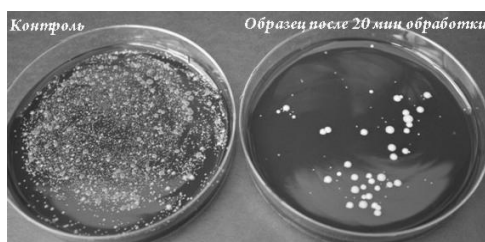


Рис.4. Фотографии чашек Петри с выделенным консорциумом из зубных щеток.

состоящий из штаммов, относящихся к родам *Staphylococcus*, *Enterococcus*, *Enterobacter*. Общая концентрация микроорганизмов составила 4,5х10⁴ КОЕ/образец. Штаммы консорциума характеризовались устойчивостью во внешней среде и выраженной способностью к пленкообразованию. После плазменного облучения в течение 20

минут общая концентрация микроорганизмов снизилась до уровня 1,3х10² КОЕ/образец. В смывах не выявлены бактерии группы кишечной палочки рода *Enterobacter*, выявлены единичные бактерии рода *Staphylococcus*, концентрация жизнеспособных клеток энтерококков уменьшилась на 96,7%. Снизилась способность выживших клеток микроорганизмов к образованию биопленок (Рис. 4).

Заключение

Таким образом, наиболее эффективным по наработке бактерицидных компонент на единицу вкладываемой мощности является автоколебательный режим, при котором

также наблюдается максимальное отношение концентраций NO к NO₂, важное для использования плазменных струй в медицине. Установлено, что консорциум микроорганизмов, состоящий из штаммов *S. aureus*, *E. coli* и *P. aeruginosa* в соотношении 1:1:1 является более устойчивым к воздействию плазменного облучения, чем монобактериальные популяции из тех же штаммов. Показано, что при воздействии на консорциум, полученный из зубных щеток, вместе с уменьшением концентрации микроорганизмов снижается способность выживших клеток микроорганизмов к пленкообразованию. Эффективность плазменного облучения зависит от состава консорциума, начальной концентрации микроорганизмов на подложке и площади контаминированной поверхности.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского фонда фундаментальных исследований (грант Ф15PM-032).

Литература

1. Th. Von Woedtke, et al. / Clinical Plasma Medicine: State and Perspectives of in Vivo Application of Cold Atmospheric Plasma // Contrib. Plasma Phys. – 2014. – Vol. 54, No. 2, – P. 104 – 117.
2. Кириллов А. А. и др. / Применение плазменной струи тлеющего разряда атмосферного давления на постоянном токе для инактивации *Staphylococcus aureus* // Прикладная физика. – 2013. – №. 5. – С. 52–55.
3. Arkhipenko V. I. et al. / DC atmospheric pressure glow microdischarges in the current range from microamps up to amperes // The European Physical Journal D. – 2010. – Vol. 60, N. 3. – P. 455–463.
4. В.И.Архипенко и др. / Бактерицидные компоненты в воздушной плазменной струе при постоянном и импульсно-периодическом токовых режимах // «Весті нацыянальнай акадэміі навук Беларусі», серія фізіка-матэматычных навук. – 2015. – № 3. – С. 104–110.
5. HITRAN Database [Electronic resource] – Mode of access: <http://www.cfa.harvard.edu/HITRAN/> – Date of access: 05.05.2016.

Inactivation of microorganisms and their consortium by an air plasma jets at different discharge current regimes

A.V. Kazak^a, I.V. Lipsky^a, L.V. Simonchik^a,
O.E. Nezhvinskaya^b, S.A. Yanetskaya^b, N.V. Dudchick^b

^a B.I. Stepanov Institute of Physics of NAS of Belarus, 220072 Minsk, Belarus

^b Republican unitary enterprise "Scientific Practical Centre of Hygiene", 220012 Minsk, Belarus

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

The atmospheric pressure glow discharge air plasma jets at dc and self-oscillatory current regimes in two- and three-electrode configuration are realized. The infrared absorption spectroscopy is applied to determine the chemical active compositions of plasma jets. Results of inactivation actions of plasma jets on microorganisms monocultures and their consortiums are presented.

Keywords: atmospheric pressure glow discharge, plasma jet, IR absorption spectroscopy, inactivation of microorganisms, plasma medicine.

Конверсия этанол-водной смеси в синтез газ с помощью тлеющего разряда атмосферного давления

В.И. Архипенко^а, А.В. Казак^а, А.А. Кириллов^а, И.В. Липский^а, Л.В. Симончик^а,
А.П. Чернухо^б, А.Н. Мигун^б

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

^б *Научно-производственное предприятие "Перспективные исследования и технологии",
223058 пос. Лесковка, Беларусь*

E-mail:igorrock.lipsky@yandex.ru

Экспериментально и теоретически исследована конверсия этанол-водяной смеси в сингаз с помощью неравновесной плазмы тлеющего разряда атмосферного давления на постоянном токе в трехэлектродной конфигурации. Для определения состава сингаза и основных параметров конверсии использовалась диагностика, основанная на абсорбционной ИК-спектроскопии. Основными компонентами конверсии являлись водород и монооксид углерода. Также в продукты конверсии входят метан, этилен и ацетилен в небольшом количестве ~ 1 %. Проведено численное моделирование процесса конверсии. Наблюдается хорошее соответствие между экспериментальными результатами и численным моделированием. Предполагается, что роль разряда сводится к нагреву газа.

Ключевые слова: тлеющий разряд, конверсия этанола, синтез газ, образование водорода

Введение

Теоретические и экспериментальные исследования показали, что небольшое добавление водорода и синтез газа к основному топливу позволяет повысить экономичность двигателей внутреннего сгорания и снизить выброс загрязняющих веществ [1]. Основные преимущества технологий, основанных на использовании плазмы, включают приемлемые режимы работы (атмосферное давление, невысокие газовые температуры, быстрый запуск, компактный размер и т.д.). Различные типы разрядов атмосферного давления (коронный, искровой, барьерный, скользящий дуговой постоянного, переменного и пульсирующего тока различных частотных диапазонов) предлагаются в качестве источников плазмы для этих целей [2]. Работа по оптимизации конверсии должна основываться на понимании плазмохимических процессов, роль которых может существенно отличаться в разных разрядах. Плазменное воздействие проявляется как в нагревании газа, так и генерации химически активных частиц при столкновении электронов с молекулами.

В [3] было выполнено комплексное экспериментальное и теоретическое исследование конверсии этанола в сингаз с помощью разряда атмосферного давления на постоянном токе с плазменным катодом. Численное моделирование кинетики конверсии было выполнено в одномерном приближении, используя модель Коппов в соответствии с предположением о тепловой природе процесса. Расчетные данные были в хорошем согласии с экспериментальными данными по составу газовой смеси и степени конверсии в водород в предположении, что тепловые потери в окружающее пространство составляют 30-35%. В данной работе приведены экспериментальные данные конверсии этанола в широком диапазоне мощности электрического разряда (100 Вт – 250 Вт) и численное моделирование, которое проводится с использованием разработанной двумерной стационарной модели А. Каннов, учитывающей радиальную диффузию и теплопроводность.

1. Экспериментальная установка

Конверсия этанола осуществлялась в плазмохимическом реакторе (Рис. 1), представляющем трехсекционную камеру с конфигурацией электродов катод–анод–анод [3]. В секции *А* зажигался самостоятельный нормальный тлеющий разряд с током 150 мА – 200 мА, который служил в качестве плазменного катода для несамостоятельного разряда с током 50 мА – 200 мА в секции *С* (кварцевая трубка диаметром 10 мм и длиной 15 мм). Плазменный катод позволял инициировать разряд в секции *С* при напряжении на порядок ниже пробойного и обеспечить его стабильное

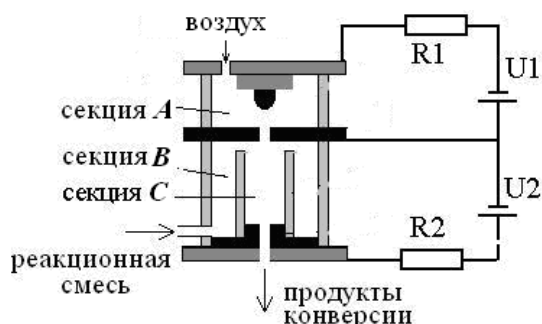


Рис. 1. Схема плазмохимического реактора.

горение. Падение напряжения в секции *С* составляло 1100 В – 1400 В. Через секцию *А* прокачивался воздух с расходом 0,4 л/мин, проходящий через отверстие в аноде в секцию *С*. В секцию *В* подавался воздух с расходом 0,4 л/мин и смесь спирта (85%) с водой (15%) с расходом 1,25 мл/мин. Далее пары спирта и воды с воздухом поступали в секцию *С*, где в плазме несамостоятельного разряда осуществлялись плазмохимические процессы. Суммарная электрическая мощность разрядов менялась в диапазоне

100 Вт – 250 Вт. Диагностика продуктов конверсии осуществлялась с помощью разработанной на основе абсорбционной ИК спектроскопии методики, позволяющей полностью определить мольные доли как ИК активных, так и ИК неактивных газовых компонент и параметры конверсии [4]. Основными компонентами синтез газа являлись H_2 , CO , CH_4 и C_2H_2 . Была достигнута степень конверсии в водород около 90% с содержанием 40% водорода в продуктах конверсии и затратами на одну молекулу H_2 2 эВ. Производительность синтез газа составляла 2 л/мин.

2. Результаты и обсуждение

В Табл. 1 приведены значения тока I_A и напряжения U_A самостоятельного разряда в камере *А*, ток I_C и напряжение U_C несамостоятельного разряда в камере *С* и полная электрическая мощность электрических разрядов в плазмохимическом реакторе, в котором были проведены эксперименты по конверсии этанола.

Таблица 1. Параметры электрических разрядов.

№	I_A , мА	U_A , В	I_C , мА	U_C , В	Суммарная мощность, Вт
1	150	200	50	1400	100
2	150	200	100	1300	130
3	150	200	150	1200	210
4	200	190	180	1100	235
5	150	380	50	1400	250

Согласно принятому в работе предположению о тепловой природе конвекции этанол-водной смеси в разрядах постоянного тока атмосферного давления, при фиксированных параметрах газовой смеси основной зависимостью параметров конверсии является зависимость от суммарной мощности газовых разрядов, горящих в *А* и *С* камерах. Для проведения расчетов необходимо в качестве граничного условия в уравнении энергии задание температуры на границе стенки камеры *С*. С этой целью в

средней части камеры С ортогонально оси разряда помещалась вольфрамовая проволока диаметром 0.25 мм. Вблизи стенки камеры проволока имела темно-красный цвет, а на оси – светло-желтый, что приблизительно соответствовало температурам 1000 К и 3500 К.

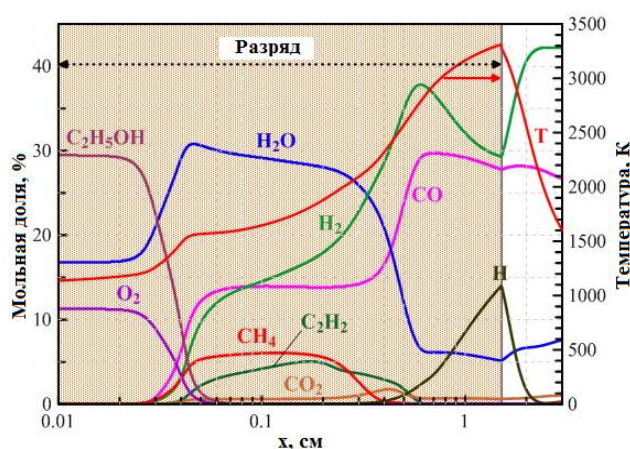


Рис. 2. Эволюция химического состава этанол-вода-воздух смеси и температуры в центре разрядной трубки.

процесса, скорость которой увеличивается по мере роста температуры, которая к выходу из разряда для рассматриваемого режима достигает достаточно большой величины 3300К, близкой к определенной экспериментально 3500 К. Отметим, что нет непрореагировавших углеводородов в центре разрядной трубки на выходе из реактора из-за высокой температуры, а выходящая смесь состоит в основном из H_2 , CO , N_2 и небольшой части H_2O и CO_2 . Это указывает на то, что превращение в этой области протекает достаточно эффективно, и время пребывания этанола-водной смеси достаточно, чтобы завершить процесс преобразования. Тем не менее, существует довольно высокая концентрация непрореагировавших углеводородов в выходящей

Представим результаты численного моделирования процесса конверсии при вкладываемой мощности 250 Вт. Рис. 2 показывает эволюцию химического состава и температуры в центре разрядной трубки. Понятно, что до $x = 0,02$ см первоначальный состав не меняется, и имеет место только нагрев газовой смеси. Затем, когда температура достигает 1300 К, наблюдается воспламенение и быстрое частичное сгорание смеси. Это сопровождается резким повышением температуры до 1600 К. Затем, в конце микросекунды начинается другая медленная стадия процесса, скорость которой увеличивается по мере роста температуры, которая к выходу из разряда для рассматриваемого режима достигает достаточно большой величины 3300К, близкой к определенной экспериментально 3500 К. Отметим, что нет непрореагировавших углеводородов в центре разрядной трубки на выходе из реактора из-за высокой температуры, а выходящая смесь состоит в основном из H_2 , CO , N_2 и небольшой части H_2O и CO_2 . Это указывает на то, что превращение в этой области протекает достаточно эффективно, и время пребывания этанола-водной смеси достаточно, чтобы завершить процесс преобразования. Тем не менее, существует довольно высокая концентрация непрореагировавших углеводородов в выходящей смеси для этого режима. Это означает, что кинетика конверсии протекает по-иному в периферийных зонах разряда.

Таблица 2. Экспериментальные и теоретические данные продуктов конверсии.

Компо- ненты	Мольная доля, %		
	На входе	Продукты конверсии	
		Эксперимент	Расчет
C_2H_5OH	30	0.33	0
H_2O	16	8.6	9.3
N_2	43	22.03	21.9
O_2	11	0	0
CO		24.8	24.0
CO_2		1.1	1.1
CH_4		1.3	0.46
C_2H_2		0.9	1.1
C_2H_4		0.44	0.2
H_2		40.5	41.5

степени конверсии: 88,5% и 91%.

На Рис. 3 показано сравнение экспериментальных и расчетных данных степени конверсии и ее основных продуктах. Данные приведены в зависимости от мощности разряда.

Табл. 2 показывает данные о составе реакционной смеси, а также экспериментальных и теоретических данных о продуктах конверсии. Экспериментальные данные были определены с помощью ИК-спектров поглощения продуктов конверсии. Видно, что концентрации экспериментальных и расчетных концентраций продуктов конверсии находятся в хорошем согласии. Также хорошее согласие имеется для

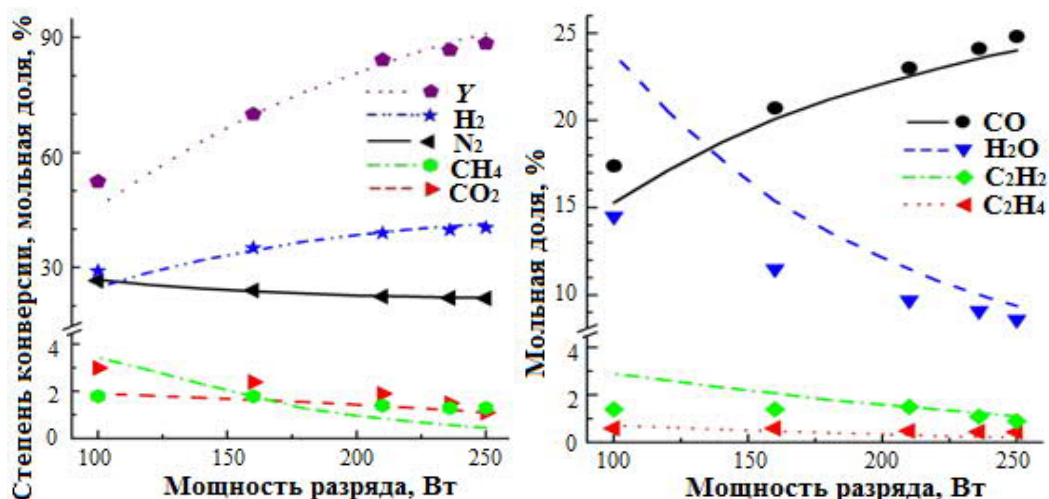


Рис. 3. Зависимость от мощности разряда концентрации компонентов газа на выходе из реактора и степени конверсии.

Видно, что снижение мощности разряда приводит к уменьшению основных компонентов полученного синтез-газа: CO и H₂. Концентрация других продуктов конверсии возрастает с уменьшением вложения энергии. Очень хорошее соответствие наблюдается между экспериментальными и теоретическими данными при мощностях разрядов 210 Вт – 250 Вт. Разница возникает при меньшей мощности, предположительно из-за завышенных граничных условий для температуры, так как температура 1000 К вблизи стенки камеры С, измерялась при мощности 250 Вт. Кроме того, при малых мощностях разряд из диффузно заполняющего весь объем камеры С, начинает превращаться в контрагированный, имеющий радиальное распределение энергии, отличное от используемого в модели. Появление относительно холодной пристеночной области и объясняет, возможно, значительное увеличение непрореагировавшей смеси спирта на выходе из реактора (см. Табл. 3), в отличие от результатов численного моделирования, где он отсутствует в продуктах конверсии.

Таблица 3. Мольная доля этанола на выходе из реактора.

Мощность, Вт	100	160	210	236	250
Мольная доля, C ₂ H ₅ OH, %	5,4	2,3	0,39	0,37	0,33

Таким образом, сравнение экспериментальных и теоретических данных показало, что использование кинетической схемы А.Коннов [5] без включения специфических плазмохимических реакций с участием заряженных частиц, позволяет с хорошей степенью точности рассчитать конверсию этанол-водной смеси.

Заключения

В экспериментальном исследовании конверсии этанол-водно-воздушной смеси в разряде атмосферного давления на постоянном токе с плазменным катодом были определены концентрации газовых компонент на выходе из реактора и степень конверсии при мощностях электрических разрядов в диапазоне 100 Вт – 250 Вт. Было показано, что степень конверсии и мольные доли основных компонентов синтез газа H₂ и CO уменьшаются с падением мощности и мольные доли оставшихся продуктов конверсии CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄ и H₂O увеличиваются.

Было выполнено численное моделирование с использованием разработанной двумерной стационарной модели, учитывающей радиальную диффузию и

теплопроводность. В качестве кинетической модели применялся механизм А. Коннова, и роль разряда сводилась к термическому нагреву газа.

Хорошее согласие между экспериментальными и теоретическими данными состава газовой смеси на выходе из реактора и степени конверсии в водород является свидетельством адекватности теоретической модели и подтверждает используемое в модели предположение о тепловой природе конверсии в разряде атмосферного давления на постоянном токе.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского фонда фундаментальных исследований (грант Ф15РМ-032).

Литература

1. Migoun A.N., Chernukho A.P. and Zhdanok S.A. / Influence of the addition of hydrogen and of a synthesis gas on the characteristics of the process of combustion of gasoline-air mixtures under conditions typical of internal combustion engines // *J. Eng. Phys. Thermophys.* – 2006. – Vol. 79, № 4. – P. 651-656.
2. Tatarova E. [et al.] / Hydrogen production from alcohol reforming in a microwave „tornado“ – type plasma // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2013. – Vol. 22. – 065001.
3. Atmospheric pressure glow discharge in air used for ethanol conversion: experiment and modeling / V.I. Arkhipenko [et al.]// *Open Chemistry.* – 2015.– Vol. 13, № 1. – P. 292–296.
4. Диагностика продуктов конверсии этанола с использованием метода абсорбционной ИК спектроскопии / В.И. Архипенко [и др.] // *ЖПС.*–2012.– Т.80, № 1. – С. 103-107.
5. Konnov A. A. Development and validation of a detailed reaction mechanism for the combustion of small hydrocarbons / A.A. Konnov // 28-th Symposium (Int.) on Combustion, Edinburgh. Abstr. Symp. Pap. – 2000. – P.317.

Conversion of the ethanol-water mixture into syngas using atmospheric pressure glow discharge

V.I. Arkhipenko^a, A.V. Kazak^a, A.A. Kirillov^a, I.V. Lipsky^a, L.V. Simonchik^a,
A.P. Chernukho^b, A.N. Migoun^b

^a *B.I. Stepanov Institute of Physics of NAS of Belarus, Minsk, Belarus*

^b *Private R&D Enterprise «Advanced Research & Technologies», Leskovka, Belarus*

E-mail: igorrock.lipsky@yandex.ru

The complex experimental and theoretical investigations of ethanol conversion into synthetic gas assisted by a DC non-self-sustained air atmospheric pressure glow discharge in three-electrode configuration are performed. To determine the syngas composition and basic conversion parameters the IR absorption spectroscopy is used. The main conversion components are hydrogen and carbon monoxide. Methane, ethylene and acetylene there are in small amount (~1%) too. A numerical simulation of the conversion process is performed. The experimental and calculated compositions of syngas are in good agreement. It is established that the role of the discharge is reduced to gas heating.

Keywords: glow discharge, ethanol conversion, synthetic gas, hydrogen production

Оптические свойства наночастиц углерода, синтезированных при электрическом разряде в октане

Е.А. Невар, Н.Н. Тарасенко

*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 люминесцирующих углеродных наночастиц при электрическом разряде между графитовыми электродами, погруженными в октан. Фазовый состав, морфология и оптические свойства синтезированных наночастиц исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии, спектроскопии поглощения, комбинационного рассеяния, ИК-спектроскопии и люминесценции. Средний размер синтезированных наночастиц лежит в диапазоне 2 – 3 нм. Полученные наночастицы углерода проявляют люминесценцию чувствительную к длине волны возбуждения.

Ключевые слова: электрический разряд в жидкости, наночастицы углерода, люминесценция.

Введение

В последние десятилетия наблюдается постоянно растущий интерес к углеродным наноматериалам ввиду их привлекательных механических, электрических, биологических и термических свойств. Исследования показывают большой потенциал использования этих наночастиц для биомедицинских приложений (биологические метки, доставка медикаментов, биосенсоры), поскольку по сравнению с традиционными квантовыми полупроводниковыми точками люминесцирующие углеродные наночастицы химически инертны и не токсичны [1]. В настоящее время углеродные наночастицы малого размера (< 10 нм) получают химическими методами [2], лазерной пассивацией [3], ультразвуком [4], взрывом [5], электрическим разрядом [6]. Как было показано в работах [7,8], плазма в жидкости является многообещающим методом для получения различных наноматериалов. Преимущества электрического разряда для синтеза наночастиц включают в себя возможность управления параметрами конечного продукта путем изменения условий разряда, экологическую безопасность и масштабируемость процесса синтеза. Несмотря на кажущуюся простоту данного метода, необходим тщательный контроль соответствующих параметров, чтобы обеспечить требуемые состав и структуру формируемого материала.

В настоящей работе для синтеза наноразмерных частиц углерода использован электрический разряд в октане. Спектроскопическими методами исследованы свойства синтезированных частиц.

1. Методика эксперимента

Принципиальная схема экспериментальной установки для получения наночастиц при электрическом разряде в жидкости показана на рис. 1. Установка состоит из трех основных частей: высоковольтного источника питания разряда, реактора (стеклянный стакан) и электродов. Импульсный разряд инициировался в 100 мл органического растворителя (октан) между двумя графитовыми электродами, погруженными на глубину 3 см. Расстояние между электродами в ходе эксперимента контролировали микровинтами системы позиционирования и поддерживали приблизительно постоянным (не более 0,5 мм). Для проведения экспериментов

использовался источник питания на базе генератора переменного тока типа УГЭ-4 в режиме высоковольтной искры (11 кВ).

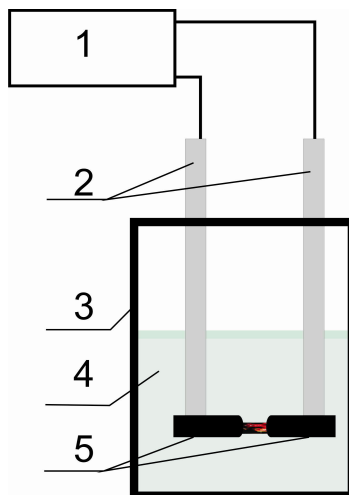


Рис. 1. Принципиальная схема установки для синтеза углеродных наночастиц при электрическом разряде в жидкости: (1) источник питания; (2) держатели электродов; (3) кювета; (4) жидкость; (5) электроды.

Образцы были получены в виде коллоидных растворов наночастиц. Первичный контроль состава и структуры образующихся продуктов проводили спектроскопическими методами. Спектры поглощения регистрировали с помощью спектрофотометра Cary 500 Scan (Varian) в спектральном диапазоне 200 - 2000 нм при комнатной температуре, с использованием кварцевой кюветы (10 мм). Спектры комбинационного рассеяния углеродных наночастиц исследовали на спектрометре комбинационного рассеяния Spectra Pro 500i в конфигурации обратного рассеяния со спектральным разрешением около 1 см^{-1} , а также на сканирующем зондовом конфокальном микроскопе/спектрометре «NanoFlex» (Solar LS, Беларусь). Спектры ИК-отражения образцов регистрировались ИК-Фурье спектрометром Nexus (Thermo Nicolet, США) в диапазоне $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ и углом падения 20° . Измерения фотolumинесценции были выполнены с использованием спектрофлуориметра SFL 1211A (Solar, Беларусь) с ксеноновой лампой в качестве источника возбуждения при комнатной температуре. Размеры и морфология углеродных наночастиц определены с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (LEO 906E, 120 кВ).

2. Результаты и обсуждения

Спектр оптического поглощения углеродных наночастиц, образованных при электрическом разряде в октане представлен на рис.2. Чтобы избежать влияния растворителя из спектров образцов вычитали спектр октана. В спектре наблюдалось увеличение поглощения в области до 500 нм, а также полосы при 240 и 345 нм (показаны стрелками), которые подтверждают формирование наночастиц углерода в растворе [9,10].

Присутствие наночастиц в растворе подтверждается также результатами исследований на электронном микроскопе. На ПЭМ-изображениях (рис.3) видно, что углеродные наночастицы однородны, обособлены друг от друга, имеют сферическую

форму. Средний размер, оцененный по совокупности микрофотографий, составил 2,6 нм.

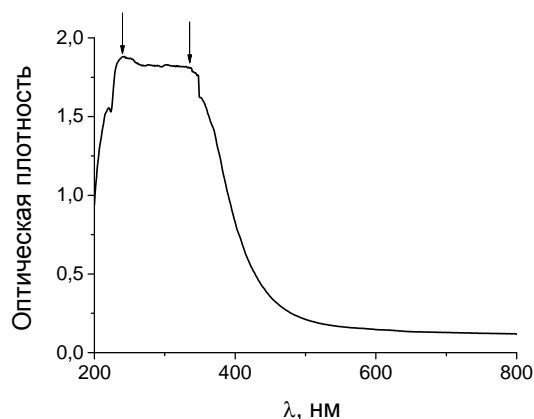


Fig.2. Спектр поглощения наночастиц углерода синтезированных при электрическом разряде в октане.

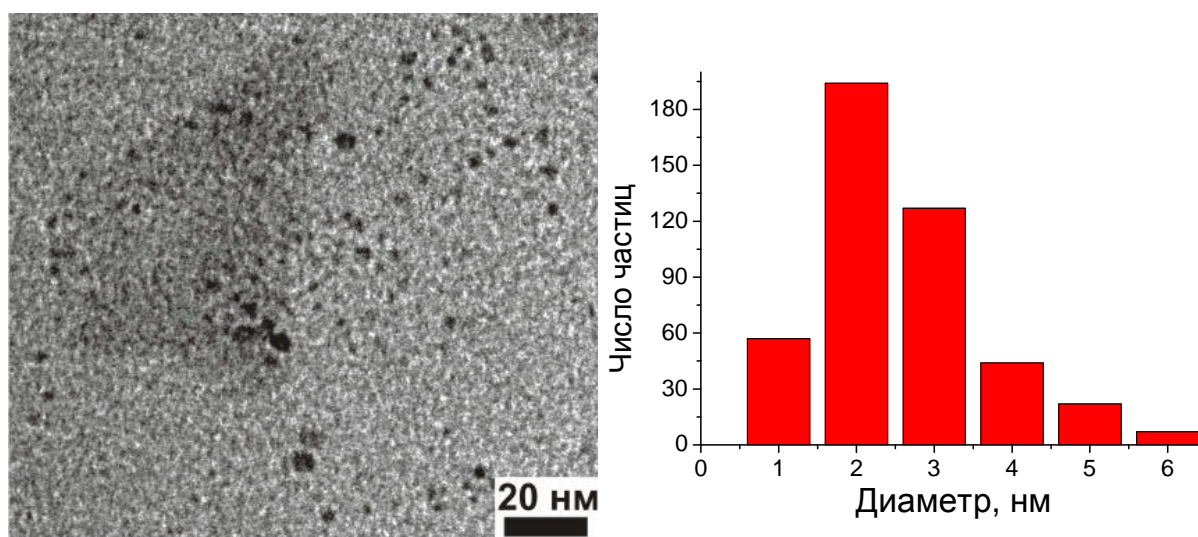


Рис.3. ПЭМ-изображение и гистограмма распределения углеродных наночастиц по размерам.

Известно, что комбинационное рассеяние света очень чувствительно к микроструктуре нанокристаллических материалов. Типичные спектры комбинационного рассеяния синтезированных углеродных наночастиц представлены на рис.4. В КР-спектре коллоидного раствора углеродных наночастиц (рис. 4 а) наряду с пиками растворителя (октана) регистрируется пик вблизи 1597 см^{-1} , который соответствует G-моду (плоскостным колебаниям атомов углерода) и присутствует практически во всех графитсодержащих материалах [11]. По мнению авторов [5,12], пик вблизи 1590 см^{-1} представляет собой комбинацию пиков аморфного sp^2 углерода (графита) ($\sim 1550\text{ см}^{-1}$), а также адсорбированных молекул и поверхностных функциональных групп OH ($\sim 1600\text{ см}^{-1}$) и C=O ($\sim 1650\text{ см}^{-1}$).

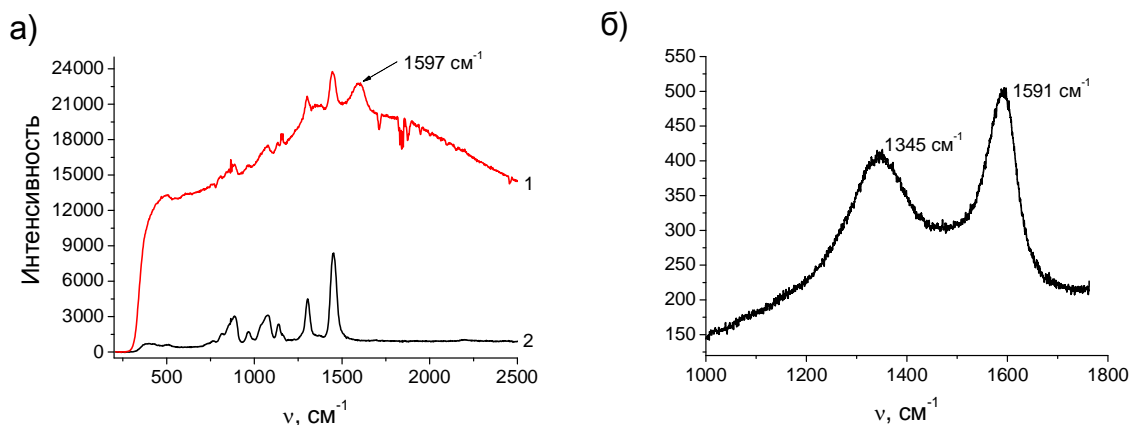


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния коллоидного раствора (а) углеродных наночастиц (1) и октана (2) и частиц, осажденных на кремниевую подложку (б).

Чтобы полностью исключить влияние растворителя, синтезированные образцы были нанесены на кремниевую подложку и высушены. В спектре (рис.4 б) наряду с присутствием G полосы вблизи 1591 см^{-1} отчетливо наблюдалась полоса с центром около 1345 см^{-1} (D-полоса), которая связана с присутствием sp^3 дефектов углерода [13].

В зависимости от метода получения наночастиц углерода их поверхность часто покрыта различными функциональными группами, что в дальнейшем может использоваться для пассивации с целью изменения не только их оптических свойств, но и биологических (от биоинертности до цитотоксичности). Для идентификации поверхностных функциональных групп использовалась ИК-Фурье-спектроскопия (FTIR). Представленные на рис. 5 ИК-спектры углеродных наночастиц, генерируемых при электрическом разряде в октане характеризуются присутствием в спектре сильных полос вблизи 1720 см^{-1} и 1260 см^{-1} , соответствующим валентным колебаниям карбонильной C=O и C-O групп. Колебания CH_2 группы проявляются вблизи 1460 см^{-1} , 2850 см^{-1} и 2925 см^{-1} . Полосы при 670 см^{-1} , 2335 см^{-1} и 2363 см^{-1} соответствуют атмосферному углекислому газу.

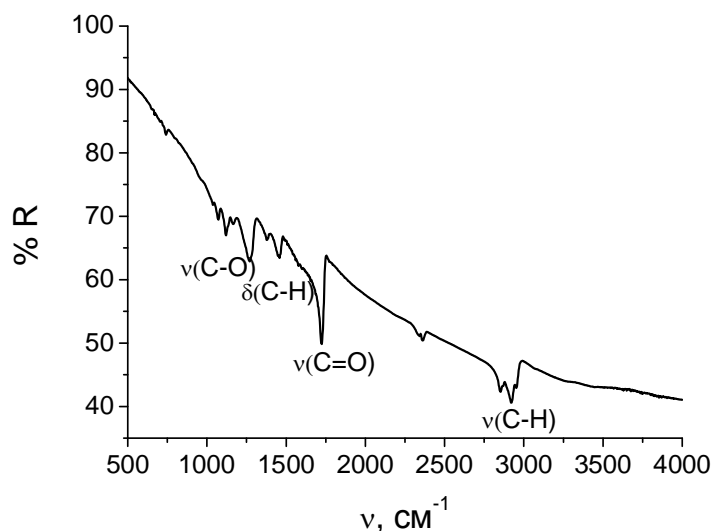


Рис. 5. FTIR-спектры коллоидного раствора углеродных наночастиц, осажденных на алюминиевую фольгу.

При возбуждении углеродных наноструктур наблюдались полосы люминесценции в ультрафиолетовой и видимой областях спектра (рис.6). Изменение длины волны возбуждения от 280 нм до 370 нм сопровождается смещением положения максимума пика испускания с 337 до 417 нм, как видно на рис.6. Самая интенсивная полоса люминесценции наблюдалась при возбуждении длиной волны 305 нм. Фотолюминесценция углеродных наночастиц может быть следствием пассивации поверхности или функционализации наночастиц карбонильными группами [3], что требует дальнейшего исследования.

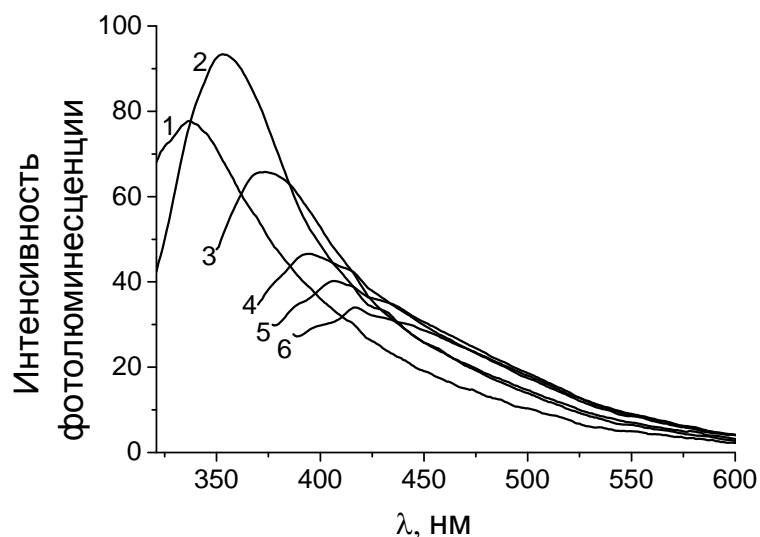


Рис.6. Спектры люминесценции углеродных наночастиц при различных значениях длины волны возбуждения.

Заключение

Таким образом, метод электрического разряда в жидкости может применяться для эффективного синтеза наночастиц углерода с перестраиваемой фотолюминесценцией в видимой и ультрафиолетовой области спектра. Данный метод, не требующий использования каких-либо химических прекурсоров или восстановителей, позволяет получать наночастицы с узким распределением по размерам и средним диаметром в диапазоне 2 – 3 нм. Проявление в КР спектре G-моды позволяет сделать вывод о том, что внутренняя структура полученных наноструктур представляет собой слои sp^2 -гибридизированного углерода. Окисление поверхности наночастиц с образованием карбонильных групп на поверхности может быть использовано для дальнейшего увеличения квантового выхода люминесценции и стабилизации наночастиц, что необходимо для биомедицинских применений полученных наночастиц.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф15СО-013).

Литература

1. Ray, S.C R. Fluorescent carbon nanoparticles: synthesis, characterization, and bioimaging application / S.C. Ray, A. Saha, N.R. Jana, R. Sarkar // *J. Phys. Chem. C* – 2009. – Vol. 113, № 43: 18546–18551.
2. Bhunia, S.K. Carbon nanoparticle-based fluorescent bioimaging probes / S.K. Bhunia, A. Saha, A.R. Maity, S.C. Ray, N.R. Jana // *Sci. Rep.* – 2013. – doi: 10.1038/srep01473.
3. Li, X. Preparation of carbon quantum dots with tunable photoluminescence by rapid laser passivation in ordinary organic solvents / X. Li, H. Wang, Y. Shimizu, A. Pyatenko, K. Kawaguchi, N. Koshizaki // *Chem. Commun.* – 2011. – Vol. 47. – P. 932–934.
4. Li, H. One-step ultrasonic synthesis of water-soluble carbon nanoparticles with excellent photoluminescent properties / H. Li; X. He, Y. Liu, H. Huang, S. Lian, S.-T. Lee, Z. Kang // *Carbon* – 2011. – Vol. 49, № 2. – P. 605 – 609.
5. Mochalin, V.N. The properties and applications of nanodiamonds / V. N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho, Y. Gogotsi // *Nature Nanotechnology.* – 2011. – doi: 10.1038/NNANO.2011.209.
6. González, J.G.D. Carbon nanostructures obtained by underwater arc discharge of graphite electrodes: Synthesis and characterization / J.G.D. González, L.H. Tabare, D.C. Pujals, V. H. Palma, A. M. Toledo, O. A. de Fuentes, J. X. S. Trujillo, A. B. Martínez, L. F. D. García // *Proceedings of the XV Workshop on Nuclear Physics and IX International Symposium on Nuclear and Related Techniques WONP-NURT'2015, February 9-13, 2015, Havana, Cuba.* – P. 7–9.
7. Yatsu, S. Fabrication of nanoparticles by electrical discharge plasma in liquid / S. Yatsu, H. Takanashi, H. Sasaki, N. Sakaguchi, K. Ohkubo, T. Muramoto, S. Watanabe // *Arch. Metall. Mater.* – 2013. – Vol. 58, № 2. – P. 425 – 429. - doi: 10.2478/amm-2013-0011.
8. Бураков, В.С. Синтез и модификация наночастиц молекулярных соединений в плазме электрических разрядов в жидкости / В.С. Бураков, Е.А. Невар, М.И. Неделько, Н.В. Тарасенко // *Рос. хим. ж.* – 2013. – Т. LVII, № 3-4. – С. 17 – 30.
9. Baker, S. N. Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights / S.N. Baker, G.A. Baker // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – Vol. 49. – P. 6726–6744.
10. Murugan, K. Carbon and silver nanoparticles in the fight against the filariasis vector *Culex quinquefasciatus*: genotoxicity and impact on behavioral traits of non-target aquatic organisms / K. Murugan, D. Nataraj, P. Madhiyazhagan, V. Sujitha, B. Chandramohan, C. Panneerselvam, D. Dinesh, R. Chandirasekar, K. Kovendan, U. Suresh, J. Subramaniam, M. Paulpandi, C. Vadivalagan, R. Rajaganesh, H. Wei, B. Syuhei, A. T. Aziz, M.S. Alsalihi, S. Devanesan, M. Nicoletti, A. Canale, G. Benelli // *Par. Res.* – 2016. - DOI 10.1007/s00436-015-4837-9.
11. Eklund, P.C. Vibrational modes of carbon nanotubes: Spectroscopy and theory / P.C. Eklund, J.M. Holden, R.A. Jishi // *Carbon* – 1995. – Vol. 33, № 7. – P. 959–972.
12. Burleson, T. Surface modification of nanodiamonds for biomedical application and analysis by infrared spectroscopy / T. Burleson, N. Yusuf, A. Stanishevsky // *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering.* – 2009. – Vol. 37, № 2. – P. 258–263.
13. Bagga, K. Laser assisted synthesis of carbon nanoparticles with controlled viscosities for printing applications / K. Bagga, R. McCann, M. Wang, A. Stalcup, M. Vazquez, D. Brabazon // *J. Coll. Interf. Sci.* – 2015. – Vol. 447. – P. 263–268.

The optical properties of carbon nanoparticles, synthesized by electric discharge in octane

A.A. Nevar, N.N. Tarasenko

*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 of the luminescent carbon nanoparticles in an electric discharge between graphite electrodes immersed in octane has been demonstrated. The phase composition, morphology and optical properties of the synthesized nanoparticles are investigated by transmission electron microscopy, absorption, Raman, FTIR spectroscopy and luminescence. The synthesized nanoparticles are of spherical shape with an average size in the range of 2 – 3 nm. The resulting carbon nanoparticles exhibit luminescence sensitive to excitation wavelength.

Keywords: electric discharge in liquid, carbon nanoparticles, luminescence.

Формирование импульсных потоков плазмы в стационарном плазменном канале в воздухе для модификации материалов

И. С. Никончук^a, А. Н. Чумаков^a, О. О. Кузнечик^b

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

^b *Институт порошковой металлургии, Минск, Беларусь*

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

Исследовано влияние рабочей жидкости плазмотрона (вода и водно-спиртовая смесь) на состав и параметры плазмы в стационарном плазменном канале импульсно-плазменной установки. Выявлено повышение эффективности импульсно-плазменной установки для упрочнения стали при переходе к плазмотрону на водно-спиртовой смеси от источника воздушной плазмы, использовавшегося ранее.

Ключевые слова: импульсная плазма, источник стационарной плазмы, воздушная плазма, спектроскопия плазмы.

Введение

В настоящее время квазистационарные плазменные ускорители и импульсно-плазменные установки, реализующие мощности электрического разряда недостижимые в стационарных источниках плазмы, обеспечивают получение высокоскоростных плазменных потоков с высокой плотностью энергии и большим механическим импульсом и широко используются для модификации материалов [1–3].

Наибольший практический интерес представляют источники импульсных плазменных потоков способные обеспечивать модификацию материалов в воздухе атмосферного давления. Плазменные установки такого типа состоят, в основном, из устройства подготовки и подачи газовой смеси, детонационной и ускорительной камер, а также импульсного высоковольтного источника питания [3]. Однако работа таких установок [3] сопровождается высоким уровнем акустических шумов свыше 180 дБА, а использование детонационной смеси газов, ограничивает возможности их применения в производственных условиях.

Реализация нового подхода к получению импульсных плазменных потоков, состоящего в осуществлении мощных электрических разрядов в стационарном плазменном канале, предварительно сформированном в воздухе [4], позволила создать импульсно-плазменную установку (ИПУ), свободную от перечисленных недостатков [5]. В качестве источника стационарной плазмы в ИПУ первоначально использовался источник воздушной плазмы Cutter 20K (GYS, Франция). Параметры импульсно-плазменных потоков, генерируемых ИПУ, позволяют использовать её для поверхностного упрочнения материалов и покрытий, допускающих закалку в воздушной среде [5]. Расширить возможности ИПУ можно изменением состава используемой плазмы, что может оказать существенное влияние на процесс модификации материалов, поскольку в ускорительной камере компонентный состав исходной плазмы остается практически прежним, а параметры плазменного потока, воздействующего на поверхность материала, зависят от параметров плазмы на входе в ускорительную камеру.

Цель работы — исследовать состав и параметры низкотемпературной плазмы, получаемой при работе плазмотрона с различными рабочими жидкостями (водой и водно-спиртовой смесью), и перспективы использования ИПУ с плазменными потоками различного состава для модификации стали.

1. Методика эксперимента

Определение основных параметров и исследование компонентного состава плазмы традиционно осуществляется с помощью спектроскопических методов. В данной работе исследованы параметры плазматрона Мультиплаз-2500М (ООО «Уралспецсталь», РФ), генерирующего низкотемпературную плазму, полученную путём нагрева до температуры ионизации паров рабочей жидкости (воды и водно-спиртовой смеси). Поток плазмы, генерируемый плазмотроном Мультиплаз-2500М, представлял собой осесимметричную струю диаметром ~ 10 мм и протяженностью ~ 80 мм. На вход световода светосильного компактного спектрометра SpectraStar модели SDH-IV (Solar LS, Беларусь) фокусировалось изображение наиболее яркой области плазменного факела у среза сопла. Экспозиция регистрации спектров составляла 50 мс.

Для исследования импульсно-плазменного потока на выходе из установки использовался пьезодатчик давления, Холловский датчик тока ДТНХ-30000 и цифровой осциллограф Bordo.

2. Результаты экспериментов и их обсуждение

Спектры стационарного источника плазмы, рабочим веществом которого являлась вода и водно-спиртовая смесь, представлены на Рис.1а и Рис.1б соответственно.

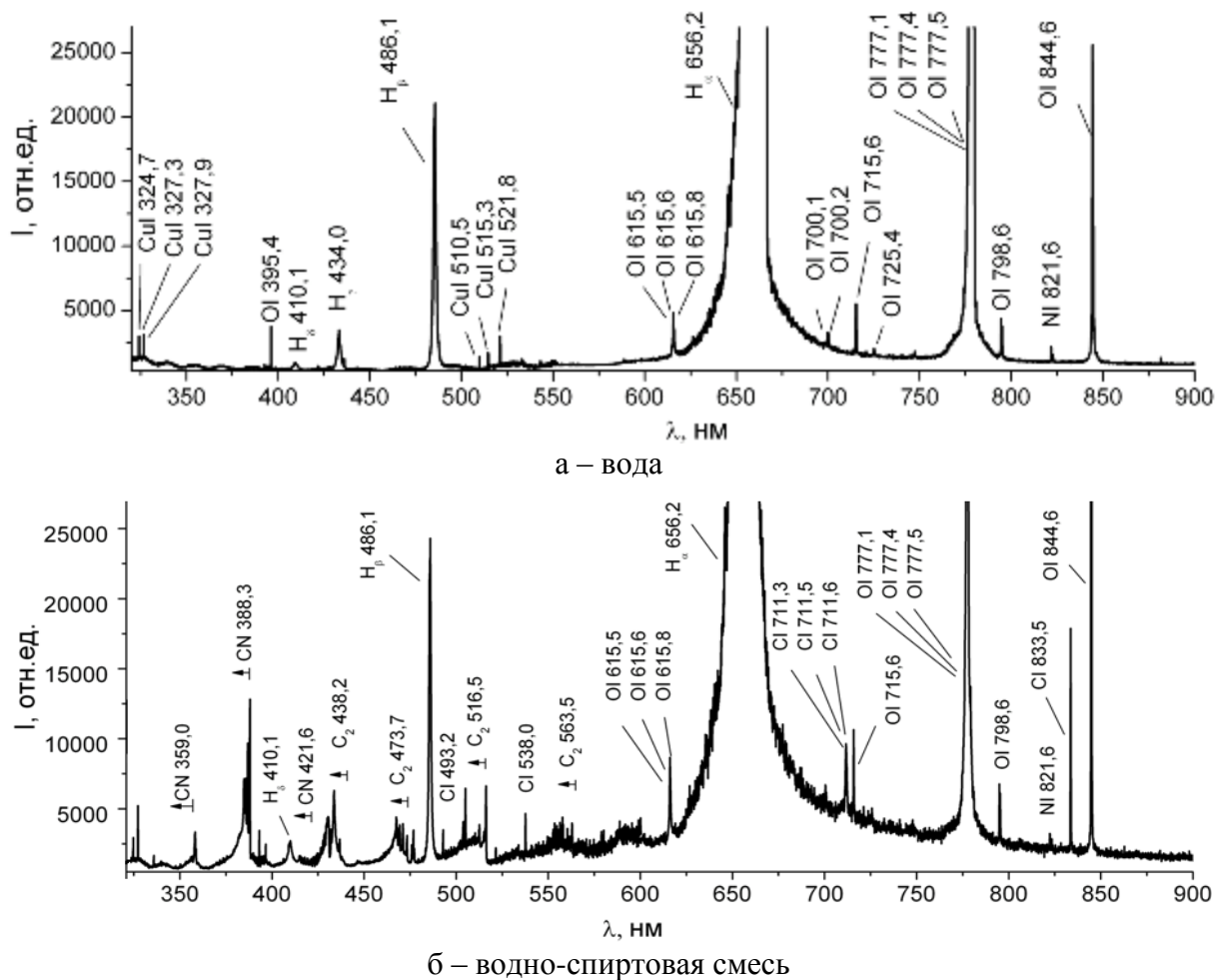


Рис. 1. Спектр стационарного источника плазмы с различными рабочими жидкостями.

На спектре, представленном на Рис. 1а, наиболее интенсивны линии водорода и кислорода. Кроме того, присутствуют линии меди (материал электродов) незначительной интенсивности, которые можно использовать для определения электронной температуры по отношению интенсивностей спектральных линий $Cu I$ 510,55 нм и $Cu I$ 521,8 нм. Полученное значение электронной температуры – $8,5 \cdot 10^3$ К. Плотность электронов в плазме, определенная по полуширине штарковского контура водородной линии H_β – $0,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

На Рис. 1б представлен спектр плазмы стационарного источника, работающего на водно-спиртовой смеси. Основным отличием от спектра, приведенного на Рис. 1а является наличие достаточно интенсивных атомных линий углерода CI , молекулярных полос C_2 (полосы Свана) и CN . Температура, определенная путем сопоставления экспериментально полученных контуров интенсивности полосы CN с кантом 388,3 нм и рассчитанных для различных колебательных температур в программе Specair Version 2.1, составила – $7 \cdot 10^3$ К. Плотность электронов в плазме, определенная по полуширине штарковского контура водородной линии H_β – $0,4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Анализ полученного спектра (Рис. 1б) позволяет отнести исследуемое плазмообразующее вещество к разновидности эндотермического газа, который способствует активизации процессов высокотемпературного плазмохимического синтеза.

Результаты исследований импульсно-плазменного потока на выходе из ускорительной камеры ИПУ представлены на Рис. 2 и 3.

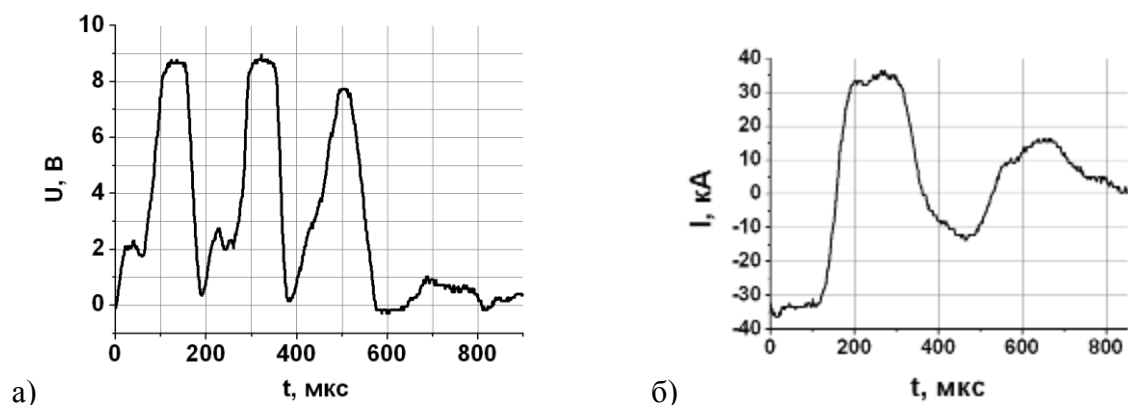
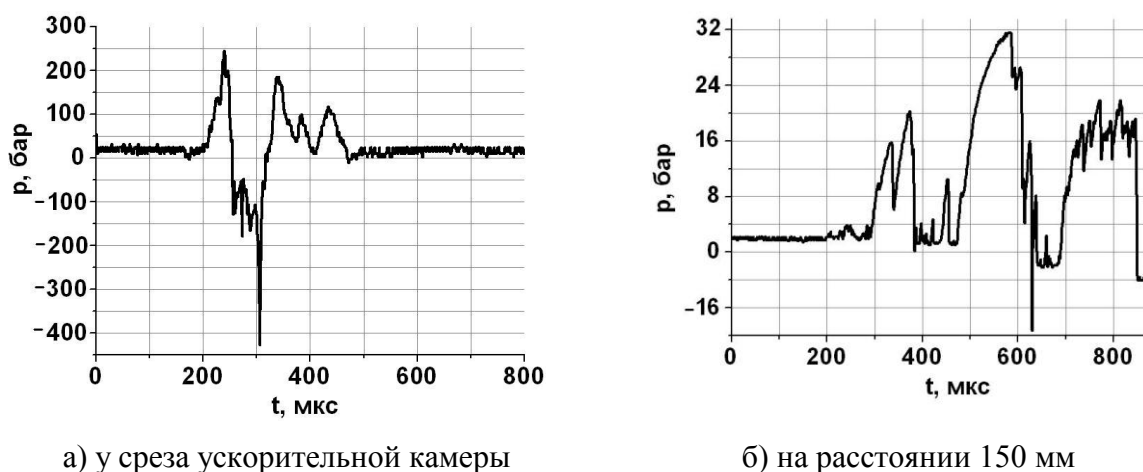


Рис. 2. Осциллограммы светового потока плазмы (а) и разрядного тока в ускорительной камере (б).

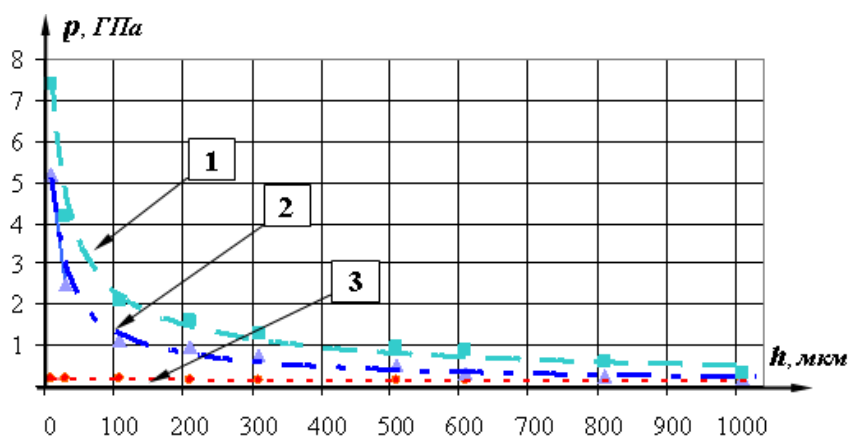


а) у среза ускорительной камеры

б) на расстоянии 150 мм

Рис. 3. Осциллограммы давления в струе плазмы.

Максимальное давление в струе плазмы на выходе ускорительной камеры составляет 250 бар (Рис. 3а), а на удалении 150 мм от выхода из камеры ~ 30 бар (Рис. 3б). Известно, что при использовании в качестве источника стационарной плазмы воздушного плазмотрона, максимальное давление на выходе ускорительной камеры составляло 62–65 бар [5]. Из анализа осциллограмм, представленных на Рис. 2-3, и результатов, полученных при использовании воздушного плазмотрона [8], следует, что различия в составах используемой стационарной плазмы не оказали существенного влияния на длительность импульсов тока высоковольтного разряда, на характер изменения давления в струе и светового потока, сопровождавшего импульсную плазму.



1 – плазмотрон на водно-спиртовой смеси; 2 – воздушный плазмотрон;
3 – исходная поверхность

Рис. 4. Распределение микротвердости вглубь стальной поверхности после импульсно-плазменной модификации с использованием в ИПУ различных источников стационарной плазмы.

На Рис.4 представлены результаты измерений микротвердости стальной поверхности, обработанной импульсно-плазменными потоками, с использованием в ИПУ разных источников стационарной плазмы. В исходном состоянии материал исследуемой поверхности представлял собой сталь 45 с микротвердостью 174–198 МПа.

Из Рис.4 следует, что несмотря на близкие условия формирования воздействующих импульсно-плазменных потоков, состав плазмообразующего вещества оказал влияние на достигаемые значения микротвердости модифицированной поверхности. При использовании в импульсно-плазменной установке воздуха в качестве плазмообразующего вещества микротвердость обработанной стали возросла до 4,9–5,2 ГПа, в то время, как использование в качестве плазмообразующего вещества водно-спиртовой смеси позволило повысить микротвердость до 7,2–7,7 ГПа. Это можно объяснить тем, что энергетический выход импульсной плазмы, сформированной на водно-спиртовой смеси выше, чем у воздушной, а ее состав способствует активизации процессов высокотемпературного плазмохимического синтеза.

Заключение

Исследовано влияние рабочей жидкости плазмотрона (вода и водно-спиртовая смесь) на состав и параметры плазмы в стационарном плазменном канале импульсно-плазменной установки. Определена температура и электронная плотность плазмы, генерируемой плазмотроном с различными рабочими жидкостями ($8,5 \cdot 10^3$ К и

$0,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ – в случае воды, $7 \cdot 10^3 \text{ К}$ и $0,4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ – в случае водно-спиртовой смеси). Обнаружено, что различия в составах используемой стационарной плазмы влияют на эффективность использования импульсно-плазменной установки для упрочнения стали. Экспериментальные исследования по модификации поверхности стали 45 показали возможность шестикратного увеличения микротвердости на глубину свыше 300 мкм после импульсно-плазменной модификации с использованием в ИПУ источников стационарной плазмы на водно-спиртовой смеси (по сравнению с трехкратным увеличением микротвердости при использовании воздушной плазмы).

Благодарности

Авторы благодарят А.А. Кириллова за помощь в расчете температуры плазмы по спектру молекулы CN.

Литература

1. Astashynski V.M., Ananin S.I., Askerko V.V., Kostyukevich E.A., Kuzmitski A.M., Uglov V.V., Anishchik V.M., Astashynski V.V., Kvasov N.T., Danilyuk L.A. / Materials surface modification using quasi-stationary plasma accelerators // Surface and Coating Technology. – 2004. – Vol. 180–181. – P. 392–395.
2. Гришин Ю.М., Камруков А.С., Козлов Н.П., Панасенко К.Н., Чепегин Д.В., Шашковский С.Г. / Радиационно-плазмодинамический метод поверхностного упрочнения сталей и сплавов // Плазменная техника и плазменные технологии: Сб. научн. трудов МГТУ им. Н.Э. Баумана. – М.: НИЦ «Инженер», 2003. – С. 168 –176.
3. Тюрин Ю.Н., Колисниченко О.В., Цыганков Н.Г. / Импульсно-плазменная обработка // Автоматическая сварка – 2001. – № 1 – С.38–44.
4. Импульсно-периодический плазмотрон: пат. 3691 Респ. Беларусь, МПК (2006) H 05H 1/26, B 23K 10/00 / Ю.А. Чивель, И.С. Никончук, Д.В. Минько, О.О. Кузнечик; заявитель Государственное научное учреждение "Институт молекулярной и атомной физики" Национальной академии наук Беларуси. – № u20060808; заявл. 2006.11.29; опубл. 2007.06.30 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2007.
5. Чивель Ю.А., Кузнечик О.О., Минько Д.В., Никончук И.С., Чумаков А.Н., Бежавин К.Е./ Исследование особенностей генерации импульсной плазмы в воздухе при атмосферном давлении // Инженерно-физический журнал. – 2011. – Т. 84. № 5. – С. 1028–1033.

Formation of pulsed plasma flows in stationary plasma channel in the air for modification of materials

I. S. Nikonchuk^a, A. N. Chumakov^a, O. O. Kuznechik^b

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

^b*Institute of Powder Metallurgy, 220005 Minsk, Belarus*

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

The influence of the working liquid (water and water-ethanol mixture) on the plasma composition and parameters of the constantly acting plasma source in pulse-plasma device are investigated. Increased efficiency of steel hardening by pulsed plasma flows was revealed when we used the plasma source working with the water-alcohol mixture instead source of air plasma, previously used.

Keywords: pulsed plasma, source of the constantly acting plasma, air plasma, plasma spectroscopy.

Влияние низкотемпературной газоразрядной плазмы на жизнеспособность плесневых грибов

В.А. Люшкевич^а, И.А. Гончарова^б, А.А. Арашкова^б, И.И. Филатова^а

^аИнститут физики НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

E-mail: verolyu@tut.by

^бИнститут микробиологии НАН Беларуси, 220141 Минск, Беларусь

Изучено влияние низкотемпературной плазмы на культуральные свойства микроскопических грибов, выделенных из очагов плесневого поражения. После воздействия низкотемпературной плазмы ВЧ разряда ацидофицирующая активность большинства тестируемых культур снижалась, вплоть до полного угнетения, и только у *A.niger* было отмечено усиление выделения органических кислот. Анализ ростовых характеристик грибных колоний, не утративших жизнеспособность после плазменной обработки, выявил снижение ростовой активности, за исключением гриба *A.niger*, у которого наблюдалось увеличение скорости роста мицелия, усиление спороношения и выделение пигмента.

Ключевые слова: низкотемпературная плазма, оптическая эмиссионная спектроскопия, плесневые грибы

Введение

Результаты исследований последних лет свидетельствуют об эффективности использования низкотемпературной неравновесной плазмы газового разряда для очистки и стерилизации широкого круга органических и неорганических материалов путем подавления жизнеспособности патогенных микроорганизмов и других биологических поллютантов [1].

Серьезную опасность представляет колонизация объектов различного назначения микромицетами (плесневыми грибами), которые способны вызывать биodeградацию практически любых материалов. Грибы могут активно развиваться в широком диапазоне температур и влажности, резистентны к воздействию негативных факторов внешней среды, легко адаптируются к современным биоцидным препаратам. Особенно сложной задачей является защита от плесневого поражения культурных ценностей, очистить которые от наслоений и контаминантов механическими способами практически невозможно [2].

Плазменные технологии являются «чистыми» с точки зрения экологии – для создания плазменной среды используются нетоксичные газовые смеси, в частности, атмосферный воздух и инертные газы, а присутствующие в плазме активные частицы существуют кратковременно, только во время действия разряда. Кроме того, плазменная обработка при оптимальных режимах воздействия позволяет осуществить глубокую очистку поверхности, включая поры, не вызывая заметного механического повреждения поверхности [3].

Для плазменной очистки поверхностей биополимеров наиболее часто используются как разряды низкого (высоочастотный), так и атмосферного (тлеющий, коронный, барьерный) давления. Отмечается, что эффективными и экономичными являются источники плазмы атмосферного давления, в частности, диэлектрический барьерный разряд, наиболее востребованный для антимикробной обработки материалов. Достоинством барьерного разряда по сравнению с другими типами разрядов атмосферного давления является отсутствие деструктивного воздействия на обрабатываемый объект, что обусловлено малым объёмным энерговыделением в разряд из-за ограничения разрядного тока диэлектриком. Применение электрических разрядов низкого и атмосферного давления позволяет в широком диапазоне варьировать

параметры плазмы и выбирать оптимальные условия обработки в зависимости от свойств тестируемого материала [4].

Большинство опубликованных работ, касающихся плазменной деконтаминации поверхностей, посвящено проблеме инактивации бактерий, в то время как вопросы плазменной очистки материалов от микроскопических грибов остаются малоизученными. Во многом это связано с большей устойчивостью последних к различным методам обработки и необходимостью оптимизации существующих плазменных методов [5].

В настоящей работе исследована эффективность использования плазмы высокочастотного (ВЧ) разряда низкого давления для инактивации микромицетов *Aspergillus niger*, *Aspergillus versicolor*, *Penicillium chrysogenum*, *Paecilomyces lilacinus*, выделенных из очагов плесневого поражения книг.

1. Методика эксперимента

Общий вид установки для возбуждения емкостного высокочастотного (ВЧ) разряда на частоте 5,28 МГц в атмосфере воздуха при давлении 200 Па приведен на Рис.1. Разрядная камера (РК) установки образована двумя охлаждаемыми водой плоскими электродами из меди (диаметр $D = 120$ мм, толщина 15 мм). Нижний электрод заземлен, на верхний электрод подается поддерживающее разряд высокочастотное напряжение. Расстояние между электродами может варьироваться в пределах $L = 6 - 40$ мм. Все элементы разрядной камеры размещены в заполненной рабочим газом вакуумной камере. Давление плазмообразующего газа в вакуумной камере контролируется с помощью терморезисторного вакуумметра ВТ1-4.

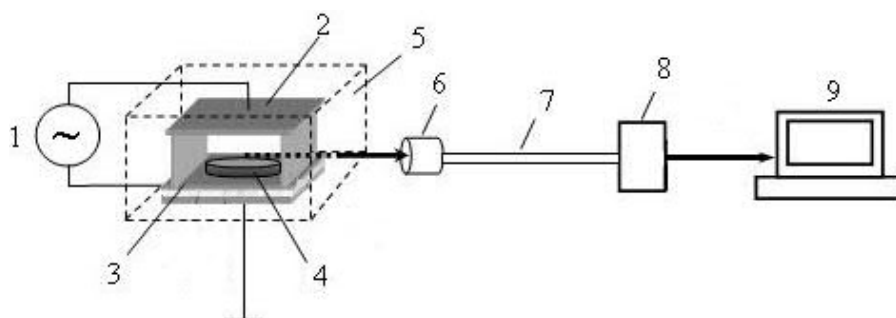


Рис. 1. Установка для возбуждения ВЧ разряда: 1– ВЧ генератор, 2 – ВЧ электрод, 3 – заземленный электрод, 4 – чашка Петри, 5 – вакуумная камера, 6 – микрообъектив, 7 – световод, 8 – спектрометр, 9 – ноутбук

Модельные образцы, которые подвергали плазменному воздействию, представляли собой фильтровальную бумагу с микроблоками агаризованной питательной среды, инокулированной грибными спорами. Чашки Петри с образцами инкубировали при температуре 28°C в течение 1 или 3 суток для получения мицелиального газона или спор соответственно.

Образцы, помещенные в чашку Петри ($d = 90$ мм), устанавливали на нижнем заземленном электроде. Обработку проводили в течение 20 мин. Степень микробной обсемененности материалов до и после воздействия низкотемпературной плазмы определяли путем смывов с последующим подсчетом жизнеспособных колониеобразующих единиц (КОЕ) и оценкой ростовых характеристик, интенсивности спороношения и пигментообразования.

Для оценки кислотообразующей активности микромицетов культивирование осуществляли на среде Чапека-Докса с 2% CaCO_3 и 0,1% рН-индикатором

бромкрезоловым пурпурным. О выделении органических кислот судили по появлению зон просветления мелового агара и желтого окрашивания индикатора вокруг колоний грибов.

Контроль параметров плазмы, позволяющих оценить локальные значения температуры в различных зонах плазменного образования, осуществляли методами оптической эмиссионной спектроскопии. Регистрацию спектров излучения плазмы ВЧ разряда проводили с использованием автоматизированного спектрометрического комплекса (АСК). В качестве спектрального блока использован светосильный монохроматор серии MS 3504 («СОЛАР ТИИ», Беларусь). Алгоритм определения газокинетической температуры T_g заключался в сопоставлении экспериментально полученных контуров $I_{\lambda}(\lambda)$ с распределениями $I_T(\lambda)$, рассчитанными для различных вращательных температур T_{rot} с помощью программы SPECAR Version 2.1.

2. Результаты и обсуждение

Установлено, что воздействие плазмы низкого давления в течение 20 минут снижает количество КОЕ на 2–3 порядка, при этом сам вакуум не оказывает негативного влияния на плесневые грибы (Табл. 1).

Таблица 1. Культуральные признаки *A.niger* после 20 минут обработки спор вакуумом и низкотемпературной плазмой ВЧ разряда при низком давлении

Вариант	Диаметр колоний, мм		Интенсивность*	
	мицелиальная зона	конидиальная зона	спороношения	пигментации среды
Без обработки (контроль)	12 – 19	8 – 13	+	–
Вакуумная обработка	13 – 20	9 – 14	+	–
ВЧ плазма низкого давления	14 – 24	9 – 17	++	++

*Степень интенсивности: – полное отсутствие, + слабая, ++ сильная.

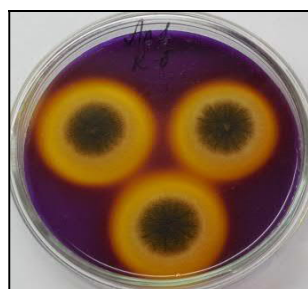
Следует отметить, что даже незначительное количество жизнеспособных спор в благоприятных условиях может быстро обеспечить повторную колонизацию пораженного объекта. В связи с этим первостепенной задачей для оценки последствий внешнего воздействия на мицелиальные грибы является оценка ростовых характеристик и выделение «агрессивных метаболитов», особенно органических кислот.

При анализе кислотообразующей активности микромицетов установлено, что наиболее активное выделение органических кислот свойственно видам *Aspergillus niger* и *Penicillium chrysogenum* (Рис. 2).

После воздействия плазмы ацидофицирующая активность большинства штаммов снижалась, вплоть до полного угнетения, и только у *A.niger* было отмечена способность усиливать выделение органических кислот (Табл. 2).

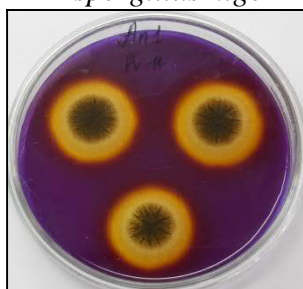
Известно, что в неравновесной плазменной среде электронная температура ($\sim 3 \cdot 10^4$ K) существенно превышает температуру ионов и нейтральных частиц (300 K), что обуславливает высокую эффективность плазмохимических реакций с участием химически активных компонент при отсутствии заметного нагрева обрабатываемых поверхностей [4]. Отмечается, что комплексное воздействие на материал активных частиц (атомов кислорода ОI, свободных радикалов ОН, озона, окислов азота) и ультрафиолетового излучения способствует разрушению биологических структур.

Без обработки

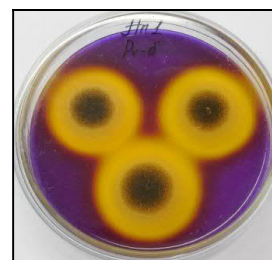


Контроль

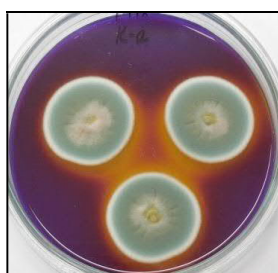
После плазменной обработки
Aspergillus niger



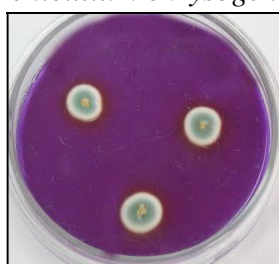
Угнетение роста и
кислотообразования
Penicillium chrysogenum



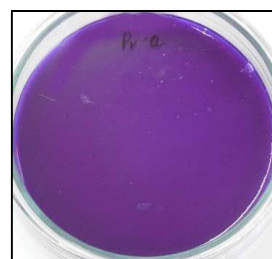
Угнетение роста, усиление
кислотообразования



Контроль



Угнетение роста и
кислотообразования



Полное ингибирование
роста

Рис. 2. Оценка ацидофицирующей способности микромицетов, колонизировавших бумагу, до и после обработки низкотемпературной плазмой

Таблица 2. Диаметр колоний (D) и ширина зоны кислотообразования (I) через 3 суток роста микромицетов до и после обработки низкотемпературной плазмой

Культура	До обработки		После обработки	
	D, мм	I, мм	D, мм	I, мм
<i>A. calidoustus</i>	26 - 33	1 - 4	14 - 18	1 - 2
<i>A. niger</i>	31 - 33	6 - 8	29 - 30	10 - 11
<i>A. versicolor</i>	10 - 12	0 - 1	5 - 7	—
<i>P. chrysogenum</i>	31 - 32	6 - 7	9 - 13	—
<i>P. lilacinus</i>	32 - 33	2 - 4	3 - 12	—

В результате оптико-спектроскопических исследований установлено, что колебательная T_{vib} и газокинетическая $T_{tr} \equiv T_g$ температуры плазмы при удельной мощности в разряд $W = 0,4 \text{ Вт/см}^2$ составляют 3000 К и 320 К соответственно.

Спектры излучения плазмы ВЧ разряда в воздухе в диапазоне 250 – 1100 нм представлены молекулярными полосами (1+) и (2+) N_2 , а также молекулярными полосами радикала ОН (Рис. 3).

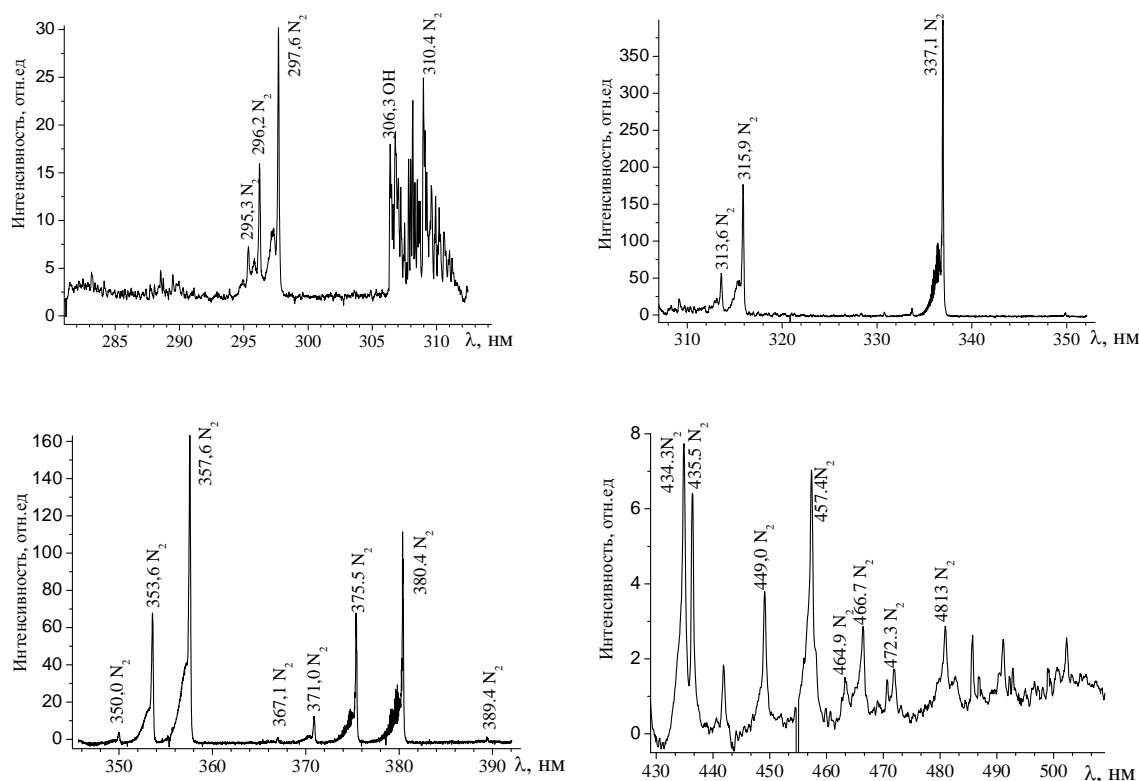


Рис. 3. Спектр излучения плазмы ВЧ разряда в области 250-550 нм

Закключение

Полученные результаты свидетельствуют о хороших перспективах использования плазменных методов для очистки материалов на биополимерной основе, загрязненных микроскопическими грибами. Отмечено, что образующиеся в плазме активные частицы (радикалы OH) являются важнейшими факторами, способствующими снижению количества жизнеспособных спор микромицетов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке БРФФИ (грант № T15MC-050).

Литература

1. Atmospheric-pressure diffuse coplanar surface discharge for surface treatments / M. Šimor [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 81. – P. 2716.
2. Sterflinger, K. Fungi: their role in deterioration of cultural heritage / K. Sterflinger // Fungal Biology Rev. – 2010. – Vol. 24. – P. 47–55.
3. Исследование механизмов биоцидного действия излучения плазмы искрового разряда / И.П.Иванова // Современные технологии в медицине. – 2012 - № 3.- С.12-18.
4. Зенин, О.К. Действие холодной плазмы на живые клетки (научный обзор) / О.К.Зенин, В.В. Потапов, М.В.Ковальчук // Экспериментальна і клінічна медицина.– 2014.– №3.– С.65-67.
5. Totolin M. Materials supports for cultural heritage objects treated in cold plasma // optoelectronics and advanced materials – rapid communications.– 2007.–Vol.1, No.12.– P. 722 – 728.

The effect of low-temperature gas discharge plasma on the viability of mould fungi

V.A. Lyushkevich^a, I.A. Gontcharova^b, A.A. Arashkova^b, I.I. Filatova^a

^a *B.I. Stepanov Institute of Physics, NAS of Belarus, 220072 Minsk, Belarus*

E-mail: verolyu@tut.by

^b *Institute of Microbiology, NAS of Belarus, 220141 Minsk, Belarus*

The effect of low temperature plasma on the cultural properties of microscopic fungi isolated from the mold damage centers was investigated. Analysis of the growth characteristics of fungal colonies, that has not lost their viability after plasma treatment, showed a reduction in the growth activity, except *A.niger* fungus that has demonstrated increase in growth rate of mycelia, increase of sporulation and allocation of pigment. After low-temperature plasma treatment of RF discharge, acid-forming activity of most cultures decreased, up to complete suppression, and only for *A.niger* an increase in allocation of organic acids was revealed.

Keywords: low-temperature plasma, optical emission spectroscopy, mould fungi.

Усилительные процессы в узкой ионизационной системе с полупроводниковым электродом

Х.Т. Йулдашев, З. Хайдаров, Ш. С. Касымов

Ферганский политехнический институт

E-mail: hurshid5704@mail.ru

В работе приведены результаты экспериментальных исследований усиления фототока плазмы, управляемой освещенным полупроводником, при использовании сеточных металлических электродов. Экспериментально изучены люкс-амперные, преобразовательные и фотографические характеристики ионизационных систем с сеточным усилением в непрерывном режиме работы. При измерениях считывание выходного сигнала производилось с помощью фотоэлектрического умножителя (ФЭУ-38А). Для исключения попадания побочных засветок на фотокатод освещение фотоприемника (ФП) осуществлялось через кремниевый фильтр.

Ключевые слова: полупроводниковые фотографические системы, полупроводниковый электрод, люкс-амперная, вольт-амперная, преобразовательные и выходные характеристики, ионизационная камера, газоразрядный промежуток, люминесцентный экран, фотоэлектронный умножитель, кремниевый фильтр.

Введение

В последнее время расширяется интерес к исследованиям фотоэлектрических свойств газоразрядных систем с полупроводниковым электродом (SGD-структуры) при малых межэлектродных расстояниях $d_g \leq 0,1$ мм [1-4]. Такие устройства нашли практическое применение в высокоскоростных преобразователях инфракрасных (ИК) изображений ионизационного типа, в частности для пространственно-временной диагностики ИК лазерных излучений [5, 6]. При этом пространственное распределение плотности тока в тонком газоразрядном промежутке контролируется полупроводниковым фотоприемником, чувствительным к ИК освещению. Для получения объемного стационарного разряда важную роль играют, наряду с параметрами высокоомного полупроводникового электрода, также и значения газового зазора d_g и давления остаточного газа P_g . Так, с уменьшением d_g расширяется область пространственной стабилизации тока и фотоэлектрического усиления SGD-структуры как по диапазону давлений газа, так и по значениям допустимых приложенных напряжений [7, 8].

Важным фактором для системы преобразователя изображений является ее чувствительность по входному сигналу (излучению) и преобразовательные (фотографические) свойства.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментальных исследований люксамперных, фотографических, преобразовательных и выходных характеристик преобразователя изображений. Считаем, что целесообразно указать обозначения параметров физических величин в системе “полупроводник – плазма газового разряда”: величина напряжения, тока и толщина газоразрядного промежутка в первой цепи обозначается, соответственно, U_1 , i_1 и d_1 , а во второй цепи, соответственно - U_2 , i_2 и d_2 .

1. Методика эксперимента и принцип действия ионизационной системы с токовым усилением

Для объяснения наблюдаемого эффекта нами были исследованы несколько вариантов фотосъемочных устройств с сеточным усилением тока в разряде как растрированного, так и не растрированного изображений. Более детально была исследована система в преобразовательном режиме с одним электродом без растрирования изображения, принципиальная схема которой показана на рис 1.

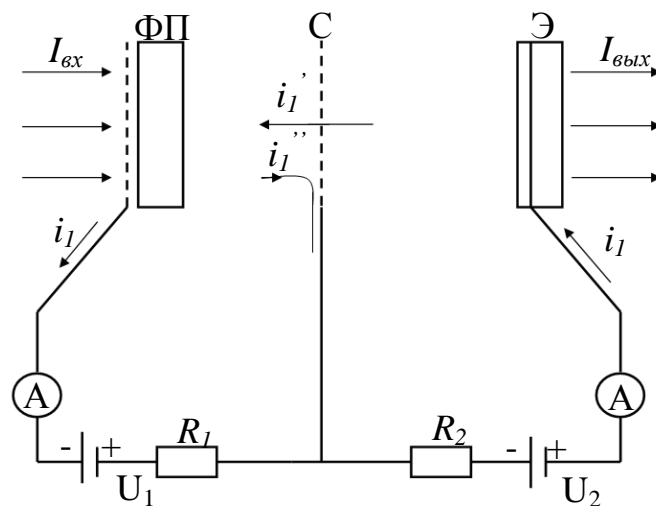


Рис.1. Принципиальная схема ионизационного преобразователя изображений с сеточным усилением тока в плазме газового разряда. ФП - фотоприёмник, С - сетка, Э - экран, R_1 , R_2 - балластные сопротивления.

В зазоре между ФП и регистрирующей частью (экраном) с помощью калиброванных слюдяных прокладок помещался электрод в виде плоской металлической сетки, имеющей достаточно мелкую структуру (10 ячеек на 1 мм). Между полупрозрачным электродом фотоприемника и сеткой подключался основной источник питания U_1 , а между сеткой и экраном – вспомогательный источник U_2 . Для выявления влияния параметров газоразрядного промежутка на фотоэлектрические свойства системы и определения предельных возможностей предусматривалось изменение давления газа и величины зазора между сеткой и экраном.

По всей видимости, усиление по току в газоразрядном промежутке будет происходить следующим образом. Если спроектировать изображение на поверхность полупроводникового фотоприемника и приложить к его полупрозрачному электроду и сетке достаточное напряжение ($U > U_{np}$ – пробойное напряжение для газового промежутка), то в цепи сетки установится самостоятельный тихий разряд, интенсивность которого в поперечном сечении будет контролироваться фотоприемником в соответствии со спроектированным изображением. Поскольку высокоэнергичные компоненты ионизированного газа могут проскакивать сквозь сетку, то его можно рассматривать как источник начальной ионизации для участка «сетка-экран». При наличии ускоряющего поля частицы приобретут кинетическую энергию, достаточную для интенсивной ударной ионизации, что приведет к зажиганию разряда в цепи экрана, плотность тока которого будет зависеть от интенсивности разряда в первом зазоре. Таким образом, небольшим током сетки, лимитирующимся фотоприемником, можно управлять при зажигании разряда значительным током в цепи экрана.

Кроме того, включение дополнительного электрода в разрядном промежутке можно характеризовать следующим образом:

1. Устраняется явление статистического запаздывания зажигания разряда во время экспонирования, что существенно сокращает инерционность системы.
2. Создается возможность значительного понижения рабочего напряжения на ФП, поскольку взаимное влияние разряда второй цепи на разряд в первом зазоре способствует снижению напряжения зажигания в цепи ФП.

2. Экспериментальные результаты

Высокая чувствительность ионизационных систем с сеточным усилением может быть достигнута в том случае, если входной сигнал (свет) вызывает значительные приращения тока в цепи экрана. Поэтому одним из определяющих параметров системы является люкс-амперная характеристика (ЛАХ). На рис.1 показаны ЛАХ для фототоков в цепи “ФП-сетка” (кривая 1) и в цепи “сетка-экран” (кривая 2), измеренные для $d_1 = 50 \text{ мкм}$, $d_2 = 160 \text{ мкм}$, $U_1 = 1000 \text{ В}$, $U_2 = 400 \text{ В}$, $\rho = 15 \text{ мм. рт. столба}$. Интенсивность входного сигнала менялась с помощью нейтральных металлических фильтров. Зависимости токов от интенсивности излучения сверхлинейны для обеих цепей.

Восходящая ветвь кривой 1 круче, чем для кривой 2. Нарастание тока в цепи “сетка-экран” при малых входных интенсивностях идет быстрее, чем для цепи “фотоприемник-сетка”, что способствует понижению пороговой регистрируемой интенсивности входного излучения почти на порядок. При больших входных интенсивностях наблюдается выравнивание токов в обеих цепях. В общем случае вид ЛАХ лишний раз подтверждает справедливость сделанных ранее выводов об электрических свойствах ионизационной системы с усилением тока в плазме газоразрядной ячейки.

Для определения сенситометрических характеристик фотографического процесса в ионизационной системе с регистрацией изображения методом распыления были исследованы характеристические кривые, выражающие зависимость между логарифмом количества освещения $\lg(H)$ и оптической плотностью ослабления распыляемой пленки D , нанесенной на прозрачную проводящую подложку.

Для качественного сравнения фотографических характеристик системы с токовым усилением с теми же характеристиками для системы без токового усиления на рис. 3 приведены $D(\lg H)$ характеристики указанных систем при использовании в качестве регистрирующей пленки напыленных на прозрачную проводящую подложку висмутовых слоев. Кривая 1 измерена по схеме работы [8], где вместо экрана помещалась распыляемая подложка. Кривая 2 снята при прочих равных условиях с той лишь разницей, что подложка помещалась вместо сетки. Следует отметить, что поверхность ФП со стороны разряда имела рифленую, в соответствии с топографической конфигурацией сетки, поверхность, чем

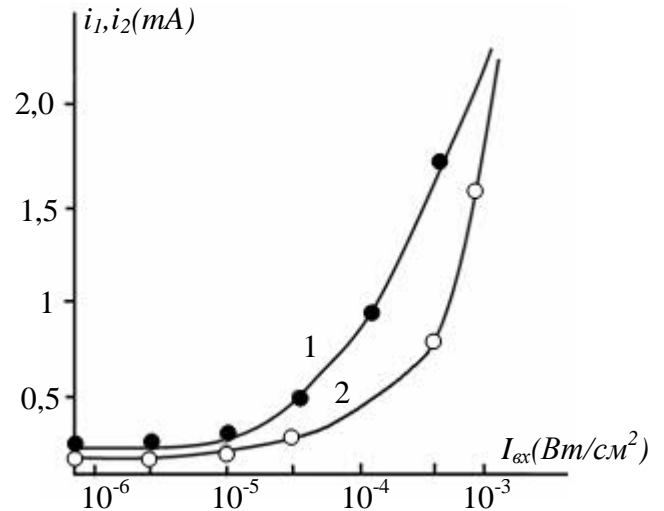


Рис. 2. Люкс-амперные характеристики для участков “ФП-сетка”- (2) и “сетка-экран”- (1).

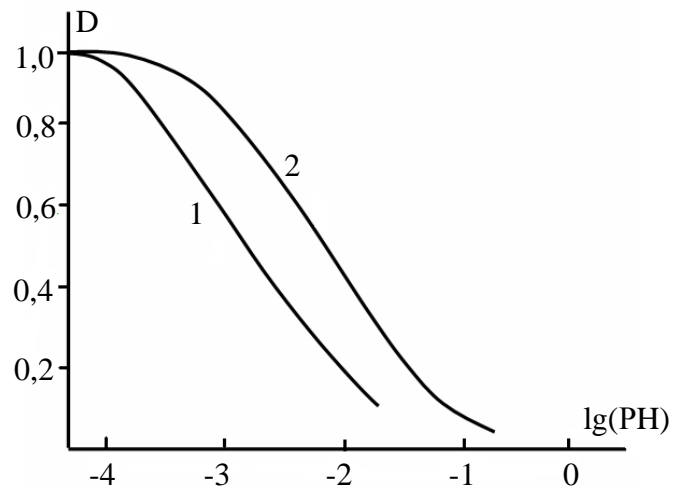


Рис. 3. $D(\lg H)$ характеристики ионизационных систем, работающих в режиме катодного распыления. Для системы с токовым усилением (1) и без токового усиления (2).

выравнивались, в какой-то степени, условия для газового разряда между сеткой и подложкой для первого и между фотоприемником и подложкой для второго варианта.

Из кривых следует, что в системе с токовым усилением фотографическая чувствительность возрастает примерно на порядок по сравнению с системой без усиления. Этот результат находится в хорошем согласии с результатами измерений люксамперных характеристик соответствующих участков системы с сеточным электродом.

Поскольку фотографические характеристики данных съемочных устройств в конечном итоге определяются процессами, происходящими в газоразрядном промежутке при протекании в нем тока, то важным представляется изучение влияния параметров второго газового зазора на интенсивность свечения люминесцентного экрана, а также режима питания на выходные характеристики преобразователя изображений.

При измерениях считывание выходного сигнала производилось с помощью фотоэлектрического умножителя (ФЭУ-38). Для исключения попадания побочных засветок на фотокатод освещение ФП осуществлялось через кремниевый фильтр.

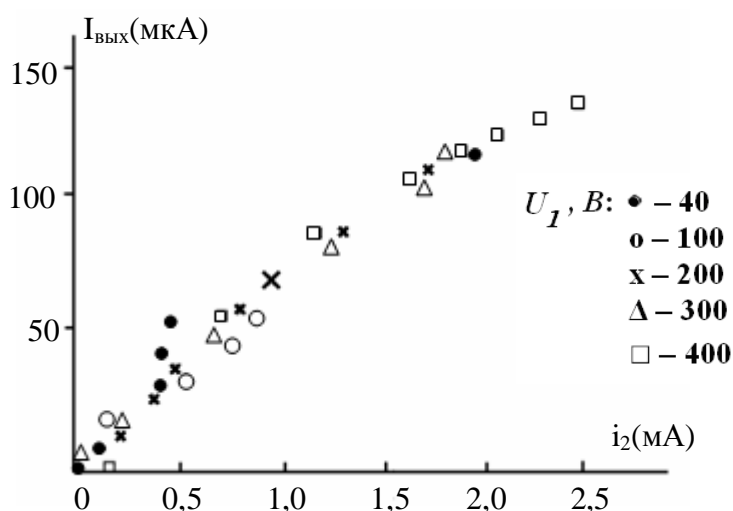


Рис.4. Семейство преобразовательных характеристик (i_2 – является функцией U_1)

На рис. 4 показано семейство зависимостей интенсивности свечения экрана преобразователя (интенсивность свечения на этом и последующих рисунках выражена через ток ФЭУ, т.е. в относительных единицах) от тока при фиксированном давлении газа ($p = 15$ мм. рт. столба) и разных значениях напряжения U_1 . Ток в цепи экрана варьировался изменением напряжения U_2 между ФП и сеткой.

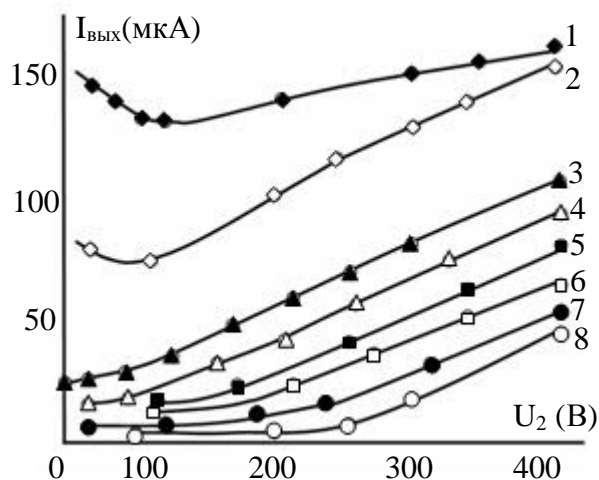


Рис. 5. Семейство зависимостей $J_{\text{вых}}(U_2)$.
 p , мм. рт. столба: 1 – 8; 2 – 15; 3 – 30; 4 – 45;
 5 – 60; 6 – 75; 7 – 90; 8 – 120.

Из рисунка следует, что семейства характеристик выходной интенсивности от тока i_2 совмещаются на одной линии. Характеристики почти линейны для разных значений напряжения U_2 , однако в общем случае наблюдаемое уменьшение крутизны характеристик с увеличением U_2 приводит к заметному сублинейному росту выходной интенсивности от тока i_2 . По всей видимости, последнее обстоятельство объясняется тем, что при больших U_2 размножение носителей приводит к формированию отрицательного объемного заряда вблизи экрана.

В результате этого уменьшается средняя энергия электронов, взаимодействующих с люминесцентным экраном, и, во-вторых, пространственный положительный заряд ионов вблизи катода (сетки), экранируя поток электронов из первого разрядного промежутка, уменьшает темп роста тока i_2 . В общем случае характеристики $J_{\text{вых}}(i_2)$ показанных на рис. 4 результатов измерений выходной интенсивности при изменении U_2 при фиксированном и различных значениях p (см. рис. 5) указывают на то, что свечение экрана практически линейно следует за током i_2 .

На рис. 5 показано семейство зависимостей интенсивности свечения экрана преобразователя при разных значениях напряжения U_2 . Кривые получены при значении интенсивности освещения ФП, равном $I = 2 \cdot 10^{-3}$ Вт/см. Видно, что эффективность преобразования излучения в случае регистрации люминесцентным экраном растет при уменьшении P (рис. 5). С увеличением разрежения при прочих равных условиях яркость свечения экрана растет. Однако следует отметить, что при малых остаточных давлениях ($P < 30$ Тор) однородность свечения экрана ухудшается. По-видимому, в условиях малой плотности газа в межэлектродном пространстве возрастает влияние свойств поверхностей электродов (загрязнений, микронеровностей) на характер пробы.

На рис. 6 показаны семейства выходных характеристик, определяющие зависимости интенсивности свечения экрана $J_{\text{вых}}$ от плотности мощности входного излучения $J_{\text{вх}}$. Характеристики сняты для $U_1 = 1000$ В, $p = 15$ мм. рт. столба при разных значениях напряжения U_2 .

Важными характеристиками преобразователей, определяющими их чувствительность и динамический диапазон входных интенсивностей, являются выходные характеристики (ВХ).

Нетрудно заметить, что выходные характеристики преобразователя по форме идентичны люксамперным характеристикам для участка «сетка-экран» (рис. 1, кривая 2). Этот результат лишний раз подтверждает линейность изменения свечения экрана от i_2 .

Заключение

Можно отметить, что результаты этих исследований могут быть применены для регистрации фотографического процесса, где величина темнового и фототоков слишком мало при отображении изображения в регистрирующем узле.

Таким образом, в первом приближении в данном случае мы можем говорить о несамостоятельном газовом разряде, который при включении мощного внешнего ионизатора может перейти в самостоятельный газовый разряд.

Литература

1. Selected papers from the 2nd Int. Workshop on Microplasmas (IWM-2004, Hoboken, NJ, USA, 6-8 October 2004). // J.Phys. D: Appl. Phys. 2005. Vol. 38. N 11.

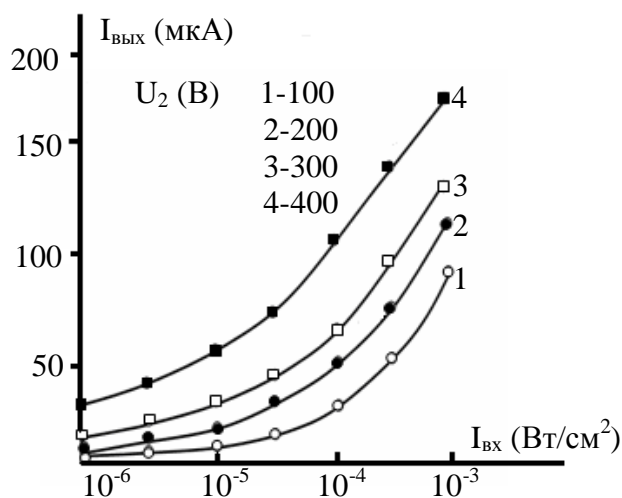


Рис.6. Семейство выходных характеристик - $J_{\text{вых}}(J_{\text{вх}})$ при $U_1 = 1000$ В.

2. Астров Ю.А., Шуман В.Б., Лодыгин А.Н., Порцель Л.М., Махова А.Н. Разработка фотоприемников для преобразователей изображений: легирование кремния селеном из газовой фазы // ФТП. 2008. Vol. **42**(4). PP. 457-462.
3. Астров Ю.А., Лодыгин А.Н., Порцель Л.М. Гексагональные структуры тока в системе “полупроводник-газоразрядный промежуток”. // ЖТФ. 2011. Vol. **81**(2). PP. 42-47.
4. Лодыгин А.Н., Астров Ю.А., Порцель Л.М., Берегулин Е.В. Динамика таунсендовского разряда в аргоне // ЖТФ. 2015. Vol. **85**(5). PP. 27-31.
5. Туланов В.В., Сиябеков Х.Б., Давлетова А.Ш., Ортаева К.А. Полупроводниковый преобразователь инфракрасных изображений ионизационного типа на основе Si(S) с чувствительностью в спектральном диапазоне излучение CO₂ лазера. // ФТП. 2001. Vol. **35**(4). PP. 1009-1012.
6. Лодыгин А.Н., Порцель Л.М., Астров Ю.А. Газовый разряд в аргоне и азоте при криогенной температуре в тонких зазорах. // Письма в ЖТФ. 2008. Vol. **34**(14). PP. 61-66.
7. Касымов Ш.С., Парицкий Л.Г., Хайдаров З., Хомидов В. О., Отажонов С. М. О возможности усиления фототока плазмы газового разряда в преобразователях изображений ионизационного типа. «Физическая инженерия поверхности», 2010, т. 8, № 3, стр. 214-221.
8. Касымов Ш.С., Хайдаров З. Йўлдашев Х.Т. Электрические свойства чрезмерно тонкой газоразрядной ячейки с полупроводниковым электродом. «Научно-технический журнал (ФерПИ)», 2011 г., № 1, стр. 7 – 14.

THE INTENSIVE PROCESSES THE NARROW IONIZATION SYSTEM WITH THE SEMICONDUCTING ELECTRODE

X. T Yuldashev, Z. Khaydarov, Sh. S. Kasymov

Fergana Polytechnic Institute,
hurshid5704@mail.ru

In work are brought results of the experimental studies of the reinforcement of the photocurrent of the plasma, operated by illuminated semiconductor, when use net metallic electrode. The experimental studied luxury-ampere, convert and photographic features ionizing systems by reinforcement in unceasing state of working. Measuring of the intensity of the output signal produced by a photomultiplier type FEU-38A in which for exception ingress supplementary light flare on the photodetector lighting was carried out through a silicium filter.

Keywords: semiconductor photographic systems, semiconductor electrode, lux-ampere characteristic, the current-voltage characteristics of photovoltaic characteristic ionization chamber, discharge gap, luminescent screen, photoelectron multiplication circuit, silicic filter.

Особенности разлета эрозионной лазерной плазмы в постоянном магнитном поле

П.В. Чекан, П.И. Веренич, А.Н. Чумаков

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

E-mail: chekan@imaph.bas-net.by

Исследовано влияние постоянного магнитного поля на разлет импульсных потоков эрозионной лазерной плазмы индия при остаточном давлении воздуха $\sim 10^{-3}$ Торр. Выявлено ограничение радиального разлета плазмы продольным магнитным полем и уменьшение электрического потенциала мишени, индуцированного плазмой.

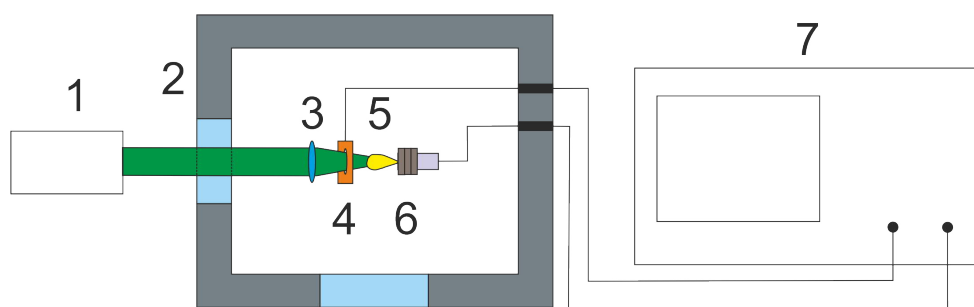
Ключевые слова: лазерная плазма, постоянное магнитное поле, электрический зонд

Введение

Лазерно-плазменные двигатели малой тяги, основанные на испарении рабочего вещества лазерным излучением в импульсно-периодическом режиме, представляют в настоящее время большой практический интерес в связи с развитием космической техники. Они перспективны для применения в качестве двигателей ориентации спутников малой массы. Лазерная плазма, образующаяся при работе такого двигателя, содержит заряженные частицы, которые могут взаимодействовать как друг с другом, так и с внешними электромагнитными полями. Измерение скорости ее распространения оптическими и электростатическими времяпролетными методами используется для определения удельного импульса лазерно-плазменного двигателя [1]. Однако голографические исследования лазерной плазмы [2] показали, что фронт лазерной плазмы и фронт светящегося плазменного образования имеют разные скорости распространения. Ионы в плазме имеют неравномерное распределение – можно выделить быструю и медленную ионные компоненты [3]: неравновесную, в которой ионы ускоряются за счет электромагнитного взаимодействия с более быстрыми электронами, и равновесную, представляющую собой тепловой разлет вещества плазмы. В связи с этим представляет интерес изучение влияния внешнего магнитного поля на скорость разлета плазменной струи, что может быть использовано для управления тягой лазерно-плазменного двигателя. Теоретический расчет разлета лазерной плазмы в продольном магнитном поле [4] показывает существенный вклад эффектов переноса излучения в плазме, что влияет на ее температуру и динамику разлета. Целью данной работы было экспериментальное исследование влияния продольного магнитного поля на характер и скорость разлета лазерной плазмы индия в воздухе пониженного давления.

1. Экспериментальная установка и методы измерения.

Эксперимент проводился в вакуумной камере при давлении остаточного воздуха $\sim 10^{-3}$ Торр. Схема эксперимента приведена на рисунке 1.



1 – излучатель лазера, 2 – вакуумная камера, 3 – фокусирующая линза, 4 – электрический зонд, 5 – плазменный факел, 6 – мишень с одетыми на нее магнитами, 7 – осциллограф.

Рис. 1. Схема эксперимента.

Излучение Nd:YAG лазера 1 (2 гармоника, $\lambda=532$ нм, длительность импульса 8 нс, энергия излучения 84 мДж) заводилось в вакуумную камеру 2, откачанную до давления $\sim 10^{-3}$ Торр, через боковое окно и фокусировалось линзой 3 с фокусным расстоянием 20 мм на поверхность мишени 6, представляющую собой слой индия, нанесенный на торец медного цилиндра диаметром 5 мм. Перед мишенью на расстоянии 7 мм был установлен электрический зонд 4, представляющий собой плоскую медную пластину с отверстием, который использовался для регистрации электрического потенциала образующейся эрозионной плазмы 5. Для создания постоянного магнитного поля использовались 3 соединенных вместе постоянных магнита кольцеобразной формы диаметром 10 мм и толщиной 2 мм каждый, которые одевались на мишень, так чтобы направление линий магнитного поля было параллельно направлению движения лазерной плазмы. Напряженность магнитного поля на торце связки магнитов достигала 0,35 Тл. Изменения электрического потенциала на мишени и сигнала зонда регистрировались с помощью осциллографа DPO 3034 7.

2. Полученные результаты и их обсуждение.

В ходе эксперимента проводилось облучение мишени как без магнитов, так и с магнитами, обеспечивающими два возможных варианта полярности магнитного поля. Общий вид полученной при облучении мишени импульсной плазменной струи представлен на рисунке 2. На photographиях представлено интегральное свечение лазерной плазмы в видимом диапазоне с использованием светофильтра ОС-14. На photographиях видно, что включение магнитного поля оказывает влияние на форму плазменного факела, делая его более вытянутым в направлении его распространения. Это свидетельствует об уменьшении радиального разлета плазмы и приводит к различию в форме плазменного факела в экспериментах с магнитным полем противоположной полярности.

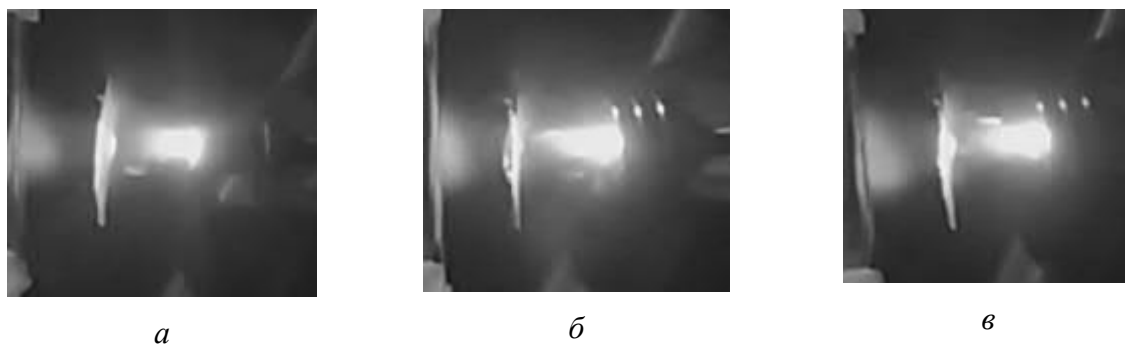
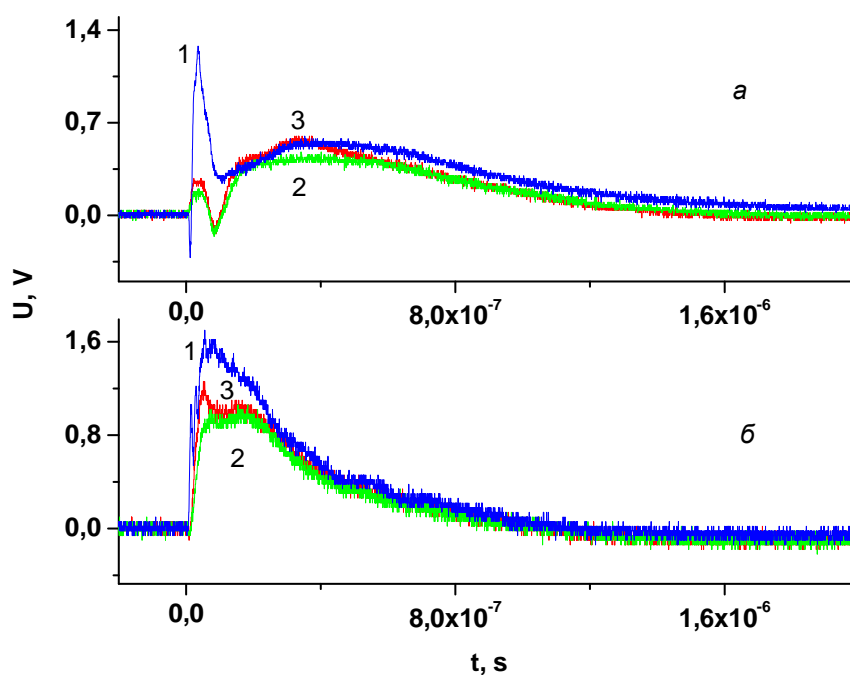


Рис. 2. Общий вид плазменного факела без магнитного поля (а) и с магнитным полем противоположно направленной полярности (б, в).

В ходе эксперимента цифровым осциллографом регистрировались изменение электрического потенциала на мишени и потенциал, наводимый плазмой на электрический зонд. Результаты измерения приведены на рисунке 3.



1 – без магнитного поля; 2,3 – с магнитным полем противоположно направленной полярности.

Рис. 3. – осциллограммы сигналов электрического зонда (а) и электрического потенциала на мишени (б).

Как видно из осциллограмм, включение внешнего магнитного поля существенно влияет на характер разлета лазерной плазмы. Для первого положительного пика, соответствующего неравновесной ионной компоненте, характерно резкое снижение скачка потенциала в 4-5 раз и его более продолжительное распределение во времени, что можно объяснить более равномерным распределением частиц по скоростям, вызванным увеличением переноса энергии в плазме в магнитном поле. В случае второго положительного пика (соответствующего равновесной ионной

компоненте) в зависимости от полярности магнитного поля может наблюдаться как увеличение, так и снижение максимума сигнала, но в обоих случаях наблюдается более быстрое снижение заряда зонда после достижения максимума. Это можно объяснить ограничением радиального разлета плазмы при взаимодействии заряженных частиц с магнитным полем, что приводит к уменьшению числа заряженных частиц, взаимодействующих с электрическим зондом. Осциллограмма изменения электрического потенциала мишени показывает снижение его амплитудного значения при включении магнитного поля на 30-50% в зависимости от полярности магнитного поля.

Заключение

Выполнены сравнительные исследования как свободного разлета лазерной плазмы индия при остаточном давлении воздуха $\sim 10^{-3}$ Торр, так и разлета в продольном постоянном магнитном поле. Выявлено ограничение радиального разлета лазерной плазмы продольным магнитным полем с индукцией 0,35 Тл, что может использоваться для управления тягой лазерно-плазменных микродвигателей.

Литература

1. П.В. Чекан, П.И. Веренич, А.Н. Чумаков / Тяга и удельный импульс лазерно-плазменного двигателя при пониженных давлениях воздуха.// Квантовая электроника: материалы X Международной научно-технической конференции, Минск, 9-13 ноября, 2015 г., с 172-173.
2. Б. А. Барихин, А. Ю. Иванов, В. И. Недолугов / Скоростная голографическая киносъемка лазерной плазмы. // Квантовая электроника, 1990, 17, №11, 1477–1480.
3. О. Б. Ананьин [и др.] / Исследование разлета лазерной плазмы в фоновый газ с помощью высокоскоростной фотографии// Квантовая электроника, 1991, 18, 7, 869–872.
4. Д. О. Устюгов, С. Д. Устюгов / Моделирование радиационного разлета лазерной плазмы во внешнем магнитном поле. // Матем. моделирование, 2009, 21, 11, 33–46.

Particularities of ablation laser plasma expansion in static magnetic field

P.V. Chekan, P.I. Verenich, A.N. Chumakov

Institute of Physics NASB, 220072 Minsk, Belarus

E-mail: chekan@imaph.bas-net.by

Influence of static magnetic field on indium pulse plasma streams expansion at residual air pressure $\sim 10^{-3}$ Torr was studied. The limitation of radial plasma expansion and plasma induced electric potential of target decreasing caused by the longitudinal magnetic field were revealed.

Keywords: laser plasma, constant magnetic field, electric probe

Одномерный электромагнитный плазменный кристалл – переключатель СВЧ излучения

М.С. Усачёнок, Л.В. Симончик

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

E-mail: m.usachonak@dragon.bas-net.by

Исследованы временные характеристики включения (выключения) пропускания одномерного электромагнитного плазменного кристалла в волноводе, сформированного импульсными разрядами атмосферного давления. Время формирования заграждения разрядами в гелии, аргоне и воздухе составляет около 100 нс, а время восстановления пропускания кристалла составляет от 5 до 8 мкс в зависимости от рода газа. Частота переключения пропускания – до 100 кГц.

Ключевые слова: электромагнитный плазменный кристалл, спектр пропускания, импульсный разряд атмосферного давления, управляемый волноводный фильтр СВЧ.

Введение

Одной из актуальных задач СВЧ техники является создание перестраиваемых элементов с малым временем переключения. Устройствами с изменяющимися параметрами могут быть аттенюаторы, модуляторы, фильтры, ключи (переключатели), делители мощности и др. Они могут иметь волноводное, коаксиальное либо микрополосковое исполнение и используют для переключения магнитостатические волны [1-7], р-і-п диоды, механические либо электромеханические устройства [8, 9]. Времена переключения в них могут достигать десятков наносекунд при максимальной мощности в единицы Ватт [10], либо миллисекунд при киловаттных мощностях излучения СВЧ [9]. В данной работе представлен одномерный электромагнитный плазменный кристалл в волноводе, сформированный импульсными разрядами атмосферного давления, и исследованы его временные характеристики включения (выключения).

Экспериментальная установка

Одномерный электромагнитный плазменный кристалл представлял собой периодическую структуру, образованную тремя импульсными разрядами атмосферного давления в кварцевых трубках с внешним диаметром 4,8 мм и внутренним 2,5 мм, размещенными в волноводе сечением $23 \times 10 \text{ мм}^2$ с шагом 30 мм. Разряды зажигались между стержневыми медными электродами диаметром 2 мм, которые расположены в торцах трубок, так что разрядный промежуток составляет 10 мм. Через трубки обеспечивался поток рабочих газов (гелий, аргон или воздух) с расходом 1 л/мин. Для питания разрядов был использован импульсный источник напряжения, схема которого представлена на Рис. 1, а. Каждый из разрядных промежутков подключен через балластное сопротивление около 1 кОм к выходному повышающему трансформатору источника питания. Разряд инициируется при разряде конденсатора С1 через тиратрон и первичную обмотку трансформатора ТР2. Управление поджигом разряда осуществляется положительным импульсом амплитудой 40 В, подаваемым на сетку тиратрона от генератора импульсов Г5-63. Регистрация тока разряда производится с помощью пояса Роговского с постоянной времени 0,2 мкс.

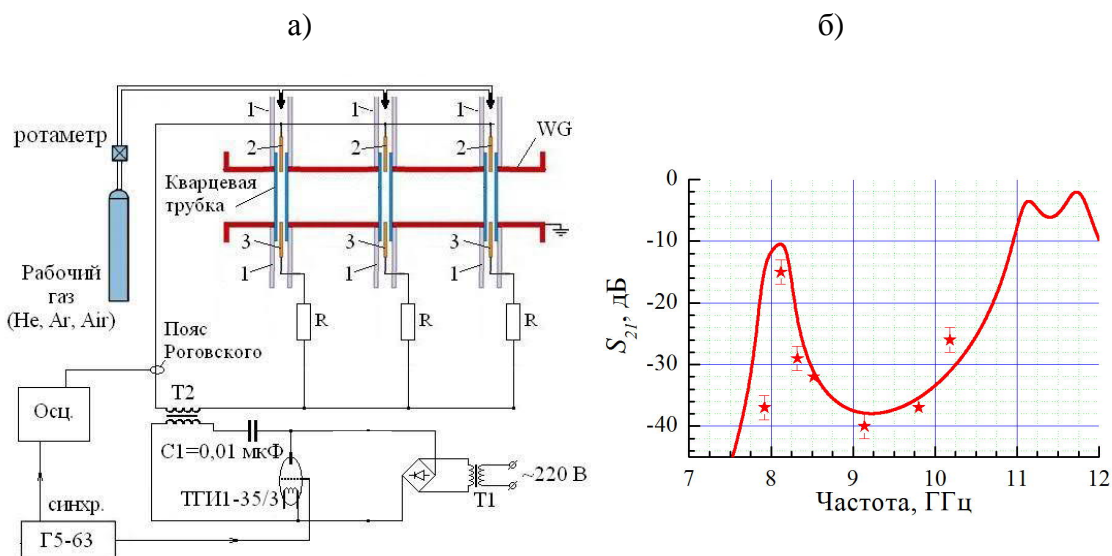


Рис. 1. (а) Блок-схема экспериментальной установки (1 – силиконовая трубка, 2 – катод, 3 – анод, WG – СВЧ-волновод сечением $23 \times 10 \text{ мм}^2$) и (б) спектр пропускания кристалла при силе тока в разрядах 24 А.

Спектр пропускания кристалла, полученный при разрядном токе 24 А, представлен на Рис. 1, б, где звездочки – экспериментальные данные и непрерывная кривая – результат расчета, выполненного в среде программы Ansoft HFSS в соответствии с [11].

Регистрация временных зависимостей пропускания кристалла в волноводе осуществлялась с помощью СВЧ-диода и цифрового осциллографа GDS-72204E (полоса пропускания 200 МГц) (Рис. 2). Источником непрерывного СВЧ сигнала служил генератор ГЗ-14А с выходной мощностью около 5 мВт и с частотой около 9,15 ГГц, которая соответствовала середине полосы заграждения кристалла (Рис. 1, б). Регистрирующий цифровой осциллограф синхронизовался импульсом от генератора, инициирующего поджиг разрядов.

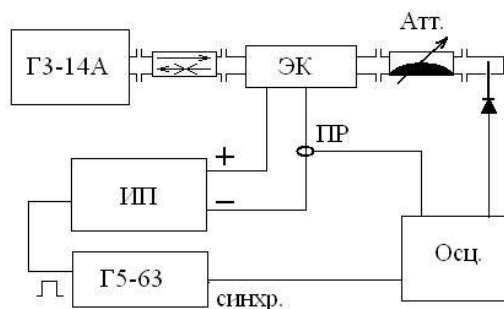


Рис. 2. Блок-схема регистрации временных зависимостей пропускания одномерного плазменного электромагнитного кристалла. (ИП – источник питания, ПР – пояс Роговского, Атт. – волноводный аттенюатор).

Результаты

Импульсы разрядного тока для различных газов представлены на Рис. 3, а-в. Видно, что они состоят из ограниченного числа затухающих осцилляций, общая продолжительность которых 5 мкс (гелий, аргон) и около 8 мкс в воздухе.

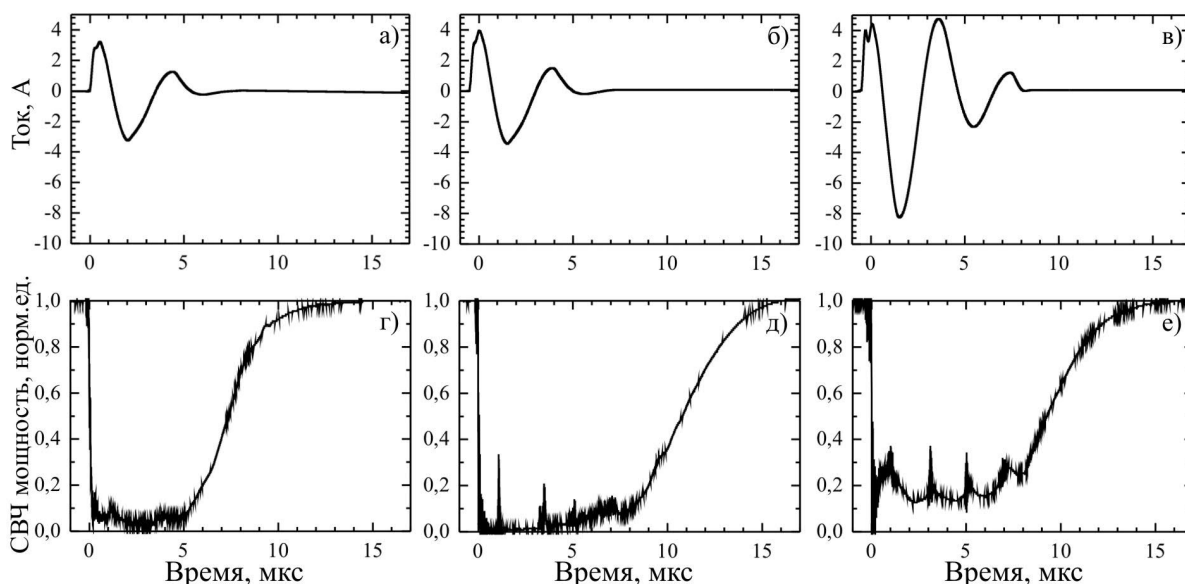


Рис. 3. Импульсы тока в гелии (а), аргоне (б) и (в) воздухе, и осциллограммы пропускания одномерного плазменного электромагнитного кристалла в гелии (г), аргоне (д) и воздухе (е).

Нижний ряд осциллограмм представляет (г-е) представляет изменение во времени пропускания соответствующих одномерных электромагнитных плазменных кристаллов в волноводе. Видно, что продолжительность подавления проходящего сигнала определяется временем протекания тока и она зависит от сорта газа: около 8 мкс для разрядов в гелии и около 13 мкс в аргоне и воздухе. Уровень подавления у разрядов в различных газах также отличается. Восстановление пропускания происходит за время около 5 мкс.

Время включения пропускания оценивалось по начальным стадиям осциллограмм СВЧ сигнала, которые представлены на Рис. 4. Видно, что изменение пропускания от 1 до 0,1 электромагнитного кристалла, образованного импульсными разрядами в аргоне и воздухе происходит за время менее 100 нс, а в гелии – примерно за 200 нс.

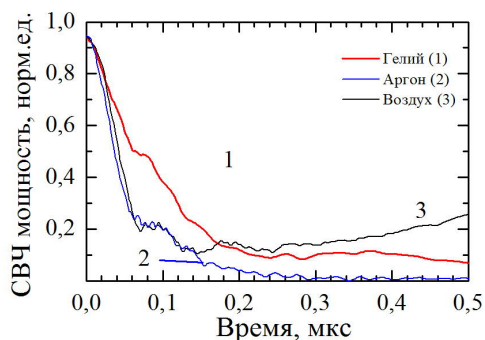


Рис. 4. Осциллограммы пропускания электромагнитного кристалла в начальной стадии разрядов в различных газах.

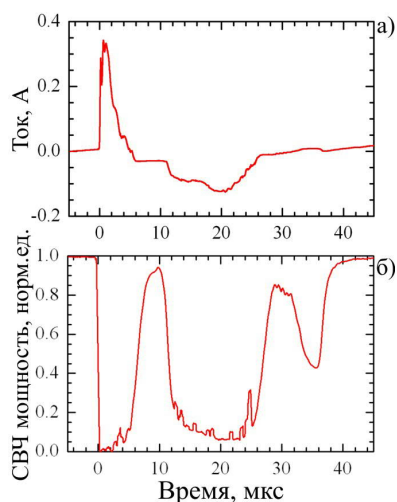


Рис. 5. Импульс разрядного тока (а) и (б) осциллограмма пропускания одномерного плазменного электромагнитного кристалла.

частоте переключения около 50-100 кГц.

Заключение

Показано, что скорость переключения пропускания плазменного электромагнитного кристалла в волноводе зависит от рода рабочего газа. Время формирования заграждения в аргоне и воздухе составляет около 100 нс, в гелии в 2 раза больше. Время восстановления пропускания кристалла составляет 5-8 мкс, что определяется временем распада плазмы, а частота его переключения может достигать 100 кГц. Полученные результаты могут найти применение при создании быстродействующих элементов СВЧ трактов, способных работать в составе автоматизированных системах приема-передачи СВЧ сигналов.

Работа выполнена при поддержке гранта БРФФИ-CNRS (Ф15Ф-004).

Литература

1. Белов, Л. СВЧ-приборы с ЖИГ-перестройкой / Л. Белов // ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес. – 2010. - №8. – С. 60-66.
2. Белов, Л. Частотные фильтры / Л. Белов // ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес. – 2004. - № 5. - С. 62–67.
3. Сазонов, Д.М. Антенны и устройства СВЧ: Учеб. для радиотехнич. спец. вузов / Д.М. Сазонов // М.: Высш. шк., 1988. – 432 с.
4. Перестраиваемые полосно-пропускающие фильтры / ОАО «Завод Магнетон» [Электронный ресурс]. – 2005. – Режим доступа: http://www.magneton.ru/cat.php?id=104#main_top. – Дата доступа: 14.09.2014.
5. Перестраиваемые фильтры сверхвысоких частот на монокристаллическом железит-титриевом гранате / Дубовой В.А. [и др.] // ОАО «Завод Магнетон» [Электронный ресурс]. – 2005. – Режим доступа: <http://www.magneton.ru/admin/Annfil.pdf>. – Дата доступа : 31.01.2015.

Следует заметить, что в момент изменения направления тока во временных зависимостях пропускания кристалла наблюдаются короткие всплески увеличения пропускания (Рис. 3), что, по-видимому, связано с уменьшением концентрации электронов в эти моменты. При увеличении ёмкости конденсатора С1 до 4 мкФ можно увеличить время между пиковыми значениями осцилляций разрядного тока. Как следует из осциллограмм на Рис. 5, в этом случае в спектре пропускания наблюдается значительное подавление проходящего СВЧ сигнала в максимумах тока и почти полное пропускание при токах близких к нулю. Наименьший период следования пиковых значений тока составил около 10-20 мкс, что соответствует максимальной допустимой

6. Полосно-пропускающий перестраиваемый фильтр СВЧ, МПК H01P1/203 / Балыко А.К., Королев А.Н., Мальцев В.А., Матюшина Н.А., Никитина Л.В., Козлова Л.Н.; патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие "Научно-производственное предприятие "Исток" (ФГУП НПП "Исток"). - №2372695 от 20.10.2008. (РФ)
7. Гололобов, Д.В. Распространение радиоволн и антенно-фидерные устройства : учеб.-метод. пособие : в 3 ч. / Д.В. Гололобов, В.Б. Кирильчук. - Минск: БГУИР, 2005. – Ч. 2 : Фидерные устройства.– 299 с.
8. Аттenuатор X-диапазона / ОАО «Тантал» [Электронный ресурс]. – 2004. - Режим доступа: <http://www.oao-tantal.ru/tovar.php?id=3406>. – Дата доступа: 5.01.15.
9. Белов, Л. Переключатели сверхвысокочастотных сигналов // Л. Белов / ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес. – 2006. - № 1. – С. 20-25.
10. Диодные электрически управляемые переключатели каналов / ФГУП "ННИПИ "Кварц" [Электронный ресурс]. – 2003. – Режим доступа: <http://www.kvarz.com/general/perekluchatel2.html>. - Дата доступа: 5.01.15.
11. One-dimensional electromagnetic band gap structures formed by discharge plasmas in a waveguide / V.I. Arkhipenko, Th. Callegari, L.V. Simonchik, J. Sokoloff, M.S. Usachonak // Journal of applied physics. – 2014. – Vol. 116, № 12. - 123302 (11 pp.)

One-dimensional plasma electromagnetic band gap structure – microwave switcher

M.S. Usachonak, L.V. Simonchik

*Institute of Physics NASB, 220072 Minsk, Belarus
E-mail: m.usachonak@dragon.bas-net.by*

The time characteristics of transmission switching of the one-dimensional plasma electromagnetic band gap structure in waveguide, formed by atmospheric pressure pulse discharges, are investigated. The time of forming a forbidden band in helium, argon and air is about 100 ns. The time of the structure transmission recovery is 5-8 μ s according to the type of gas. The structure switching frequency is up to 100 kHz.

Keywords: plasma electromagnetic band gap structure, transmission spectrum, atmospheric pressure pulse discharge, controlled waveguide microwave filter.

Физическая и нелинейная оптика

Определение характеристик световых пучков гауссова типа с помощью различных программных средств

И. В. Балыкин^{a, b}, В. А. Базылевич^a, Т. А. Железнякова^a, В. Е. Лепарский^b,
А. А. Рыжевич^b

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

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

E-mail: zhelez@bsu.by, tol@dragon.bas-net.by

Проведено сравнение нескольких программных средств (Origin 8.0 и разработанных авторами программ в средах MATLAB R2013a и R 3.2.2) по их функциональным возможностям, времени вычислений и точности итоговых результатов применительно к определению параметров прямо распространяющихся или отраженных объектом световых пучков гауссова типа (ширины, максимальной интенсивности, положения оптической оси, расходимости, параметра качества, ориентации большой и малой осей). Выработаны рекомендации по выбору и использованию оптимальных программных средств, методов и алгоритмов для определения параметров гауссоподобных световых пучков (в том числе сгенерированных полупроводниковыми лазерами) в различных практических случаях.

Ключевые слова: Гауссов световой пучок, программное средство, параметры светового пучка, распределение интенсивности.

Введение

Одним из направлений использования лазерного излучения в диагностике является профилометрия. В связи с тем, что лазерное излучение является когерентным, распределение интенсивности в отраженном от шероховатой металлической поверхности лазерном пучке теряет гладкость и определить его направление становится гораздо сложнее, чем при зеркальном отражении [1]. Между тем, даже детали с грубо обработанной, шероховатой поверхностью зачастую нуждаются в контроле их формы и степени изношенности. В некоторых случаях необходимо определять не только положение оси пучка, как в работе [1], но и его максимальную интенсивность и ширину, т. к. эти параметры увеличивают достоверность получаемой информации по качеству исследуемой поверхности [2]. Во многих случаях желательно обрабатывать данные в режиме реального времени, т. е. получать результаты практически одновременно с проведением измерений.

В процессе промышленного производства лазерных устройств для обработки материалов непосредственно перед монтажом лазера в устройство также бывает необходимо определять сразу несколько характеристик пучка излучения: каустику пучка, включая ширину пучка в фокусной плоскости, максимальную интенсивность, положение оси, а также расходимость и параметр качества $1/M^2$, определяемые через вышеназванные параметры. В подавляющем большинстве случаев излучение лазеров, использующихся для обработки материалов, слишком мощное, чтобы непосредственно исследовать его характеристики с помощью CCD-камер или специализированных устройств, таких, например, как устройство Beam Profiler BP209 производства Thorlabs (США). Иногда, чтобы перед измерением ослабить излучение, его пропускают через слои поглощающих и рассеивающих сред, что приводит к появлению спеклов в поперечном распределении интенсивности и делает невозможным непосредственное измерение профиля пучка. Кроме того, не всегда конструктивно возможно или экономически целесообразно использовать серийно выпускающиеся устройства при создании профилометров под конкретную продукцию, и тогда нужно разрабатывать программные средства для вновь создаваемых систем измерения и контроля. К

настоящему времени уже сделан ряд наработок по аппроксимации распределений гауссовыми функциями, например [3-4], однако актуальной является задача выбора и подготовки оптимального программного обеспечения для обработки результатов оптических измерений с целью определения важнейших характеристик квазигауссовых световых пучков. В связи с тем, что в большинстве физических приложений используются пучки полупроводниковых лазеров, ориентированные по быстрой или медленной осям, в своих расчетах мы принимаем, что световое пятно вытянуто либо по вертикали, либо по горизонтали.

1. Примеры применения программных средств для определения параметров световых пучков

В целом, апробированные нами методы можно разделить на три семейства:

1) определение координат центра интенсивностей в световом пятне по аналогии с определением координат центра масс плоской фигуры; 2) определение координат центра светового пятна и оценка размеров с использованием аппроксимации экспериментальных данных одномерными функциями Гаусса: 2а) суммирование строк матрицы данных между собой, аппроксимация данных в результирующей строке одномерной функцией Гаусса; суммирование столбцов между собой, аппроксимация данных в результирующем столбце одномерной функцией Гаусса; 2б) определение координат центра интенсивностей x_c и y_c методом 1, аппроксимация данных в строке и в столбце, которые проходят через центр интенсивностей (x_c, y_c) , одномерными функциями Гаусса; 3) определение центра и размеров светового пятна с использованием аппроксимации экспериментальных данных двумерной функцией Гаусса.

Рассмотрим подробнее каждый из перечисленных методов.

Первый метод определения положения оси светового пучка аналогичен методу определения центра масс плоской фигуры:

$$x_c = \sum (x_j I_j) / \sum I_j, y_c = \sum (y_k I_k) / \sum I_k, \quad (1)$$

где x_j – x -координата столбца, y_k – y -координата строки, $I_j = \sum_{k=1}^m I_{jk}$ – сумма значений в j -ой строке матрицы данных; $I_k = \sum_{j=1}^n I_{jk}$ – сумма значений в k -ом столбце матрицы данных, $j = 1..n$, $k = 1..m$; $n \times m$ – разрешение ПЗС-матрицы.

Наличие фоновой засветки, а также темнового шума самой камеры сильно влияет на результат определения координат оси пучка таким методом. Чтобы исключить вредное влияние указанных выше факторов, целесообразно перед расчетом вычесть из $I(x, y)$ фоновое значение интенсивности I_{bgd} , которое определяется для каждой CCD-камеры отдельно, и ввести порог значимости $I_\alpha = \alpha I'_{\max}$, где I'_{\max} – максимальное значение яркости пиксела $I'(x, y) = I(x, y) - I_{bgd}$ на обрабатываемом кадре. Если какое-либо значение $I'(x, y)$ будет меньше I_α , то нужно заменить это значение нулем и применить к полученному таким образом распределению $I'(x, y)$ формулы (1). В наших расчетах значения координат центра интенсивностей получались точно и быстро при $\alpha = 0,3$.

Для определения x -координаты центра пучка методом 2а производится суммирование элементов в каждом столбце матрицы по отдельности, т.е. суммирование строк матрицы, результатом суммирования является вектор-строка. Далее производится аппроксимация значений суммарной строки одномерной функцией Гаусса:

$$I = I_{\phi} + I_0 \exp \left[-\frac{(x - x_c)^2}{2\sigma_x^2} \right], \quad (2)$$

где I_{ϕ} – аддитивная составляющая, соответствует фоновому значению интенсивности на кадре; I_0 – амплитуда интенсивности; x_c – координата центра пучка по оси x ; σ_x – среднеквадратическое отклонение распределения интенсивности вдоль оси x , величина $2\sigma_x$ соответствует радиусу пучка в направлении x на уровне интенсивности $(I_{\phi} + I_0/e^2)$.

Из полученного в результате работы программы объекта извлекается информация о значении x_c и прочих параметрах. Аналогичные действия проводятся для определения y -координаты центра пучка y_c , разница только в том, что на этот раз суммирование элементов матрицы производится отдельно для каждой строки, в результате чего получаем вектор-столбец, данные в котором аппроксимируем функцией вида

$$I = I_{\phi} + I_0 \exp \left[-\frac{(y - y_c)^2}{2\sigma_y^2} \right], \quad (3)$$

где y_c – координата центра пучка по оси y ; σ_y – среднеквадратическое отклонение распределения интенсивности вдоль оси y , величина $2\sigma_y$ соответствует радиусу пучка в направлении y на уровне интенсивности $(I_{\phi} + I_0/e^2)$.

При реализации такого метода почти полностью теряется информация о параметрах пучка.

В методе 2б производится аппроксимация экспериментальных данных – строки $I(x, y_c)$ и столбца $I(x_c, y)$ – в центре интенсивностей, определенном методом 1, одномерными функциями Гаусса (2) и (3) соответственно.

В рамках третьего метода производится аппроксимация интенсивности пучка двумерной функцией Гаусса вида

$$I = I_{\phi} + I_0 \exp \left[-\left(a(x - x_0)^2 - 2b(x - x_0)(y - y_0) + c(y - y_0)^2 \right) \right], \quad (4)$$

где x_0 и y_0 – координаты центра пучка вдоль осей x и y соответственно, $a = \frac{\cos^2 \varphi}{2\sigma_x^2} + \frac{\sin^2 \varphi}{2\sigma_y^2}$, $b = -\frac{\sin 2\varphi}{4\sigma_x^2} + \frac{\sin 2\varphi}{4\sigma_y^2}$, $c = \frac{\sin^2 \varphi}{2\sigma_x^2} + \frac{\cos^2 \varphi}{2\sigma_y^2}$, φ – угол, определяющий

ориентацию распределения плотности мощности, равен углу между осью лабораторной системы координат и ближней к ней главной осью распределения плотности мощности.

Использование метода 3 позволяет получить одновременно сведения о положении оси диффузно отраженного пучка и даже его характерных размерах, интенсивности в центре. Подбор наилучших параметров осуществляется по методу наименьших квадратов в программе Origin 8.0 и в авторских программах на языках MATLAB и R при использовании встроенных алгоритмов минимизации функции. Отчёт каждой программы о результатах аппроксимации содержит оценки всех параметров аппроксимирующей функции, стандартные ошибки этих величин, а также сведения о пригодности полученной функции для описания конкретных экспериментальных данных. По нашему мнению, результатом использования метода 3 является наиболее адекватное приближение в виде функции Гаусса к реально существующему распределению интенсивности в поперечном сечении пучка.

Возможные модификации метода 3 связаны с выбором начального приближения. Было установлено, что особенно важно для успешной аппроксимации экспериментальных данных правильно выбрать все семь независимых параметров (I_{ϕ} ,

$I_0, x_0, y_0, \sigma_x, \sigma_y, \varphi$) для начального приближения двумерной функции Гаусса (4), т. е. с определением т. н. “StartPoint”. Поскольку исходные данные крайне неоднородные, а построенная по ним поверхность $I(x, y)$ значительно отличается от гладкой, то сильное отклонение начального приближения от решения вызывает расхождение методов аппроксимации как в MatLab, так и в R. Кроме того, чем ближе начальное приближение к верному решению, тем меньше нужно времени для получения правильного результата. Таким образом, для решения поставленной задачи целесообразно использовать методы минимизации с возможностью задавать программно алгоритм выбора начального приближения, который должен использовать сведения об особенностях экспериментальной зависимости $I(x, y)$. Мы предлагаем следующий вариант выбора начального приближения: $x_{0\text{ start}} = x_c, y_{0\text{ start}} = y_c$, где x_c и y_c – координаты центра интенсивностей, определенные методом 1. Начальные параметры $I_{\varphi\text{ start}}, I_{0\text{ start}}, \sigma_{x\text{ start}}$ и $\sigma_{y\text{ start}}$ можно получать, пользуясь методом 2б. Начальный параметр $\varphi_{\text{ start}}$ выбирается равным 0 или $\pi/2$ в зависимости от ориентации исследуемого пучка.

В случае, если нужно обработать не один кадр, а целую серию, где каждые два последовательных кадра слабо отличаются друг от друга, то в качестве начальных параметров для первого в серии кадра целесообразно использовать описанный выше алгоритм, а полученное решение использовать в качестве начального приближения для следующего кадра.

2. Сравнение функциональных возможностей различных программных средств применительно к определению основных параметров световых пучков

Нами было проведено сравнение нескольких программных средств по их возможностям, времени вычислений и точности итоговых результатов применительно к серии экспериментально зарегистрированных двумя разными CCD-камерами распределений интенсивности в поперечных сечениях лазерных световых пучков. Все программы протестированы на трех процессорах с различными тактовыми частотами. К примеру, на компьютере с процессором Intel® Core™ i5-4460, 3,20 ГГц, 16 Гб ОЗУ и 64-разрядной операционной системой вычисления по методу 3 при $\varphi = 0$ для кадра с разрешением 768 x 576 x 8 bit в программе Origin 8.0 длились ≈ 16 мин, в среде Matlab R2013a – 5,9 с, а в среде R 3.2.2 – 12,6 с при одинаковом решении.

Для обработки кадра 1040 x 1392 x 16 bit на том же компьютере программе Origin 8.0 понадобилось более одного часа, программам на языках MATLAB и R – 7,8 с и 29,5 с соответственно. Затраты времени ~ 1 -10 с не критичны при определении качества лазерного пучка (параметр M^2) в научной лаборатории, однако неприемлемы для определения положения оси отраженного пучка при сканировании поверхностей в реальных условиях производства или в ремонтных мастерских.

Аппроксимация интенсивности двумерной функцией Гаусса может быть использована для определения положения центральной оси диффузно отраженного пучка, интенсивности в центре поперечного сечения пучка и характерных размеров пучка. Такой метод может быть использован даже тогда, когда часть пучка выходит за границу чувствительного элемента CCD-камеры. Аппроксимация интенсивности пучка двумерной функцией Гаусса является очень информативным методом, однако требует значительных затрат времени.

Для интерактивного определения положения центра отраженного пучка оказалось наиболее целесообразным использовать метод поиска центра интенсивностей, аналогичный методу поиска центра масс плоской фигуры (метод 1). Процедура обнуления сигнала при недостижении порога значимости позволяет

сократить время вычислений в авторской программе на MATLAB до 0,03 с на кадр с разрешением 1040×1392 (16 bit), благодаря чему становится возможным производить различного рода измерения в режиме реального времени. Если важно при этом быстро оценить и размеры светового пятна, то лучше всего использовать метод 2б – аппроксимацию одномерными функциями Гаусса строки и столбца, проходящих через центр интенсивностей, определенный методом 1.

Описанные выше методы можно использовать для получения начальных приближений экспериментальных данных двумерной функцией Гаусса с учетом угла поворота φ большой оси эллипса относительно горизонтальной оси x , а затем из результатов, полученных с помощью метода 3 вычислить параметр качества пучка $1/M^2$.

Заключение

На основании результатов проведенного нами сравнения программных средств по их эксплуатационным характеристикам можно сделать вывод, что метод 1 – самый быстрый из рассмотренных методов для определения координат центра интенсивностей пучка. Метод 2а требует больше времени, чем метод 1, для получения похожего результата при том, что другие параметры пучка не могут быть оценены с его помощью. Метод 2б не всегда дает точное значение для координат центра светового пятна, однако позволяет довольно точно оценить другие его параметры (ширину, интенсивность в центре). Метод 3 – самый информативный, но требует больше всего времени для воплощения. Результаты использования методов 1, 2б и 3 близки друг к другу, поэтому выбор одного из них для работы определяется требованиями к скорости и информативности метода. Все указанные методы могут применяться в сканирующей профилометрии для определения отклонения плоских шероховатых металлических поверхностей от прямолинейной образующей. Метод 3 может использоваться для отбора лазеров при создании технологических устройств на их основе.

Литература

1. Солоневич С.В., Рыжевич А.А., Лепарский В.Е. / Исследование качества грубообработанной металлической поверхности с помощью лазерного излучения // Изв. Гом. гос. ун-та им. Ф. Скорины. – 2011. – Т. 69, № 6. – С. 132-136.
2. Рыжевич А.А., Солоневич С.В., Лепарский В.Е., Смирнов А.Г. / Оптические методы определения параметров плоских и цилиндрических поверхностей различного качества // Неразрушающий контроль и диагностика. – 2015. – Спецвыпуск № 2. – С. 34-66.
3. Guo H. / A simple algorithm for fitting a Gaussian function // IEEE Sign. Proc. Mag. – 2011. – V. 28 (9) – P. 134-137.
4. Hagen N., Kupinski M., Dereniak E. L. / Gaussian profile estimation in two dimensions // Appl. Opt. – 2008. – V. 47. – P. 6842-6851.

Determination of parameters of Gaussian type light beams with different software tools

I. V. Balykin ^{a, b}, V. A. Bazylevich ^a, T. A. Zheleznyakova ^a, V. E. Leparskii ^b,
A. A. Ryzhevich ^b

^a *Belarusian State University, 220030 Minsk, Belarus*
^b *Institute of Physics of NAS of Belarus, 220072 Minsk, Belarus*
E-mail: zhelez@bsu.by, tol@dragon.bas-net.by

We compared some different software tools (Origin 8.0 and developed by authors programs in environments MATLAB R2013a and R 3.2.2) by their functional capabilities, calculation time and precision of final results conformably to determination of parameters of directly propagating or reflected by object Gaussian type light beams (width, maximal intensity, optical axis location, divergence, quality parameter, large and small axes orientation). We produced recommendations for choosing and using optimal software tools, methods and algorithms for determination of Gaussian-like light beams (including generated by semiconductor lasers) parameters in different practical cases.

Keywords: Gaussian light beam, software tool, light beam parameters, intensity distribution.

Формирование суперпозиции соосных пучков Эйри

А.П. Ропот^а, Р.Ю. Васильев

^а *Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь
E-mail: AlexeiRAP@gmail.com*

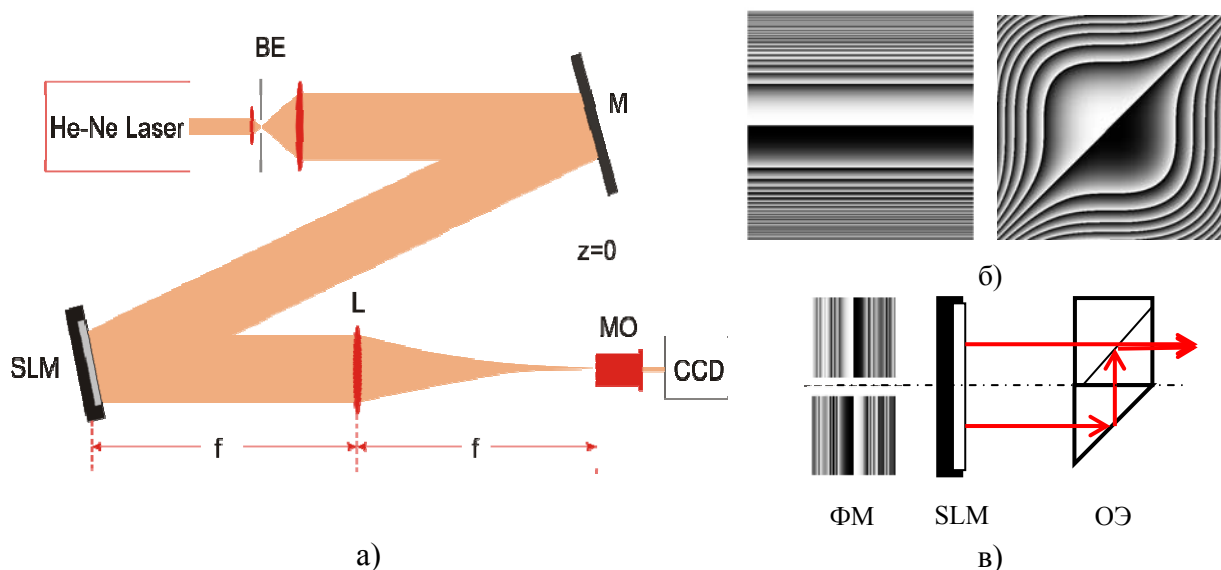
Аннотация. Предложены способы формирования суперпозиции соосных пучков Эйри с помощью фазового пространственного модулятора света. Разработаны программы для формирования фазовых масок и проведена экспериментальная реализация суперпозиции одно- и двумерных пучков Эйри различной взаимной ориентации. Исследованы особенности таких световых полей и возможные области практического применения.

Ключевые слова: пучки Эйри, генерация пучков, бездифракционность, суперпозиция пучков.

Введение. В 1979 году было получено решение уравнения Шредингера для свободной частицы в одномерном пространстве в виде «волнового пакета Эйри» [1] и позже распространено на случай двумерного пространства. Также удалось показать, что других бездифракционных пакетов не существует. Поскольку потенциальное уравнение Шредингера в квантовой механике эквивалентно волновому параксиальному уравнению в оптике, то этот «волновой пакет» можно рассматривать как бездифракционный пучок Эйри (ПЭ). Ключевым отличием ПЭ от бесселева пучка является наличие дополнительного постоянного поперечного смещения, которое описывается выражением вида $x(z) = z^2 / 4k^2 x_0^3$, где $k = 2\pi / \lambda_0$, и обеспечивает параболическую траекторию распространения с сохранением поперечной структуры. Теоретически, пучок Эйри содержит бесконечную энергию, что не реализуется на практике. Поэтому экспериментальная реализация световых ПЭ была проведена только в 2007 году с использованием граничных условий вида $u(s,0) = Ai(s) \exp(as)$, где $a > 0$ [2]. В [3] ПЭ был экспериментально реализован посредством Фурье-преобразования гауссова пучка с кубической фазой $\exp[i\beta(x^2 + y^2)]$, где параметр β показывает число симметричных изменений фазы от 0 до 2π . Такое распределение фазы легко задать с помощью фазового пространственного модулятора света (SLM).

В настоящий момент существует достаточно много работ по изучению свойств ПЭ (например [4,5]). Интерес представляют и исследования по их суперпозиции [6,7]. Такой интерес к ПЭ обусловлен особенностями их свойств и, следовательно, возможностями практического применения. Перспективным применением ПЭ в области манипуляции микрочастицами может служить их суперпозиция, в результате чего формируется массив оптических ловушек. Основываясь на результатах теоретических исследований суперпозиции 2-х и 4-х пучков Эйри [6], в данной работе рассмотрены вопросы экспериментальной исследования суперпозиции соосных ПЭ, реализуемых с помощью SLM.

Основная часть. Схема экспериментальной установки для формирования пучков Эйри с применением SLM «Pluto» приведена на рисунке 1. Здесь же приведены вид фазовых для получения одно- и двумерных ПЭ и устройство оптического элемента для получения суперпозиции соосных пучков. Коллимированный пучок He-Ne лазера отражается от рабочей поверхности экрана SLM под небольшим углом $\alpha \approx 5^\circ$, приобретая кубическую зависимость фазового фронта за счет соответствующе сформированной фазовой маски. Фурье-преобразующая линза с фокусным расстоянием $f = 500$ мм формирует в фокальной плоскости пучок Эйри, изображение которого проецируется на CCD камеру 10^x объективом.



BE – пространственный фильтр, М – зеркало, SLM – фазовый пространственный модулятор света, CCD – камера, L – Фурье- преобразующая линза, МО – микроскопический объектив, ФМ – фазовая маска, ОЭ – оптический элемент

Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки для формирования пучков Эйри с применением SLM (а), фазовые маски для формирования одно- и двумерного ПЭ и схема получения двух соосных ПЭ с применением «оптического элемента»

Ранее в [7] мы использовали метод получения суперпозиции, основанный на делении рабочей области экрана SLM на части, в которых симулировались независимые ПЭ с различными ориентациями в заданной плоскости. Смещение центральных максимумов отдельных ПЭ во встречных направлениях приводит к интерференции данных пучков. Из-за наличия относительного сдвига положения отдельных фазовых масок ΔX , данная схема формирует ПЭ, распространяющихся под углом $\alpha = \Delta X / f$ друг к другу, т.е. пучки не являлись соосными, что приводит к появлению дополнительного фазового набега при их суперпозиции. Ниже мы рассмотрим два дополнительных метода для получения синфазных пучков Эйри, которые лишены вышеуказанного недостатка.

Первый метод представляет собой модернизацию ранее использованного в [7] с применением дополнительного «оптического элемента». Данный элемент устанавливается на пути двух сформированных SLM ПЭ и представляет собой делительный куб, объединенный с треугольной 90° призмой. Принцип работы данной схемы следующий: на экран SLM проецируется одновременно две фазовые маски, где каждая из них занимает только свою область экрана. Тогда отраженный от SLM телескопически расширенный гауссов пучок можно рассматривать как два отдельных пучка с заданными фазами, которые, пройдя через «оптический элемент», будут распространяться соосно. Компенсация фазового набега из-за различия оптического пути в одном из пучков производится путем добавления соответствующего значения в фазовую маску. Далее цилиндрическая линза формирует суперпозицию двух соосных ПЭ в Фурье-плоскости. К недостаткам данной системы следует отнести жесткую привязку параметров «оптического элемента» к положению фазовых масок на SLM.

Второй метод генерации синфазных ПЭ основан на программировании комплексной фазовой маски, состоящей из двух масок, каждая из которых в отдельности представляет распределение фазы единичного ПЭ. Рассмотрим генерацию единичных одномерных (1D) ПЭ, т.е. пучков с распределением фазы вида $\exp(\pm \beta x^3)$.

Знак под экспонентой определяет ориентацию профиля пучка относительно оси распространения. Пусть при суперпозиции двух соосных 1D-пучков Эйри их профили интенсивностей будут зеркально симметричны. Очевидно, что результатом простого математического умножения указанных фаз будет однородная фазовая маска, что не соответствует желаемому результату. Таким образом, для получения фазовой маски, которая была бы пригодная для генерации двух соосных одномерных ПЭ противоположной ориентации, необходимо область фазовой маски разбить на дискретные участки постоянной площади. На $(2n+1)$ -м участке распределение фазы соответствует значению фазы первого ПЭ, на $(2n)$ -м – фазе второго ПЭ. Если генерировать два ПЭ противоположной ориентации, то нечетным участкам в комплексе задается распределение фазы $\exp(+\beta x^3)$, а четным – $\exp(-\beta x^3)$. Для примера результат формирования такой фазовой маски для загрузки в SLM и его реализация приведены на рисунке 2.

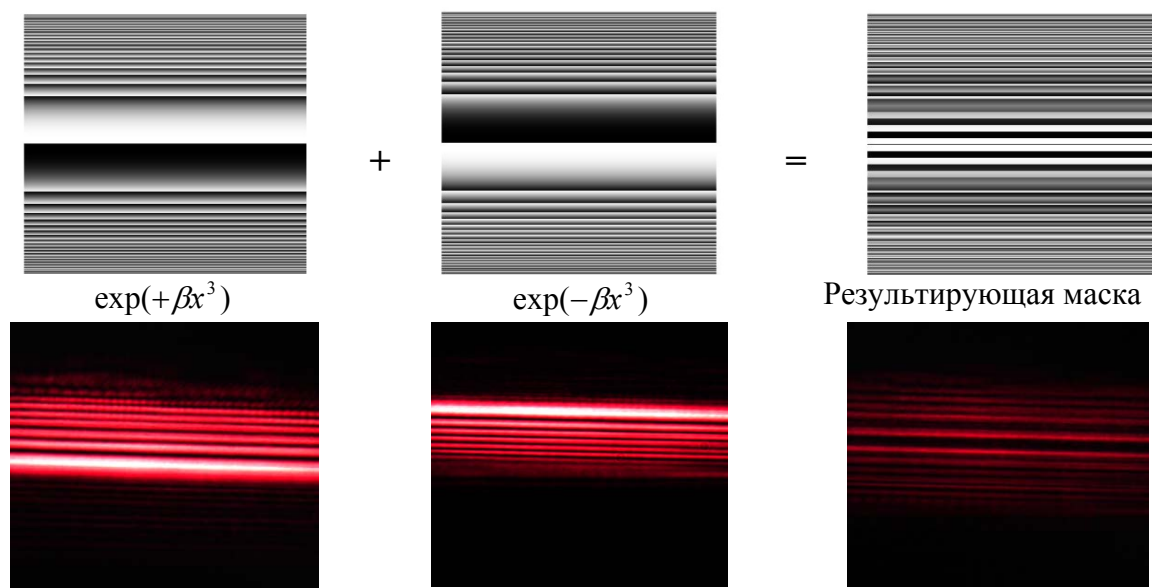
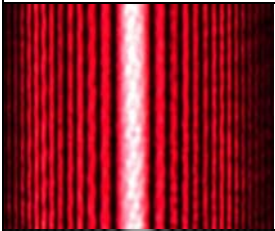
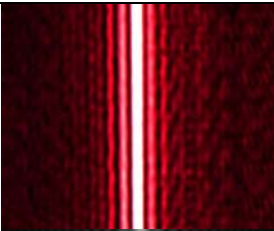
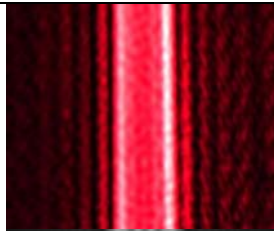

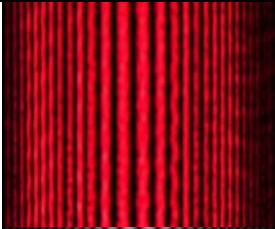
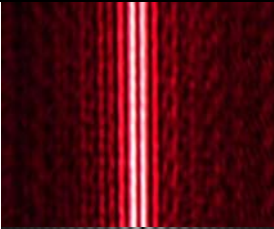

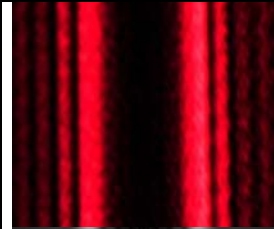
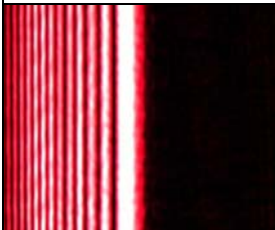
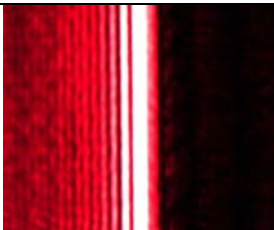




Рисунок 2 – Фазовые маски и экспериментальный результат для генерации соосных 1D-пучков Эйри противоположной ориентации и их суперпозиция

Эксперимент. В ходе экспериментального тестирования предложенного метода были получены различные фазовые маски для получения суперпозиции двух соосных 1D- и 2D-пучков Эйри и осуществлена их реализация. Следует отметить, что полученная данным методом суперпозиция двух соосных пучков Эйри, в отличие от суперпозиций из [7], представляет собой поле, распространяющееся вдоль оптической оси. Видно (рис.2), что наличие минимума интенсивности в центре результирующего поля при суперпозиции 1D соосных ПЭ противоположной ориентации свидетельствуют о том, что их первые максимумы находятся в противофазе. Анализируя размер дискретных участков SLM, установлено, что оптимальным для хорошего качества результирующего поля является дискретизация 3 – 8 пикселей CCD.

В таблице 1 приведены экспериментальные результаты (сверху) и теоретические расчеты (снизу) при распространении ПЭ в области от 0 до 30 см суперпозиции двух 1D-пучков Эйри с одинаковой и противоположной ориентацией при фиксированном значении разности фаз $\Delta\varphi$. Генерация двух соосных 1D-пучков Эйри произведена с использованием комплексной фазовой маски.

Таблица 1. Суперпозиция 1D-пучков Эйри.

$\Delta\varphi$	Z= 0 см	Z= 10 см	Z= 20 см	Z= 30 см
Суперпозиции двух 1D–пучков Эри с противоположной ориентацией				
0				
π				
Суперпозиции двух 1D–пучков Эри с одинаковой ориентацией				
0				

Как видно из Табл.1, экспериментальные результаты хорошо согласуются с теоретическими расчетами, но отличаются от результатов [7], где исследование суперпозиции двух одномерных пучков Эйри проводилось при их наклонном падении. Здесь хорошо заметна параболическая траектория смещения ПЭ относительно оптической оси при его свободном распространении. Отметим, что при суперпозиции двух соосных 1D–пучков Эйри одинаковой ориентации с нулевой дополнительной разностью фаз, происходит усиление результирующего поля по отношению к единичному пучку. Дополнительная разность фаз $\pi/2$, добавленная в фазовую

зависимость одного из интерферируемых ПЭ, приводит к заметному уменьшению интенсивности результирующего поля по отношению к исходному случаю. Суперпозиция двух соосных 1D-пучков Эйри ортогональной ориентации приводит к формированию «двойных» ПЭ с амплитудно-модулированным центральным максимумом (рисунок 3 – при фиксированном значении Z и $\Delta\varphi$).

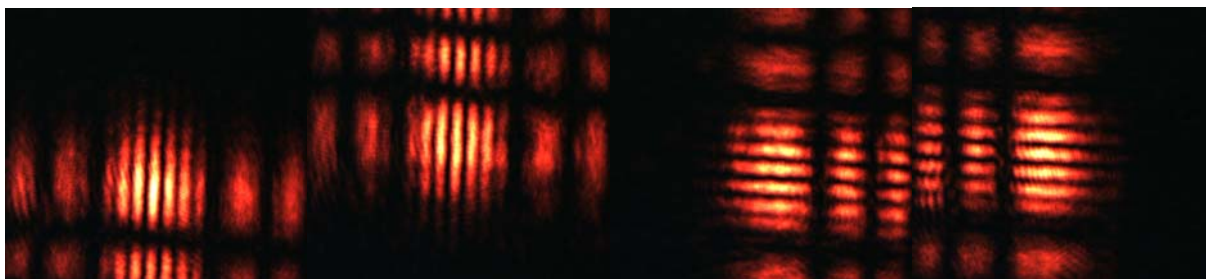


Рисунок 3 – «Двойные» пучки Эйри

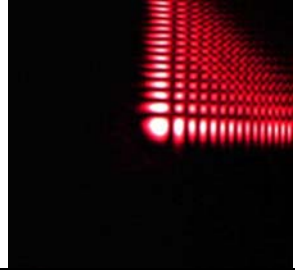
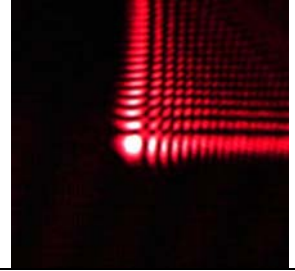
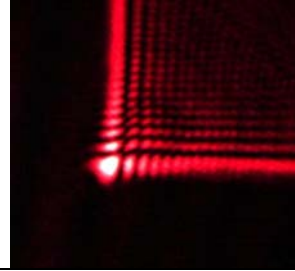
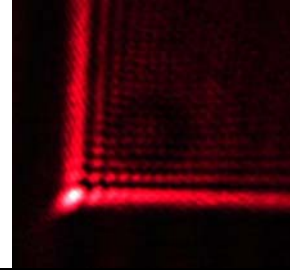

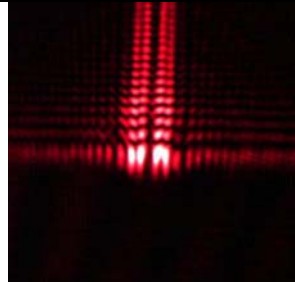
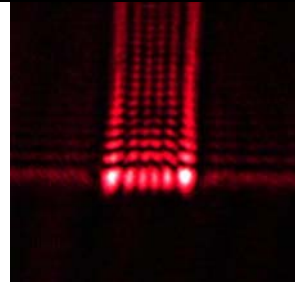
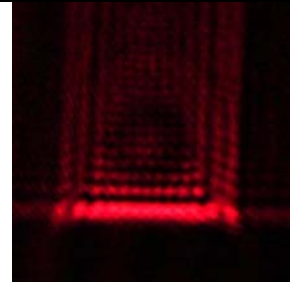

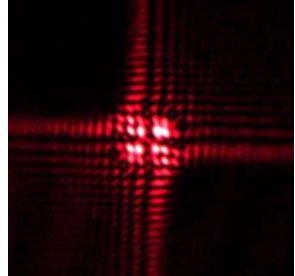
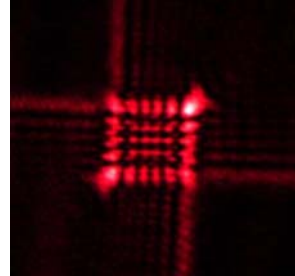
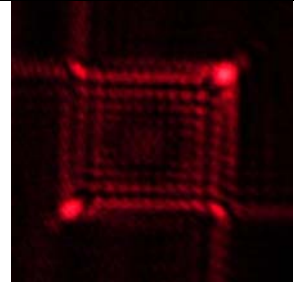
Для получения суперпозиций соосных 2D-пучков Эйри использовалась та же оптическая схема, что и для пучков 1D (см. рис.1,а). Генерация двух соосных ПЭ проводилась путем формирования комплексной фазовой маски, которая представляет собой множество концентрических колец переменного радиуса, но постоянной площади. Фаза в центре маски равна нулю, в $(2n+1)$ кольце распределение фазы соответствует значению фазы первого ПЭ, а в $(2n)$ кольце – второго ПЭ. Фурье-преобразование гауссова пучка с таким распределением фазы приводит к формированию суперпозиции двух 2D-пучков Эйри.

В таблице 2 приведены результаты экспериментальных и теоретических наработок по суперпозиции двух 2D-пучков Эйри различной ориентации при распространении вдоль оси при фиксированном значении разности фаз $\Delta\varphi = 0$. Установлено, что экспериментальные результаты хорошо согласуются с теоретическими расчетами. Видно, что отсутствие дополнительной разности фаз между пучками одинаковой ориентации, распространяющимися в одном квадранте, способствует усилению результирующего поля. Изменение значения $\Delta\varphi$ в интерферируемых одинаково ориентированных 2D-пучках Эйри приводит к изменению значения интенсивности результирующего поля вплоть до нуля при сохранении структуры поля постоянной. Суперпозиции двух соосных 2D-пучков Эйри различной ориентации, распространяющихся в разных квадрантах, при изменении $\Delta\varphi$ в одном из пучков приводит к кардинальному изменению структуры результирующего поля. В этом случае пошаговое изменение значения фазового сдвига позволяет полностью перестроить распределение интенсивности центральной части результирующего поля, что важно для манипуляции микрочастицами.

Заключение. В работе предложены способы формирования суперпозиции соосных пучков Эйри с помощью фазового пространственного модулятора света. Разработаны программы формирования фазовых масок для генерации таких пучков и проведена экспериментальная реализация суперпозиции одно- и двумерных пучков Эйри различной взаимной ориентации. Установлено, что в отличие от формирования интерференционной картины суперпозиции двух ПЭ классическим методом (при наклонном падении), предложенные способы позволяют получать интерференционную картину только за счет ключевого свойства ПЭ – наличия постоянного поперечного

смещения. Установлено сильное влияние на суперпозицию фазового параметра β : его увеличение приводит к уширению ограниченных ПЭ, и как результат – увеличивается частота модуляции результирующего поля.

Таблица 2. Суперпозиции двух соосных 2D-пучков Эйри в зависимости от z .

$Z=0$ см	$Z=10$ см	$Z=20$ см	$Z=30$ см
Суперпозиция двух соосных 2D-пучков Эйри одинаковой ориентации (1 и 1 квадранты)			
			
Суперпозиция двух соосных 2D-пучков Эйри зеркально ориентированных (1 и 2 квадранты)			
			
Суперпозиция двух соосных 2D-пучков Эйри противоположной ориентации (1 и 3 квадранты)			
			

Литература

1. Berry, M.V. Nonspreading wave packets./ M.V. Berry, N.L. Balazs // Am. J. Phys. – 1979. – Vol. 47, № 3. – P. 264–267.
2. Tao, S.H. Dynamic optical manipulation using higher-order fractional Bessel beam generated from a spatial light modulator./ S.H. Tao, W.M. Lee, and X.-C. Yuan // Opt. Lett. – 2003. – Vol. 28, № 20. – P. 1867–1869.
3. Siviloglou, G. A. Observation of accelerating Airy beams./ G. A. Siviloglou, J. Broky, A. Dogariu, D. N. Christodoulides // Phys. Rev. Lett. – 2007. – Vol. 99, № 21. – P. 213901.
4. Porat, Gil. Airy beam laser./ Gil Porat, Ido Dolev, Omri Barlev, Ady Arie// Opt. Lett. – 2011. – Vol. 36, № 20. – P. 4119–4121.
5. Broky, J. Self-healing properties of optical Airy beams./ J. Broky, G. A. Siviloglou, A. Dogariu, D. N. Christodoulides.// Opt. Express. – 2008. – Vol. 16, № 17. – P. 12880–12891.
6. Hwang, C.-Y. Dual Airy beam./ C.-Y. Hwang, D. Choi, K.-Y. Kim, B. Lee // Opt. Express – 2010. – Vol. 18, № 22. – P. 23504–23516.
7. Васильев, Р.Ю. Двойные и квадратные пучки Эйри./ Р.Ю. Васильев, П.И. Ропот, Н.А. Хило, М.К. Аль-Муханна // IX международная научная конференция «Лазерная физика и оптические технологии», Гродно, Беларусь 30 мая – 2 июня 2012. С. 215.

Термомеханическое возбуждение акустических вихревых пучков при воздействии импульсного лазерного излучения на поглощающий слой переменной толщины

А. Н. Козловский, О. Г. Романов

Белорусский государственный университет, 220030, Минск, Беларусь

E-mail: romanov@bsu.by

В работе представлены результаты решения задачи о термомеханическом возбуждении акустических вихревых пучков при воздействии импульсного лазерного пучка на поглощающий слой переменной толщины. Теоретическая модель основана на численном решении трехмерных уравнений движения сплошных сред в форме Лагранжа. Исследована пространственно-временная структура вихревых акустических пучков при различных условиях лазерного воздействия на поглощающую мишень.

Ключевые слова: импульсное лазерное излучение, оптоакустика, акустические вихревые пучки.

Введение

При воздействии импульсного лазерного пучка на поглощающую среду происходит ее локальный нагрев, тепловое расширение и генерация акустической (ударной) волны. Данные процессы могут быть описаны уравнениями движения среды в форме Лагранжа [1]. Для многих практически важных случаев получены решения одномерной (плоской, цилиндрической или сферической) задачи, адекватной геометрии области взаимодействия излучения со средой [2]. Воздействие импульсного лазерного излучения на поглощающую мишень определенной геометрии может инициировать возбуждение акустического импульса с заданной пространственной структурой. Так, в работе [3] экспериментально продемонстрирована возможность генерации вихревых акустических пучков при поглощении энергии импульсного лазерного излучения слоем поглощающего материала переменной толщины (аналог фазовой пластинки для генерации оптического вихревого пучка). В данной работе описывается методика решения данной задачи на основе численного моделирования трехмерных уравнений движения сплошных сред в форме Лагранжа, анализируются характеристики возбуждаемых акустических импульсов при различных условиях лазерного воздействия на поглощающую мишень.

1. Теоретическая модель

Уравнения Лагранжа для трехмерного движения сплошной среды имеют вид [4]:
– уравнение непрерывности:

$$V = V_0 \left[\frac{\partial x_e}{\partial x_1} \left(\frac{\partial y_e}{\partial y_1} \frac{\partial z_e}{\partial z_1} - \frac{\partial y_e}{\partial z_1} \frac{\partial z_e}{\partial y_1} \right) - \frac{\partial y_e}{\partial x_1} \left(\frac{\partial x_e}{\partial y_1} \frac{\partial z_e}{\partial z_1} - \frac{\partial x_e}{\partial z_1} \frac{\partial z_e}{\partial y_1} \right) + \frac{\partial z_e}{\partial x_1} \left(\frac{\partial x_e}{\partial y_1} \frac{\partial y_e}{\partial z_1} - \frac{\partial x_e}{\partial z_1} \frac{\partial y_e}{\partial y_1} \right) \right], \quad (1)$$

где $V_0 = 1/\rho_0$, $V = 1/\rho$ – начальный и текущий удельные объемы; (x_1, y_1, z_1) – лагранжевы координаты, (x_e, y_e, z_e) – эйлеровы координаты;

– уравнения движения:

$$\left(X - \frac{\partial^2 x_e}{\partial t^2} \right) \frac{\partial x_e}{\partial x_1} + \left(Y - \frac{\partial^2 y_e}{\partial t^2} \right) \frac{\partial y_e}{\partial x_1} + \left(Z - \frac{\partial^2 z_e}{\partial t^2} \right) \frac{\partial z_e}{\partial x_1} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x_1}, \quad (2)$$

$$\left(X - \frac{\partial^2 x_e}{\partial t^2}\right) \frac{\partial x_e}{\partial y_1} + \left(Y - \frac{\partial^2 y_e}{\partial t^2}\right) \frac{\partial y_e}{\partial y_1} + \left(Z - \frac{\partial^2 z_e}{\partial t^2}\right) \frac{\partial z_e}{\partial y_1} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial y_1}, \quad (3)$$

$$\left(X - \frac{\partial^2 x_e}{\partial t^2}\right) \frac{\partial x_e}{\partial z_1} + \left(Y - \frac{\partial^2 y_e}{\partial t^2}\right) \frac{\partial y_e}{\partial z_1} + \left(Z - \frac{\partial^2 z_e}{\partial t^2}\right) \frac{\partial z_e}{\partial z_1} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial z_1}, \quad (4)$$

где $\vec{F} = X\vec{i} + Y\vec{j} + Z\vec{k}$ – вектор силы, отнесенный к единице массы (в дальнейшем полагается равной нулю, т.е. $X = Y = Z = 0$);

– уравнения изменения эйлеровых координат:

$$u_{x_e} = \frac{\partial x_e}{\partial t}, \quad u_{y_e} = \frac{\partial y_e}{\partial t}, \quad u_{z_e} = \frac{\partial z_e}{\partial t}, \quad (5)$$

– уравнение состояния (в виде Ми – Грюнайзена):

$$P = \rho_0 u_0^2 \left(1 - \frac{V}{V_0}\right) + \Gamma \frac{C_V (T - T_0)}{V}, \quad (6)$$

$\Gamma = u_0^2 \beta / C_V$ – коэффициент Грюнайзена, β – коэффициент объемного расширения, C_V – теплоемкость, u_0 – скорость звука в среде.

Изменение температуры среды находится из решения уравнения теплопроводности:

$$\rho C_V \frac{\partial T}{\partial t} = k_T \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z_1^2} \right) + Q_S, \quad (7)$$

Величина Q_S в уравнении (7) определяется источником энерговыделения: $Q_S = I(x_1, y_1, z_1, t) \kappa$, где $I(t, x_1, y_1, z_1) = I_0 f_t(t) f_{xyz}(x_1, y_1, z_1)$ – интенсивность светового пучка в момент t в ячейке вещества с координатой (x_1, y_1, z_1) , κ – коэффициент поглощения среды; степенно-экспоненциальная функция $f(t) = (t/\tau_p) \exp[-t/\tau_p]$, где τ_p – длительность лазерного импульса.

Совместное решение системы уравнений (1) – (7) позволяет рассчитать пространственно-временные зависимости давления, температуры, плотности и скорости движения, оценить вклад теплового и акустического механизмов в изменение физических параметров сплошной среды. Численное моделирование системы (1) – (7) проводилось с использованием изложенной в [5] и адаптированной на многомерный случай методики конечно-разностной аппроксимации уравнений движения и уравнения состояния, уравнение теплопроводности (7) решалось по трехслойной явной схеме [6].

2. Результаты моделирования и обсуждение

В качестве примера рассмотрим случай воздействия на помещенную в кювету с водой (граничное условие – жесткая граница $x_1 = 0$) поглощающую пластину (рис. 1, толщина варьируется от 0 до 1 мм, коэффициент поглощения $\kappa = 10 \text{ см}^{-1}$) лазерного импульса с пиковой интенсивностью $I_0 = 10 \text{ МВт/см}^2$, длительностью $\tau_p = 50 \text{ нс}$, гауссовым поперечным профилем полушириной $r_0 = 0.2 \text{ см}$.

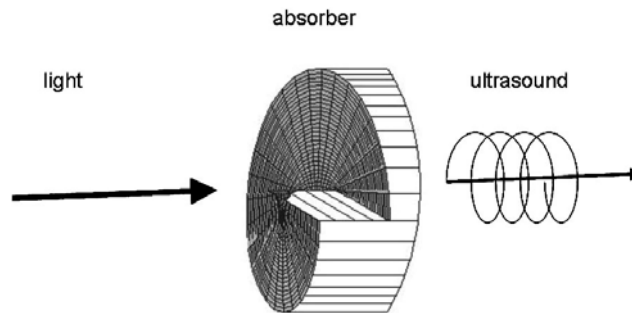


Рис. 1. Принципиальная схема генерации вихревого акустического пучка при воздействии импульсного лазерного излучения на поглощающий слой переменной толщины [3].

Результаты численного моделирования данной задачи представлены на рисунке 2 в виде рассчитанных в последовательные моменты времени полей давления в плоскости, перпендикулярной оси распространения светового пучка (белый цвет – максимальное значение, черный цвет – минимальное, объем расчетной области 1 см^3 , число расчетных ячеек $200 \times 200 \times 200$). Как видно из рисунка 2, после окончания локального импульсного нагрева поглощающей мишени первоначально созданная область повышенного давления (рис. 2, а) расширяется в окружающую область (рис. 2, б - г). При этом формируется акустический импульс, пространственное распределение давления в котором характеризуется наличием положительных областей (фаза сжатия) и отрицательных областей (фаза разрежения). По мере распространения вглубь среды данный импульсный пучок характеризуется устойчивостью пространственной формы (сравнить рис. 2, г и рис. 2, а) и наличием области отрицательного давления в центре пучка (рис. 2, б, в). Таким образом, данный акустический пучок имеет признаки сохраняющейся по мере распространения в среде вихревой структуры, что объясняет экспериментально наблюдаемые в работе [3] структуры акустического импульса, сформированного при поглощении энергии лазерного излучения в пластине переменной толщины.

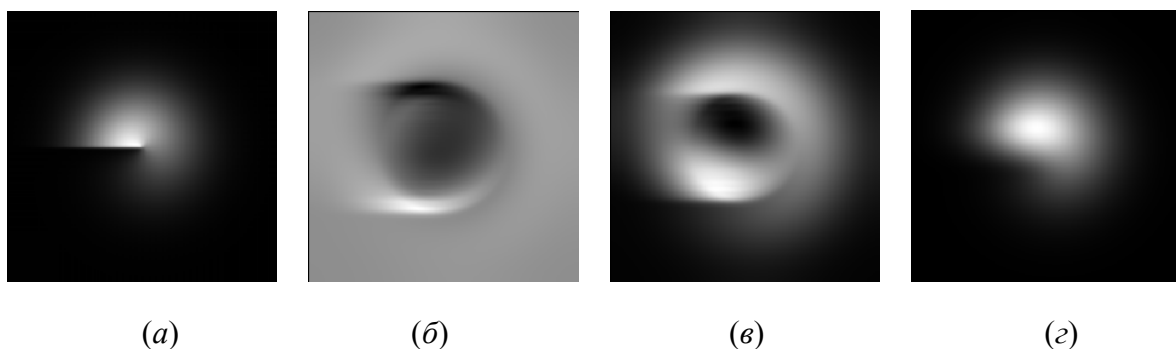


Рис. 2. Распределение давления в среде в поперечных относительно оси лазерного пучка сечениях в различные моменты времени. $t = 150 \text{ нс}$, $x = 1 \text{ мм}$ (а); $t = 1750 \text{ нс}$, $x = 1 \text{ мм}$ (б), 2 мм (в), 3 мм (г).

Заключение

В работе теоретически продемонстрирована и численно исследована возможность формирования вихревых акустических пучков при выделении энергии

импульсного лазерного излучения в поглощающей пластине с переменной толщиной (аналог оптической фазовой пластинки). Разработанная модель позволяет анализировать закономерности формирования пространственно-временной структуры импульсных акустических пучков при воздействии лазерного излучения на поглощающие структуры произвольной геометрии.

Литература

1. Зельдович, Я.Б. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений / Я.Б. Зельдович, Ю.П. Райзер. – М.: Наука, 1966. – 688 с.
2. Романов О. Г., Желтов Г. И., Романов Г. С. / Численное моделирование термомеханических процессов при поглощении лазерного излучения в пространственно-неоднородных средах // Инженерно-физический журнал. – 2011. – Т. 84, № 4. – С. 715–722.
3. Gspan St., Meyer Al., Bernet St., Ritsch-Marte M. / Optoacoustic generation of a helicoidal ultrasonic beam // J. Acoust. Soc. Am. – 2004. - V.115. – P.1142-1146.
4. Кочин, Н.Е. Теоретическая гидромеханика, ч. I. / Н.Е. Кочин, И.А. Кибель, Н.В. Розе. – М.: Физматгиз, 1963.
5. Рихтмайер, Р. Разностные методы решения краевых задач / Р. Рихтмайер, К. Мортон. – М.: Мир, 1972. – 420 с.
6. Саульев, В.К. Интегрирование уравнений параболического типа методом сеток / В.К. Саульев. – М.: Физматгиз, 1960. – 324 с.

Thermomechanical excitation of acoustic vortices under action of pulsed laser radiation on absorbing layer with changing thickness

A. N. Kozlovski, O. G. Romanov

Belarusian State University, 220030 Minsk, Belarus

E-mail: romanov@bsu.by

The results of the problem for thermomechanical excitation of acoustic vortex beams under action of pulsed laser beam on absorbing layer with changing thickness are presented. Theoretical model is based on numerical modeling of three-dimensional equation of motion in the Lagrange form. Spatiotemporal structure of the acoustic vortex beams is investigated for different conditions of laser action on absorbing target.

Keywords: pulse laser radiation, optoacoustics, acoustic vortex beams.

Лазерная физика и спектроскопия

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИК СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЁННЫХ БЕНЗОФЕНОНА НА ОСНОВЕ РАСЧЁТА МЕТОДОМ B3LYP/6-31G(d)

Л.М. Бабков¹, В.А. Бойков¹, Н.А. Давыдова²,

¹*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия*

E-mail: babkov@sgu.ru

E-mail: boykov_v.a@mail.ru

²*Институт физики НАН Украины, Киев*

E-mail: davydova@iop.kiev.ua

В диапазоне 400-4000 см⁻¹, при комнатной температуре измерены спектры ИК поглощения галогензамещённых бензофенона: 4,4'-дихлорбензофенона и 3-бромбензофенона. Методом теории функционала плотности B3LYP/6-31G(d) проведено моделирование структуры и ИК спектра молекулы 3-бромбензофенона в ангармоническом приближении. Минимизирована энергия, оптимизирована геометрическая структура, вычислены электрооптические параметры, силовые постоянные и частоты нормальных колебаний в ангармоническом приближении, их интенсивности в ИК спектре. На основе анализа полученных результатов выяснено влияние замещения на структуру и ИК спектр молекулы. Дана интерпретация измеренного спектра.

Ключевые слова: 3-бромбензофенон, моделирование, метод теории функционала плотности, ИК спектр, нормальные колебания, частота, интенсивность.

Введение

3-бромбензофенон (3-BrBP) – соединение из ряда галогензамещённых бензофенона, большинство из которых, в частности, бромзамещённые, образуют стеклофазу. Наличие стеклофазы у бромзамещённых бензофенона определило первоначальный интерес к галогензамещённым бензофенона. Их стеклофаза стала предметом исследования в работе [1]. В этой же работе было исследование влияния бромзамещения на динамику и колебательные спектры бензофенона. В работе [2] определена структура кристалла 3-BrBP методом рентгено-структурного анализа.

В статье обсуждены результаты исследования структуры 3-BrBP, его инфракрасного спектра (ИКС) поглощения, влияния галогензамещения на структуру и динамику фенильных колец галогензамещённых бензофенона. Исследование включало в себя эксперимент и теорию. Роль теории в подобных исследованиях сильно возросла благодаря успехам, достигнутым в развитии квантово-химических методов расчёта структуры молекул и кристаллов [3-5], её невозможно переоценить.

Эксперимент и моделирование

ИК спектры 3-BrBP измерены при комнатной температуре на Фурье-спектрометре IFC-88 фирмы Брукер с разрешением 2см⁻¹ в спектральной области 400-4000 см⁻¹. Программное обеспечение эксперимента осуществлялось с помощью комплекса OPUS. Образцы располагались между пластинами CsI прозрачными в ИК области.

Моделирование структуры ИКС спектра 3-BrBP проводилось методом теории функционала плотности (ТФП) B3LYP/6-31G(d) [5], реализованном в стандартном лицензионном пакете программ GAUSSIAN'03. Минимизирована энергия, рассчитаны значения геометрических параметров, силовых постоянных в ангармоническом приближении, дипольных моментов и компонент тензора поляризуемости молекулы. Рассчитанные параметры использованы в моделировании ИК спектра молекулы 3-BrBP.

Структура 3-BrBP.

Строение изолированной молекулы 3-BrBP приведено на рисунке 1. Сравнение геометрических параметров молекул 3BrBP и 4,4'-хлорбензофенона (4,4'-ClBP) бензофенона и его бромзамещенных [6] показало, что замещение в молекуле бензофенона атома водорода, атомом брома в положении 3 не приводят к существенным изменениям геометрии карбонильной группы и фенильных колец, максимальное отклонение длин связей в бензольном кольце 0,02 Å, а углов - в пределах 3 градусов. Длина связи C=O составляет 1,22 Å. Она не изменяется при переходе от 4,4'-ClBP к 3BrBP. Длина связи C-Br составляет 1,9 Å, что на 0,15 Å больше длины связи C-Cl в 4,4'-ClBP.

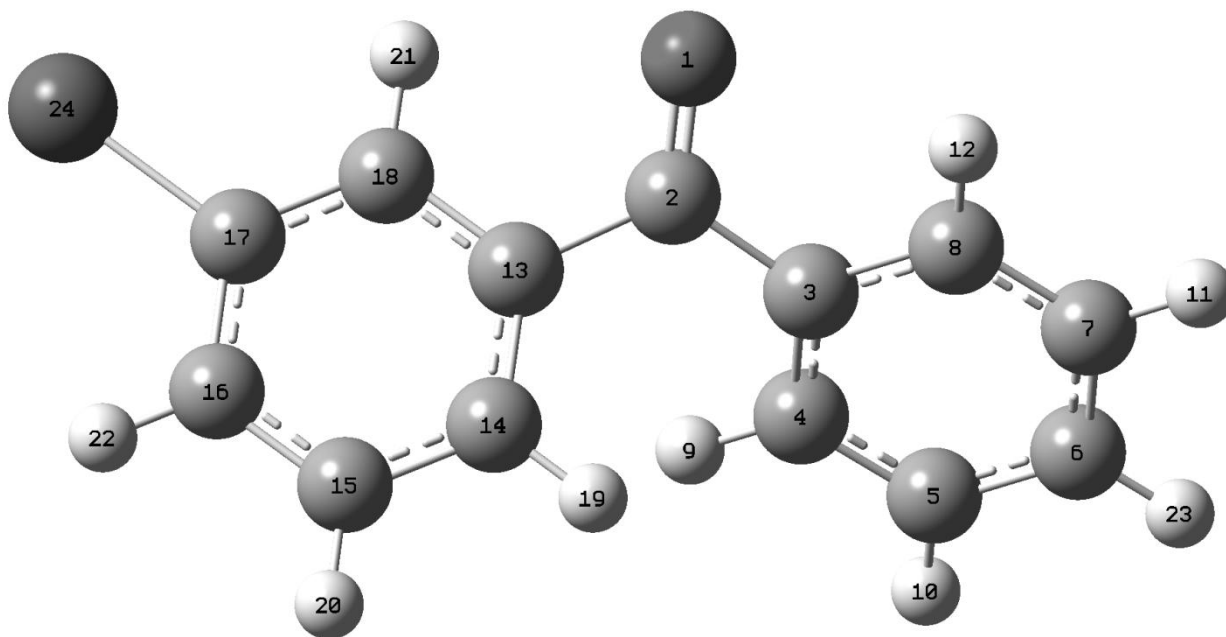


Рис. 1. Строение молекулы 3-BrБФ

Геометрические параметры 3-BrБФ и 4,4 – ХБФ [6]

Таблица 1

Связь, Å	4,4'-ХБФ	3-BrБФ	Углы, град	4,4'-ХБФ	3-BrБФ
$O_1=C_2$	1.22	1.22	$C_2-C_3-C_4$	118	117
C_2-C_3	1.49	1.50	$C_2-C_3-C_8$	122	123
C_5-C_6	1.39	1.40	$O_1-C_2-C_{13}$	119	122
C_7-H_{11}	1.08	1.07	$O_1-C_2-C_{13}$	119	122
C_2-C_{13}	1.49	1.50	$C_{16}-C_{17}-Br_{24}$	-	120
$C_{17}-Br_{24}$	-	1.9	$C_{18}-C_{17}-Br_{24}$	-	121
$C_{17}-Cl_{24}$	1.75	-	$C_{14}-C_{15}-C_{16}$	121	121

ИК спектр

На рисунке 2 представлены экспериментальный и рассчитанный в ангармоническом приближении ИК спектры. Согласие между ними можно считать удовлетворительным. Учет механического ангармонизма при расчете частот и форм нормальных колебаний молекулы 3-BrBP позволил минимизировать расхождение между вычисленными и измеренными частотами, которые имели место при расчёте в рамках

гармонической модели. Замещение атома водорода на атом брома, в мета-положении приводит к существенным изменениям в динамике фенильного кольца в котором происходит замещение.

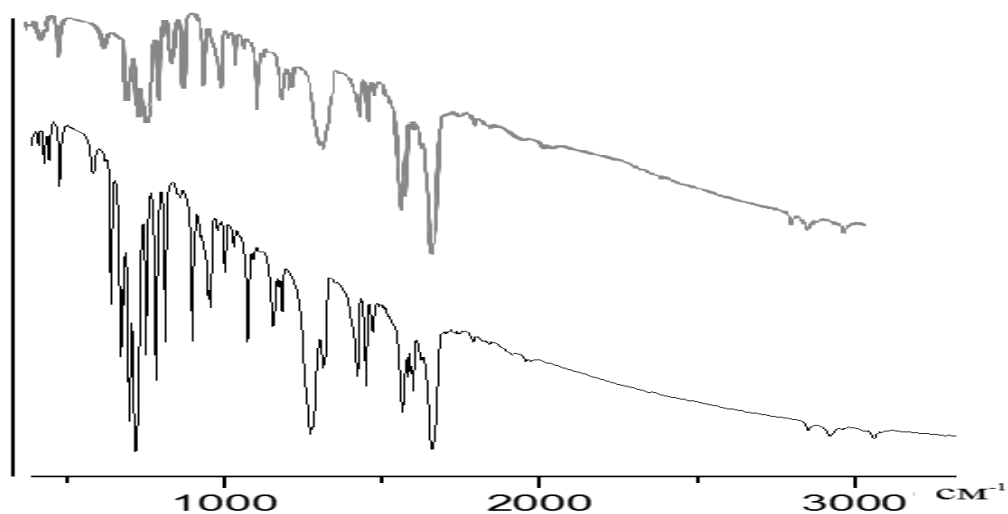


Рис. 2. ИК спектры 3-BrBP: теория(сверху), эксперимент(снизу)

Таблица 2.

**Измеренные и рассчитанные частоты фундаментальных колебаний
молекулы 3-BrBP**

№	$\nu_{\text{ЭКСП}}^{\text{ИК}}$	$\nu_{\text{теор}}$	Форма колебания
28	833	841	$\chi_{R1,R2}(CCCH); \chi_{R1,R2}(HCCBr); \chi_{R1,R2}(OCCH);$
29	874	890	$\chi_{R1,R2}(CCCH); \chi_{R1,R2}(BrCCH);$
30	916	912	$\chi_{R1,R2}(CCCC); \chi_{R1,R2}(BrCCH); \chi_{R1,R2}(CCCH);$
31	924	928	$Q_{R-R2}(C-C); Q(C_3-C_8); Q(C_{13}-C_{18}); \gamma(CCC); \chi_{R1,R2}(HCCH);$ $\chi_{R1,R2}(HCCBr);$
32	954	971	$\chi_{R1,R2}(CCCH); \chi_{R1,R2}(HCCH); \chi_{R1,R2}(HCCBr);$
33	1000	1008	$\chi_{R1,R2}(CCCH); \chi_{R1,R2}(HCCH);$
34	1022	1037	$\chi_{R1,R2}(CCCH); \chi_{R1,R2}(HCCH); \chi_{R1,R2}(HCCBr);$
35	1052	1076	$\chi_{R1,R2}(CCCH); \chi_{R1,R2}(HCCH);$
36	1093	1105	$Q(C-Br); Q(C_3-C_8); Q(C_{13}-C_{18}); \gamma(CCC);$
37	1117	1141	$Q(C-Br); \gamma(CCC);$
38	1142	1163	$Q(C-Br); \beta(CCH_{10}); \beta(CCH_{11}); \beta(CCH_{20}); \beta(CCH_{21});$

В измеренном спектре 3-BrBP выделены полосы являющиеся спектрально-структурными признаками молекулы, соответствующие колебанию связи C-Br (выделены курсивом).

В первую очередь замещение сказывается на формах нормальных колебаний, в подавляющем большинстве из которых присутствуют смещения атома брома. В таблице 2 указаны частоты нормальных колебаний, в которые максимальный вклад вносят смещения атома брома, и соответствующие им максимумы полос измеренных ИКС.

Заключение

Методом ТФП B3LYP/ 6-31G(d) построена структурно-динамическая модель молекулы 3-BrBP.

Оценено влияние замещения атома водорода фенильного кольца, в мета-положении, на атом брома на геометрию и динамику молекулы, её динамику 3BrBP. Выяснено что это замещение имеет локальное влияние на фенильное кольцо. Длина связи C-Br составила 1,9 ангстрем что на 0,15 больше чем длинна связи в 4,4'-CIBP. Выяснено что максимальное отклонение длины связи в бензольном кольце 0,02 Å, а углы в пределах 3 градусов.

Влияние замещения существенно сказывается на формах нормальных колебаний бензольных колец, в большинстве из которых участвует смещения атома брома. В измеренном спектре 3-BrBP выделены полосы являющиеся спектрально-структурными признаками молекулы, соответствующие колебанию связи C-Br.

Список литературы

1. Babkov L.M., Baran J., Davydova N.A., Drozd D., Pyshkin O.S., Uspenskiy K.E. Influence of the bromo group on the vibrational spectra and macroscopic properties of benzophenone derivatives. // J. Mol. Struct. 2008. V.887. P.87-91.
2. V.N. Baumer, M.A. Strzhemechny, D.I. Zloba, R.I. Zubatyuk, R.V. Romashkin. Structure and phosphorescence of meta-bromobenzophenone crystal// J. Mol. Struct. 2012. P.162-166.
3. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // УФН. 2002. Т. 172, № 3. С. 336–348.
4. Попл Дж. Квантово-химические модели // УФН. 2002. Т. 172, № 3. С. 349–356.
5. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 03 // Revision B.03, Gaussian Inc. Pittsburgh, 2003. 302 p.
6. Бабков Л.М, Бойков В.А, Давыдова Н.А. Интерпретация спектра ИК поглощения 4,4'-хлорбензофенона на основе молекулярного моделирования методом теории функционала плотности. В сб. "Современные проблемы физики" Минск, 2014, С.232-235.

Агрегация нового производного тιοфлавина Т в присутствии полистиролсульфоната натрия

А. В. Лавыш

Гродненский государственный университет имени Янки Купалы,

230023 Гродно, Беларусь

E-mail: andrewlavyshe@mail.ru

В работе представлены результаты исследований спектральных свойств нового производного тιοфлавина Т (ThT) – транс-2-[4-(диметиламино)стирил]-3-этил-1,3-бензотиазолия перхлората (DMASEBT) в присутствии полиэлектролита полистиролсульфоната натрия (ПСС). Показано, что в зависимости от концентрации ПСС краситель DMASEBT может взаимодействовать с полиэлектролитом в форме мономеров и димеров, являющихся Н-агрегатами. Спектральные свойства этих двух форм существенно отличаются. Установлено, что спектральные изменения растворов DMASEBT, а также и ThT, вызванные присутствием амилоидных фибрилл, не связаны с образованием димеров красителей при встраивании в фибриллы, а являются результатом встраивания молекул красителей в мономерной форме.

Ключевые слова: агрегация, димер, полиэлектролит, амилоидные фибриллы.

Введение

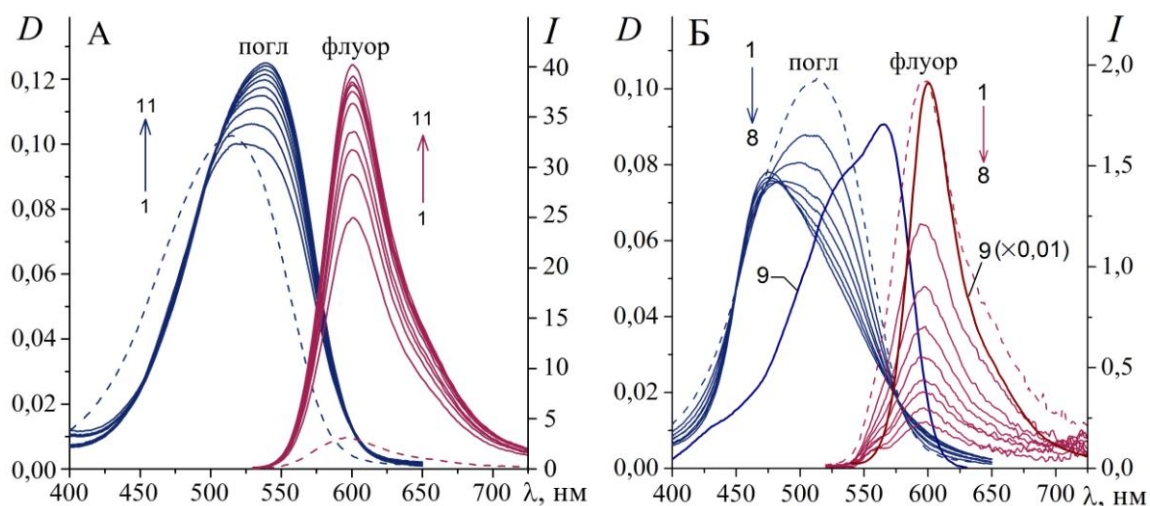
В настоящее время считается, что образование амилоидных фибрилл (АФ) в результате нарушения сворачивания белков способствует развитию тяжелых нейродегенеративных заболеваний Альцгеймера, Паркинсона и др. В качестве флуоресцентного зонда для обнаружения и изучения АФ широко используется бензотиазоловый краситель тιοфлавин Т (ThT). В присутствии АФ наблюдается батохромный сдвиг спектра поглощения ThT на 38 нм [1] и значительное возрастание интенсивности его флуоресценции, что можно объяснить встраиванием одиночных молекул ThT (мономеров) в структуру фибрилл. Однако вопрос о механизме встраивания молекул ThT, а также его производных в АФ в настоящее время остается открытым. Некоторые авторы считают, что ThT встраивается в АФ в виде димеров, эксимеров и даже мицелл [2]. В связи с этим, изучение процессов агрегации ThT и его производных в модельных системах, а также спектральных свойств агрегированных молекул этих красителей в растворе и при встраивании в упорядоченные структуры представляется важной задачей.

Известно, что при агрегации молекул органических красителей существенно изменяются их спектральные свойства. Агрегация многих красителей в растворах происходит при высоких концентрациях ($\sim 10^{-4}$ – 10^{-3} моль/л), что осложняет изучение агрегации за счет наличия эффектов внутреннего фильтра. В большинстве случаев агрегация флуоресцентных красителей приводит к тушению их флуоресценции. Однако агрегация молекул ThT приводит к незначительному коротковолновому сдвигу спектра поглощения [3], поэтому в данной работе в качестве красителя использовали вновь синтезированное производное ThT – перхлорат транс-2-[4-(диметиламино)стирил]-3-этил-1,3-бензотиазолия (DMASEBT), агрегация которого значительно отражается на спектрах поглощения. Показано, что использование полиэлектролитов (в данном случае полистиролсульфоната – ПСС) позволяет изучать агрегацию ионных красителей при низких концентрациях ($\sim 10^{-6}$ моль/л). Целью данной работы также было показать, что спектральные изменения водных растворов DMASEBT в присутствии АФ вызваны их встраиванием в АФ в форме мономеров.

1. Спектральные свойства DMASEBT в присутствии ПСС

Установлено, что в водном растворе (рН = 6) максимум спектра поглощения DMASEBT расположен на длине волны 514 нм, а максимум спектра флуоресценции – на 597 нм [4]. В присутствии $\sim 10^{-6}$ моль/л ПСС наблюдается bathochromный сдвиг спектра поглощения на 26 нм и увеличение оптической плотности. При этом происходит возрастание интенсивности флуоресценции и незначительный (3 нм) bathochromный сдвиг спектра флуоресценции (см. Рис. 1А). Однако в присутствии $\sim 10^{-9}$ моль/л ПСС происходит существенное изменение формы спектра поглощения, а интенсивность флуоресценции значительно уменьшается. Положение спектров флуоресценции при таких концентрациях ПСС не изменяется (см. Рис. 1Б).

Интересно отметить, что в присутствии 0,2 мг/мл АФ в спектре поглощения DMASEBT происходит образование длинноволновой полосы поглощения с максимумом на 570 нм, а интенсивность флуоресценции возрастает на два порядка (Рис. 1Б, спектр флуоресценции 9 умножен на коэффициент 0,01).



А) спектры 1–11 соответствуют концентрациям ПСС 0,0, 0,6, 0,8, 1,0, 1,2, 1,4, 1,6, 1,8, 2,0, 2,2 и 2,4 мкмоль/л (спектры флуоресценции получены при возбуждении на 500 нм); Б) спектры 1–8 соответствуют концентрациям ПСС 0, $1 \cdot 10^{-9}$, $2 \cdot 10^{-9}$, $3 \cdot 10^{-9}$, $4 \cdot 10^{-9}$, $6 \cdot 10^{-9}$, $8 \cdot 10^{-9}$ и $12 \cdot 10^{-9}$ моль/л (спектры флуоресценции получены при возбуждении на 475 нм); спектры 9 получены для водного раствора 10 мкмоль/л DMASEBT в присутствии 0,2 мг/мл АФ

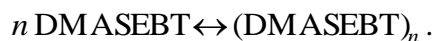
Рис. 1. Спектры поглощения (погл) и флуоресценции (флуор) 10 мкмоль/л DMASEBT в присутствии $\sim 10^{-6}$ моль/л ПСС (А) и $\sim 10^{-9}$ моль/л ПСС (Б)

Мы предполагаем, что при концентрациях ПСС $\sim 10^{-9}$ моль/л описанные выше спектральные изменения связаны с образованием агрегатов молекул DMASEBT. Агрегация молекул вызвана дефицитом отрицательно заряженных SO_3 групп полиэлектролита в растворе, вследствие чего молекулы красителя скапливаются около этих групп, образуя агрегаты. При концентрациях ПСС $\sim 10^{-6}$ моль/л агрегация не происходит, поскольку количество групп SO_3 значительно больше, чем количество

молекул DMASEBT, что обеспечивает условия для взаимодействия только одной молекулы красителя с SO_3 группой.

2. Определение порядка агрегации молекул DMASEBT

Для определения порядка агрегации n (числа молекул, образующих агрегат) рассматривали условие равновесия между мономерами и агрегатами красителя при постоянной концентрации ПСС:



Из равенства скоростей прямой и обратной реакций следует выражение для определения константы равновесия реакции агрегации:

$$K_{\text{агр}} = \frac{C_0 - C_{\text{св}}}{nC_{\text{св}}^n}, \quad (1)$$

где $C_0 = C_{\text{св}} + nC_{\text{агр}}$ – общая концентрация красителя в растворе, $C_{\text{св}}$ – концентрация свободных молекул, $C_{\text{агр}}$ – концентрация агрегатов красителя.

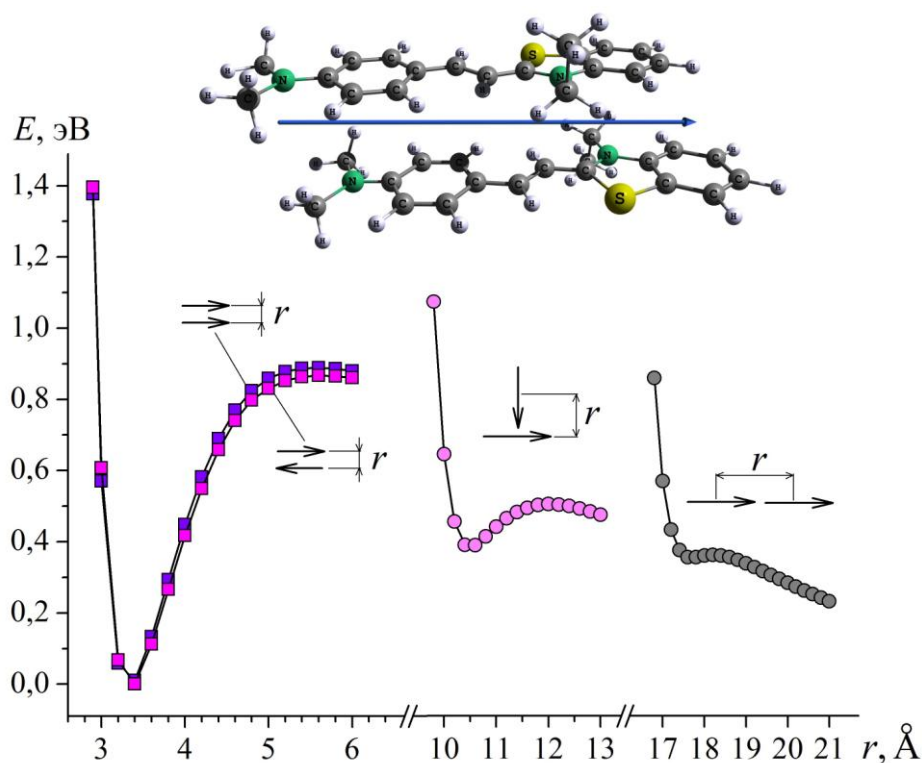
Путем логарифмирования выражения (1) получили зависимость следующего вида:

$$\lg(C_0 - C_{\text{св}}) = n \lg C_{\text{св}} + \lg(nK_{\text{агр}}). \quad (2)$$

Как следует из выражения (2), угловой коэффициент линейной зависимости $\lg(C_0 - C_f)$ от $\lg C_f$ есть порядок агрегации n . Для вычисления порядка агрегации проводили измерения спектров поглощения при различных концентрациях красителя и при постоянной концентрации ПСС. Для концентраций ПСС, равных $4,5 \cdot 10^{-9}$ и $6,0 \cdot 10^{-9}$ моль/л, значения порядка агрегации составили $2,10 \pm 0,09$ и $1,97 \pm 0,02$, соответственно. Таким образом, полученные результаты показывают, что агрегаты молекул красителя в присутствии ПСС представляют собой димеры. Поскольку при концентрациях полиэлектролита $\sim 10^{-9}$ моль/л интенсивность флуоресценции DMASEBT уменьшается (см. Рис. 1Б), можно утверждать, что образование димеров приводит к тушению флуоресценции.

3. Квантово-химические расчеты димера (DMASEBT)₂

Квантово-химические расчеты димера (DMASEBT)₂ выполняли с использованием программы Firefly 8.1.0 [5]. В качестве метода расчета выбрали метод, основанный на теории функционала плотности (DFT – Density Functional Theory) и функционал B3LYP (Becke-three-parameters-Lee-Yang-Parr functional) с набором базисных функций 3-21G. При выполнении расчетов также вводилась поправка на дисперсионное взаимодействие (коррекция Гримма). Расчеты выполняли для нескольких видов димеров с различным взаимным расположением молекул. Для определения устойчивости димеров с различными структурами нами выполнен расчет зависимости энергии димера в основном состоянии от расстояния между молекулами. Полученные зависимости (см. Рис. 2) показывают, что наиболее стабильным является димер с сэндвичевой структурой (H-агрегат) (см. Рис. 2, вставка), о чем свидетельствует наличие глубокого минимума энергии, по сравнению с другими структурами димера.



На вставке сверху представлена оптимизированная геометрия димера (DMASEBT)₂, стрелка указывает направление дипольного момента димера

Рис. 2. Зависимость энергии димера (DMASEBT)₂ в основном состоянии от расстояния r между образующими его молекулами для различных вариантов расположения молекул

Гипсохромный сдвиг спектра поглощения при образовании димеров красителя можно объяснить на основании экситонной модели [6, 7], согласно которой происходит расщепление возбужденного энергетического уровня S_1 с энергией E_1 на два экситонных состояния S_{-1} и S_{+1} с энергиями E_{-1} и E_{+1} , соответственно, причем $E_{-1} < E_1$, и $E_{+1} > E_1$. В соответствии с экситонной моделью для H-агрегата [8] переход из основного состояния S_0 в состояние S_{-1} является запрещенным, поэтому при фотовозбуждении осуществляется переход в состояние S_{+1} . При этом энергия перехода больше, чем в случае мономера, что и отражается в гипсохромном сдвиге спектра поглощения. Важно отметить, что дезактивация возбужденного состояния S_{+1} осуществляется путем перехода в состояние S_{-1} , после чего происходит безызлучательный переход в состояние S_0 . Следовательно, имеет место тушение флуоресценции. Гипсохромный сдвиг спектра поглощения и тушение флуоресценции являются характерным свойством H-агрегатов. Исходя из этого, мы полагаем, что молекулы DMASEBT при наномолярных концентрациях полиэлектролита образуют димеры с «сэндвичевой» структурой (т.е. H-агрегаты).

Интересно отметить, что в возбужденном состоянии при релаксации в ТИСТ-состояние торсионный поворот молекулярных фрагментов друг относительно друга не происходит, поскольку в данном случае такому повороту препятствует другая молекула красителя. Очевидно, что в этом случае следует ожидать значительного увеличения

интенсивности флуоресценции. Однако квантово-химические расчеты показали, что сила осциллятора перехода $S_1 \rightarrow S_0$ для димера (DMASEBT)₂ имеет близкое к нулю значение, что согласуется с экситонной моделью. Поэтому, при образовании димера, наоборот, наблюдается тушение флуоресценции.

Заключения

На основании спектральных исследований установлено, что присутствие в растворе низких концентраций ПСС инициирует образование димеров красителя DMASEBT с сэндвичевой структурой (H-агрегатов), спектр поглощения которых испытывает гипсохромный сдвиг, а интенсивность флуоресценции – тушение. С использованием квантово-химических расчетов установлено, что димеры с сэндвичевой структурой являются наиболее стабильными. Также показано, что в присутствии АФ наблюдаются иные спектральные изменения, чем при образовании димеров в присутствии ПСС, а именно bathochromный сдвиг спектра поглощения и значительное возрастание интенсивности флуоресценции. Такие спектральные изменения наблюдаются и для ThT. Это позволяет утверждать, что встраивание DMASEBT, а также ThT, в АФ происходит в мономерной форме, и наблюдаемые спектральные изменения не связаны с образованием димеров.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проекты Ф16Р-209 и Ф16МС-21), а также ГПНИ «Конвергенция-2020» (подпрограмма «Объединение», проект А51-16).

Литература

1. Spectral properties of thioflavin T and its complexes with amyloid fibrils / E.S. Voropai [et al.] // *J. Appl. Spectr.* – 2003. – V. 70. – P. 868–874.
2. Groenning, M. Binding mode of Thioflavin T and other molecular probes in the context of amyloid fibrils-current status / M. Groenning // *J. Chem. Biol.* – 2010. – V. 3. – P.1–18.
3. Спектральные проявления агрегации молекул тиофлавина Т / А. А. Маскевич [и др.] // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 2015. – Т. 82, № 1. – С. 37–43
4. Фотофизические свойства транс-2-[4-(диметиламино)стирил]-3-этил-1,3-бензотиазолия перхлората – нового структурного аналога тиолавина Т / А. В. Лавыш [и др.] // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 2014. – Т. 81, № 2. – С. 205–213.
5. Granovsky AA. FireFly version 8.1.0 [Электронный ресурс] / A.A. Granovsky. – Режим доступа: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
6. Kasha, M. The molecular exciton model. In *Physical Processes in Radiation Biology.* – New York: Academic Press, 1964.
7. Kasha, M. Energy Transfer Mechanisms and the Molecular Exciton Model for Molecular Aggregates / M. Kasha // *Radiation Research.* – 1963. – V. 20. – P. 55–71.
8. Kasha, M. The exciton model in molecular spectroscopy / M. Kasha, H.R. Rawls, M.A. El-Bayoumi // *Pure Appl. Chem.* – 1965. – V. 11. – P. 371–392.

Aggregation of new thioflavin T derivative in the presence of sodium polystyrene sulfonate

A.V. Lavysh

Yanka Kupala Grodno State University, 230023 Grodno, Belarus

E-mail: andrewlavysh@mail.ru

The paper presents the results of the spectral properties study of the new thioflavin T (ThT) derivative, trans-2-[4-(dimethylamino) styryl]-3-ethyl-1,3-benzothiazole perchlorate (DMASEBT), in the presence of sodium polystyrene sulfonate (PSS). It is shown that depending on the PSS concentration DMASEBT can interact with polyelectrolyte in the form of monomer and dimer, which is H-aggregate. The spectral properties of these two forms are significantly different. It is established that the spectral changes of the DMASEBT solutions, as well as that of ThT, in the presence of amyloid fibrils don't associated with dimers formation of the dye molecules by the incorporation into fibrils, but is the result of incorporation of molecules in the monomeric form.

Keywords: aggregation, dimer, polyelectrolyte, amyloid fibrils

Интерпретация ИК спектров замещенных β -D-глюкозы

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

^а*Саратовский государственный университет 410012, Саратов, Россия*

^б*Белорусский государственный аграрный технический университет, 220023, Минск, Беларусь*

Дан анализ результатов моделирования структуры и колебательных ИК спектров молекул метил- β -D-глюкопиранозида и 2,3-ди-O-нитрометил- β -D-глюкопиранозида, и их комплексов с водородной связью методом теории функционала плотности B3LYP/6-31G(d). Выявлены особенности структуры, установлены её изменения при переходе к ним от β -D-глюкозы и влияние замещения и Н-связи на строение пиранозного кольца и на структуру биомолекулярных систем в целом.

Ключевые слова: метил- β -D-глюкопиранозид, 2,3-ди-O-нитрометил- β -D-глюкопиранозид, водородная связь, Н-комплекс, димер, ИК спектр.

Введение

Глюкоза и ее производные принадлежат к классу биополимеров (полисахаридов), интерес к которым имеет место как со стороны фундаментальной науки, так и со стороны многочисленных приложений. Формально переход от β -D-глюкозы к метил- β -D-глюкопиранозиду осуществляется замещением атома водорода одной из гидроксильных групп метильной группой, переход к 2,3-ди-O-нитро-метил- β -D-глюкопиранозиду - замещением атомов водорода двух гидроксильных групп нитрогруппами.

Исследование структуры глюкозы и её замещённых, влияние замещения на пиранозное кольцо проводилось различными физическими методами, в том числе и методами инфракрасной спектроскопии. Анализ ИК спектров (ИКС) глюкозы и её замещённых является непростой задачей: спектры слабо структурированы из-за сложности самих объектов. Водородные связи сильно влияют на их строение. В области 3000 – 3700 см^{-1} их ИКС проявляется широкая полоса с аномально большой интенсивностью, свидетельствующая о наличии в образцах водородных связей. Корректных оценок этого влияния до последнего времени проведено не было. В настоящее время это возможно на основе использования квантово-химических методов, которые получили развитие в последние десятилетия.

В статье дан общий анализ результатов [1-9], полученных авторами: энергий, геометрических, механических, электрооптических параметров и ИК спектров молекул, рассчитанных с использованием метода теории функционала плотности (ТФП). Анализ проведен с целью выявления особенностей структуры и структурных изменений при переходе от β -D-глюкозы к её замещённым, установления влияния замещения и Н-связи на строение пиранозного кольца и на структуру молекулы в целом.

Эксперимент и моделирование

Экспериментальные спектры метил- β -D-глюкопиранозида [10,11] и 2,3-ди-O-нитрометил- β -D-глюкопиранозида [12] регистрировались на ИК Фурье-спектрометре Nexus-670 фирмы Nicolet (разрешение 2 см^{-1} , число сканов 512) при комнатной температуре (образцы готовились по стандартной методике прессования таблеток с KBr (0,25% или 2,25мг вещества и 0,8г KBr) диаметром 20 мм.

Моделирование структуры и ИК спектров молекул β -D-глюкозы, метил- β -D-глюкопиранозида, 2,3-ди-O-нитро-метил- β -D-глюкопиранозида, и Н-комплексов замещенных β -D-глюкозы проведено методом ТФП B3LYF/6-31G(d) [13-15].

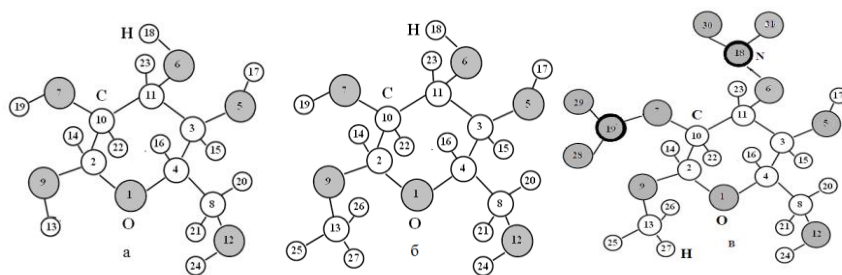


Рис.1. Структура молекул β-D-глюкозы (а) метил-β-D-глюкопиранозида (б) и 2,3-ди-О-нитрометил-β-D-глюкопиранозида (в)

Молекула β-D-глюкозы (рис.1а) содержит 24 атома, метил-β-D-глюкопиранозида (рис.1б) – 27, 2,3-ди-О-нитрометил-β-D-глюкопиранозида (рис.1в) – 31. Молекулы неплоские, их симметрия C_1 , т.е. отсутствует. Самые простые Н-комплексы метил-β-D-глюкопиранозида и 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида могут быть представлены димерами нескольких типов, число которых из-за стерических затруднений невелико. Димеры образованы обобществлением протона атомами кислорода гидроксильных групп. В Н-комплексе I метил-β-D-глюкопиранозида протон 24' обобществляется между атомами кислорода 12 и 12' разных молекул. Возможна реализация не одной, а двух межмолекулярных водородных связей: в Н-комплексе II протон 17' обобществляется между кислородами 5' и 7, а протон 18 – между кислородами 6 и 6', и образуется циклический димер. Возможна реализация трех межмолекулярных водородных связей: в Н-комплексе III протон 19 обобществляется между атомами кислорода 6' и 7, протон 17' – между атомами кислорода 5' и 7, и протон 18 – между атомами кислорода 6 и 12', и образуется циклический димер с тремя Н-связями. Значения углов О–Н...О водородных мостиков лежат в пределах $109,1^\circ$ – 172° . В Н-комплексе IV 2,3-ди-О-нитрометил-β-D-глюкопиранозида протоны 31 и 31' обобществляются между кислородами 25', 30 и 25, 30' гидроксильных групп, и образуется циклический димер. В Н-комплексе V протон 31' обобществляется между кислородами 30 и 30', в Н-комплексе VI — протон 31 обобществляется между кислородами 30 и 25'.

Наличие большого числа колебательных степеней свободы у димеров 2,3-ди-О-нитрометил-β-D-глюкопиранозида ($3N - 6 = 180$, N — число атомов в димере) при отсутствии у них симметрии стало препятствием при моделировании их ИК спектров, которое удалось обойти благодаря замене димеров Н-комплексами Va и VIa, с аналогичными ядрами, но менее громоздкими. Результаты расчетов ИК спектров Н-комплексов I, II, III, Va и VIa позволили выяснить влияние образования Н-связи на спектры метил-β-D-глюкопиранозида и 2,3-ди-О-нитрометил-β-D-глюкопиранозида.

Обсуждение результатов

Данные квантово-химического расчёта. В соответствии с результатами моделирования молекулы β-D-глюкозы, метил-β-D-глюкопиранозида и 2,3-ди-О-нитрометил-β-D-глюкопиранозида не обладают симметрией. Неплоские пиранозные кольца имеют конформацию "кресло". Соответствующие длины связей пиранозных колец различаются не более чем на $0,034 \text{ \AA}$, что отчасти согласуется с имеющейся в литературе точкой зрения о незначительном различии геометрий пиранозного цикла в молекулах моносахаридов.

Рассчитанные длины связей, непосредственно примыкающих к заместителям, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Геометрические параметры β -D-глюкозы и её замещенных

Объект Связь, Å	β -D-глюкоза	метил- β -D- глюко- пиранозид	2,3-ди-O-нитро- метил- β -D-глюко- пиранозид
O ₁ -C ₂	1,415	1,417	1,404
C ₂ -C ₁₀	1,539	1,536	1,558
C ₂ -O ₉	1,404	1,402	1,409
C ₁₀ -C ₁₁	1,537	1,522	1,551
C ₁₀ -O ₇	1,413	1,422	1,447
C ₁₁ -O ₆	1,436	1,423	1,457

Значения рассчитанных молекулярных параметров, необходимых для анализа влияния Н-связи на структуру биообъектов, не выходят за рамки принятых в структурной химии и молекулярной спектроскопии, что позволяет оценить их как достоверные. Энергии Н-связей, оцененные по эмпирической формуле Иогансена, лежат в интервале от 1,3 до 3,8 ккал/моль. Их суммарное значение составило 6,4, 7,1 и 7,7 ккал/моль – для Н-комплексов I, II, и III соответственно. Суммарная энергия Н-связей, оценённая на основе моделирования как разность энергии Н-комплекса и суммы составляющих его молекул с учетом поправки на энергию нулевых колебаний и суперпозиционной ошибки равна 2,8, 5,4 и 7,5 ккал/моль для Н-комплексов I, II и III соответственно. Можно говорить о качественном согласии энергий Н-связей, оценённых в рамках двух подходов. В рамках второго подхода оценены энергии Н-связей в Н-комплексах IV, V, VI, Va и VIa. Их значения лежат в интервале 2-12 ккал/моль, что характерно для водородных связей средней силы.

Из результатов моделирования следует, что геометрия молекулы при комплексообразовании изменяется незначительно. Пиранозные кольца сохраняют конформацию «кресло». Изменения имеют место главным образом вблизи водородного мостика О-Н...О: для длин связей, примыкающих к водородному мостику О-Н...О, они не превышают 0,004 Å, длины связей О-Н увеличиваются в пределах 0,004-010 Å.

Спектры. Кратко остановимся на результатах анализа измеренных и рассчитанных ИК спектров, сосредоточившись на полосах, являющихся спектрально-структурными признаками исследуемых объектов.

Область 600-1800 см⁻¹ Полосе в ИК спектре с максимумами 992, 1002 (пл.) см⁻¹, возникшей при переходе от β -D-глюкозы к метил- β -D-глюкопиранозиду, поставлено в соответствие нормальное колебание с частотой $\nu_{30} = 1030$ см⁻¹ свободной молекулы, локализованное по естественным координатам $Q_{R3}(CO)$, $Q_{R4}(OC)$, $\beta_{RR1}(COH)$, $Q_{R2}(CO)$, $\chi_R(HCCN)$. Ей соответствуют нормальные колебания с частотами 998 и 1016 см⁻¹ Н-комплекса I, 988 и 1031 см⁻¹ Н-комплекса II. Интенсивным пикам 1222 и 1401 см⁻¹, возникшим вследствие того же перехода, соответствуют нормальные колебания с частотами $\nu_{42} = 1235$ ($\beta_{R3}(OCH)$, $\chi_{RR3}(COCH)$, $Q_{RR3}(CO)$) и $\nu_{51} = 1403$ см⁻¹ ($\chi_{RR3}(HCO)$, $\beta_{R2}(OCH)$, $\beta_{RR2}(CCN)$, $\beta_R(OCH)$) свободной молекулы и с частотами 1230, 1235 и 1395, 1402 см⁻¹ Н-комплекса I, 1235, 1245 и 1391, 1406 см⁻¹ Н-комплекса II, 1232, 1234 и 1390, 1401 см⁻¹ Н-комплекса III. В ИК спектре 2,3-ди-O-нитрометил- β -D-глюкопиранозиде соответствующие им максимумы 1030 и 1222 см⁻¹ практически не изменяются по частоте, достигая средней и сильной интенсивности.

Нитрогруппы в отличие от метильной группы активизируют большинство нормальных колебаний пиранозного кольца в молекуле 2,3-ди-O-нитрометил- β -D-глюкопиранозиде. В области 850—890 см⁻¹ проявляются полосы, отнесённые к плоским деформационным $\gamma(O-N=O)$ и валентным $Q(O-N)$ колебаниям, в которые вносят

значительный вклад деформационные координаты пиранозного кольца. Характерным спектрально-структурным признаком 2,3-ди-О-нитрометил-β-D-глюкопиранозида являются полосы в области 1620—1700 см⁻¹ измеренного ИКС. Интенсивному дублету с максимумами 1635, 1650 см⁻¹ соответствуют валентные колебания Q(N=O) с рассчитанными частотами 1766 см⁻¹ и 1775 см⁻¹, значения которых завышены, из-за ограниченности гармонического приближения и модели изолированной молекулы.

При комплексобразовании частоты молекулы расщепляются, к ним добавляются частоты колебаний водородного мостика. Полосы ИКС, являющиеся спектрально-структурными признаками 2,3-ди-О-нитрометил-β-D-глюкопиранозида, не испытывают значительного влияния Н-связи.

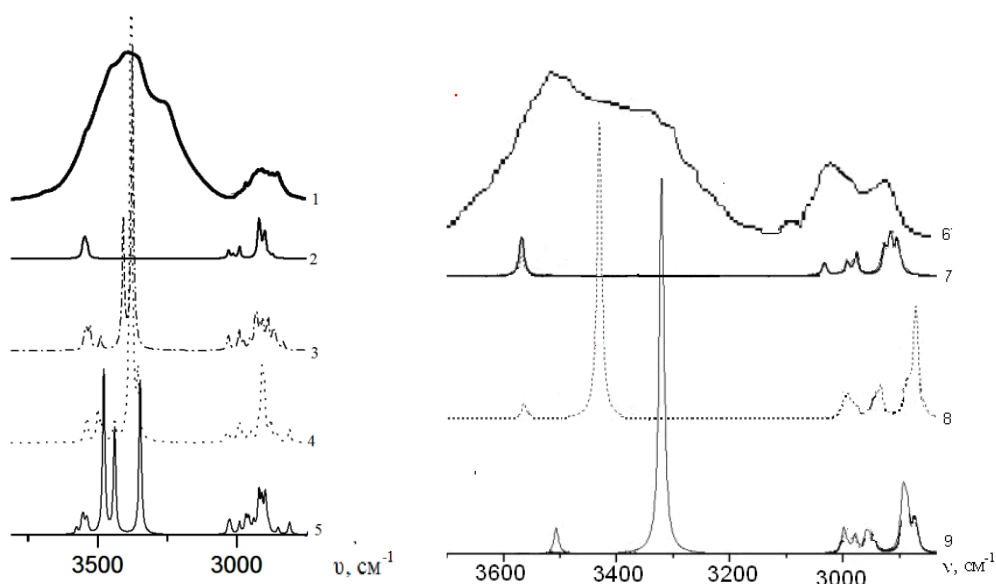


Рис.2. ИК спектры метил-β-D-глюкопиранозида и 2,3-ди-О-нитрометил-β-D-глюкопиранозида

Широкая полоса сложной формы в области 2800-3500 см⁻¹ измеренных ИКС с аномально большой интенсивностью указывает на наличие в образцах водородных связей. На рис.2. приведены измеренные (1, 6) и рассчитанные (2, 7- изолированная молекула, 3, 4, 5, 8, 9 – Н-комплексы) ИКС метил-β-D-глюкопиранозида (слева) и 2,3-ди-О-нитрометил-β-D-глюкопиранозида (справа). Рассчитанные интенсивности валентных колебаний q(O-H) при обобществлении протона возрастают на порядок, что качественно согласуется с данными эксперимента, сдвиги частот в длинноволновую сторону лежат в интервалах 60-200 см⁻¹ в метил-β-D-глюкопиранозиде и 108-216 см⁻¹ в 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозиде.

Выводы. Анализ результатов расчёта внутримолекулярных параметров и ИКС метил-β-D-глюкопиранозида, 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида и их Н-комплексов позволил сделать выводы о строении образцов этих биосоединений и интерпретировать измеренные спектры. Образцы состоят из димеров, образованных водородной связью средней силы. Не исключена реализация в образцах Н-комплексов более сложного строения. Строение пиранозного цикла, имеющего конформацию "кресло" в свободных молекулах и в Н-комплексах исследованных биообъектов, и его геометрические параметры практически неизменны.

Литература

1. Бабков Л.М., Королевич М.В., Моисейкина Е.А. / ИК спектр метил-β-D-глюкопиранозид и его интерпретация на основе построения структурно-динамической модели молекулы.// Известия Саратовского Университета. Серия Физика. - 2009.- Т. 9, вып.2. - С. 13-19.
2. Бабков Л.М., Королевич М.В., Моисейкина Е.А. / Расчет структуры и ИК спектра молекулы метил-β-D-глюкопиранозидом методом функционала плотности.// Журнал прикл. спектроскопии. – 2010 - Т. 77, №2.- С.179-187.
3. Бабков Л.М., Королевич М.В., Моисейкина Е.А. / Расчет структуры и ИК спектра метил-β-D-глюкопиранозидом методом функционала плотности с учетом водородной связи.// Журнал прикл. спектроскопии.-2011- Т. 78, №2. - С.223 -228.
4. Бабков Л.М., Королевич М.В., Моисейкина Е.А. / Водородная связь, ИК спектры и строение метил-β-D-глюкопиранозидом. // Журнал структурной химии. -2012 - Т.53, №1.- С. 28-35.
5. Бабков Л.М., Ивлиева И.В., Королевич М.В. / Расчет структуры и ИК спектра молекулы 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозидом методом функционала плотности.// Известия Саратовского Университета. Новая серия. Серия Физика.-2012- Т. 12, вып.2. - С. 76-85.
6. Бабков Л.М., Ивлиева И.В., Королевич М.В. / Влияние водородной связи на структуру и колебательный спектр 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозидом. // Известия Саратовского Университета. Новая серия. Серия Физика. - 2013 - Т. 13, вып.1. - С. 27-39.
7. Babkov L., Korolevich M., Moisejkina E. / Modeling of the structure and IR spectrum of methyl-β-D-glucopyranoside by the density functional method // Proc. of SPIE. -2014 – 9031- 90310U-1
8. Babkov L., Ivlieva I., Korolevich M. Modeling of 2,3-di-O-nitro-methyl-β-D-glucopyranoside taking into account the H-bonding using DFT method and interpretation of the IR spectrum of the sample // Proc. of SPIE.-2014-9031, 90310V-1.
9. Бабков Л.М., Ивлиева И.В., Королевич М.В./ Расчет структуры и ИК спектра 2,3-ди-О-нитрометил-β-D-глюкопиранозидом методом функционала плотности // Журн. прикл. спектр.-2015- Т.82, №3.-С.331-340
10. Королевич М.В., Жбанкова М.Р., Пиоттух–Пелецкий В.Н., Жбанков Р.Г./ Интерпретация ИК спектра метил-β-D-глюкопиранозидом на основе теоретического расчета частот и интенсивностей нормальных колебаний //Журн. структ. химии.-2007 – Т.48, №5. – С.880-889.
11. Королевич М.В., Пиоттух–Пелецкий В.Н., Жбанкова М.Р. / Спектроскопические признаки оксиметильных заместителей в β-D-глюкопиранозидом и их характеристичность // Журн. структ. химии.-2008.-Т.49,№1.- С.37-46.
12. Королевич М. В., Жбанков Р. Г.. / Расчет и анализ частот нормальных колебаний 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D- глюкопиранозидом.// Журн. прикл. спектр. - 1997. -Т. 64, №6.- С. 724-728.
13. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H.B.Schlegel et al., *Gaussian03, Revision B.03*; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003).
14. Кон В. Электронная структура вещества—волновые функции и функционалы плотности // УФН.- 2002. -Т. 172, №3.- С. 336-348.
15. Попл Дж. / Квантово-химические модели // УФН.- 2002. -Т. 172, №3.- С. 349-356.

Интерпретация колебательных спектров трифенилфосфита

Л.М. Бабков^а, Н.А. Давыдова^б, И.В. Ивлиева^{*а}

^а--Саратовский государственный университет, 410026, Саратов, Россия

^б – Национальная Академия наук, Киев, Украина

e-mail: Irine09@yandex.ru

ИК спектры трифенилфосфита измерены в стеклофазе, стабильной и метастабильной фазах. В измеренных спектрах обнаружены различия. Методом теории функционала плотности DFT/B3LYP/6-31G(d), реализованном в программном комплексе GAUSSIAN 03, проведено моделирование структуры и спектров конформеров и Н-комплекса трифенилфосфита на основе предположения о конформационных изменениях: минимизированы энергии, вычислены геометрические, механические и электрооптические параметры конформеров, рассчитаны их ИК спектры. Подтверждено предположение о существовании в образце слабой водородной связи. На основе результатов моделирования обоснована структура образца трифенилфосфита в стабильной и метастабильной фазах и дана интерпретация его измеренных спектров.

Ключевые слова: трифенилфосфит, полиморфизм, конформер, Н-комплекс, ИК спектр.

Введение

Исследования трифенилфосфита (ТФФ) представляют интерес с точки зрения фундаментальной науки и приложений. Им посвящены работы [1-16]. Структура ТФФ была исследована методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и нейтронографии [1]: было установлено строение двух полиморфных модификаций ТФФ - гексагональной и моноклинной. Анализ результатов, полученных методами РСА [1] и ТФП [2], позволил авторам сделать заключение о наличии слабых водородных связей С-Н...О, благодаря которым молекулы в образце ТФФ могут объединяться в димеры и тримеры [2].

Весомым аргументом в пользу достоверности данных работ [1, 2] может быть хорошее совпадение рассчитанных на их основе колебательных спектров ТФФ с измеренными спектрами его образца и, как следствие, их теоретическая интерпретация. Авторам настоящей статьи представилась такая возможность в ходе реализации основной цели проведённых исследований - установлении связи "спектр-структура" в ТФФ. Задачи, которые предстояло решить, состояли в интерпретации ИКС, измеренных при разных температурах, в различных фазовых состояниях (кристаллических полиморфных, "глассиал", стеклофазе, жидкости), в обосновании влияния изменений конформационного состава образца ТФФ на его ИК спектры, в идентификации конформеров по колебательным спектрам.

1. Эксперимент и моделирование

При температуре 12 К измерены ИКС образца, находящегося в стеклофазе, состоянии "глассиал" и двух кристаллических фазах: моноклинной (метастабильной) и гексагональной (стабильной). При температуре 320 К измерен ИКС жидкости.

По стандартной методике, реализованной в программном пакете GAUSSIAN 03 [17], проведено моделирование структуры конформеров I, II, III и Н-комплексов ТФФ методом ТФП, B3LYP/6-31G(d) [18, 19]. В ходе моделирования вычислены минимальные энергии, геометрические параметры, дипольные моменты, силовые постоянные. В гармоническом приближении рассчитаны ИК спектры трёх конформеров (I, II, III) и модельного Н-комплекса с использованием необходимых параметров, из [2].

2. Обсуждение результатов

Энергии конформеров составили -1261,991493 (I), -1262,007903 (II), -1262,005736 (III), Хартри. Разница между их энергиями не превышает 0,01641 Хартри. Наибольшей энергией обладает конформер I, наименьшей - конформер II. Близость рассчитанных

значений энергий конформеров указывает на равную вероятность их реализации в образце.

Строение молекулы ТФФ приведено на рисунке 1. Данные о геометрической структуре конформеров приведены в таблице 1. Вычисленные значения геометрических параметров конформеров лежат в пределах, допустимых структурной химией, и могут быть оценены как достоверные. Имеются незначительные различия с данными [2] по некоторым углам для конформера I,

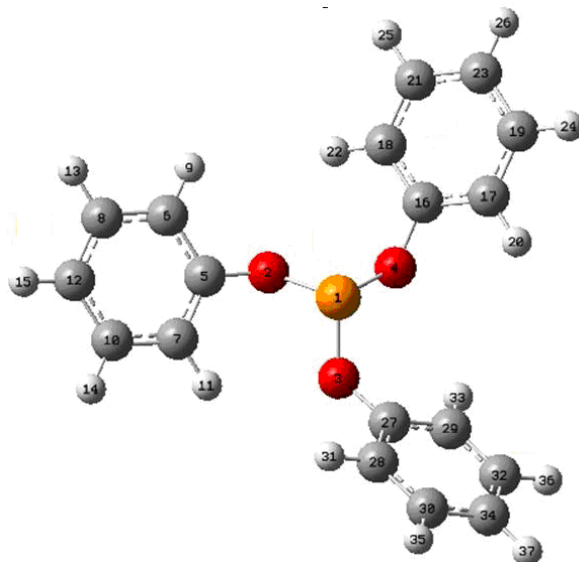


Рис.1. Молекула ТФФ

которые обусловлены использованием авторами работы [2] иного функционала (MPW1PW91) и базиса (6-31G**). Для конформеров II и III геометрические параметры совпадают с рассчитанными в работе [2]. Отличие от них вычисленных длин связей не превышает 2,5% и обусловлено ограниченностью модели изолированной молекулы. Дипольные моменты конформеров I, II, III составили 1,14, 2,03, 1,15, D, соответственно. Разница между ними не превышает 0,89 D.

Анализ теоретических и экспериментальных ИКС ТФФ указывает на близость рассчитанного спектра конформера I к спектрам кристаллических полиморфных модификаций. Его строение близко к строению конформеров, описанных в работе [1]. Таким образом, строение наиболее вероятного конформера в исследуемом образце можно считать установленным: это – конформер I. Полосы, соответствующие колебаниям группы $\text{P}(\text{OC})_3$, проявляющиеся в областях 700-750, 860-880, 1180-1220 cm^{-1} , являются спектрально-структурными признаками ТФФ, по которым можно идентифицировать это вещество.

В кристаллических модификациях преобладает конформер I. При переходе к состоянию "глассиал", стеклофазе и жидкости и с изменением температуры в образце реализуются все три конформера, которые могут переходить друг в друга. Этот процесс оказывает заметное влияние на формирование полос ИКС образца ТФФ.

На рисунке 2 приведено строение Н-комплекса ТФФ. Длина водородной связи составляет 2,6 А, а энергия 1,1 ккал/моль. Образование водородной связи не оказывает существенного влияния на геометрию молекулы.

Комплексообразование оказывает небольшое влияние на геометрию ТФФ, в частности на группу (PO_3) , и, как следствие, на ИКС. Это следует из анализа таблицы, в

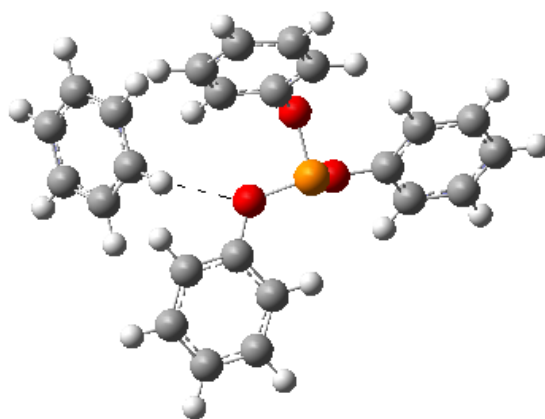


Рис.2. Модельный Н-комплекс ТФФ

Таблица. Частоты $\nu(\text{см}^{-1})$ и интенсивности ИКС I (км/моль) Н-комплекса ТФФ и его составляющих

№	Эксперимент	Н-комплекс		ТФФ		бензол		Форма колебаний
		ν	I	ν	I	ν	I	
47	735(с.)	735	137	725	113			Q(PO), $\chi(\text{PO} \dots \text{HC})$, $\gamma(\text{CCC})$, $(\text{OPO} \dots \text{H})$, $\chi(\text{HCCCC})$, $q(\text{O} \dots \text{H})$
49	758(ср.)	774	10,5	783	40,5			$\chi(\text{CCCH})$, $\chi(\text{OCCH})$, $\chi(\text{CCCC})$, $\chi(\text{POCC})$, $\chi(\text{HCCH})$
57	869(о.с.)	855	370	852	377			Q(PO), Q(CO), $\chi(\text{HCCH})$, $\gamma(\text{CCC})$, $\chi(\text{HCCCC})$, Q(CC), $\chi(\text{PO} \dots \text{HC})$, $\chi(\text{OPO} \dots \text{H})$
58	879(о.с.)	859	447	852	380			Q(PO), Q(CO), $\gamma(\text{CCC})$, $q(\text{O} \dots \text{H})$, Q(CC)
91	1158(с.)	1168	17,6	1160	3,9			$\chi(\text{PO} \dots \text{HC})$, $\chi(\text{O} \dots \text{HCC})$, $\beta(\text{HCC})$
111	1484(о.с.)	1493	192	1492	166			$\beta(\text{HCC})$, Q(CC), Q(CO), $\chi(\text{PO} \dots \text{HC})$
116	1586(о.с.)	1603	64,7	1603	82,8			Q(CC), $\beta(\text{HCC})$, $\chi(\text{PO} \dots \text{HC})$, $\chi(\text{O} \dots \text{HCC})$, $\gamma(\text{CCC})$
137	3059 (сл.)	3060	3,3			3044	51,9	$q(\text{CH})$, $q(\text{O} \dots \text{H})$, $q(\text{CH})$
141	3095 (сл.)	3184	23,0			3053	0,0	$q(\text{CH})$

*– использованы общепринятые обозначения координат: q – изменение длины связи, содержащей атом водорода, Q- изменение длины связи, содержащей тяжелые атомы, γ - изменение угла между двумя связями, образованными тяжелыми атомами, β - изменение угла между двумя связями с участием одного атома водорода, χ - изменение двухгранного угла

которой приведены рассчитанные спектроскопические характеристики нормальных колебаний, являющихся спектрально-структурными признаками ТФФ. Комплексообразование изменяет спектральные характеристики ТФФ. Эти изменения не столь значительны, что находятся в соответствии с полученными данными об энергии специфического межмолекулярного взаимодействия (связь слабая). Из таблицы видно, что учет комплексообразования незначительно, но улучшает результаты расчета по частотам, которые становятся ближе к экспериментальным значениям. Данные по интенсивностям

не противоречат эксперименту. Колебания ν_{137} и ν_{141} (валентные колебания связи СН) также испытывают на себе влияние комплексообразования: частоты их возрастают, а интенсивности сильно изменяются. Рассчитанное значение ν_{141} оказалось сильно завышенным и интерпретировать этот факт пока мы не можем. Возможно, что выбор Н-комплекса оказался не оптимален. Требуются дополнительные расчеты для интерпретации спектра в этой области. Не исключено наличие резонанса Ферми в исследуемой области спектра: $\nu_{111} + \nu_{116} = 3070 \text{ см}^{-1}$.

Заключение

Анализ рассчитанных ИКС одного из конформеров ТФФ и его модельного Н-комплекса позволяет сделать дополнительно ряд выводов, касающихся влияния специфического межмолекулярного взаимодействия на ИК спектр ТФФ.

В образце возможно образование Н-комплексов с небольшой энергией водородной связи (порядка 1 ккал/моль).

Комплексообразование приводит к незначительным изменениям спектральных характеристик, полос, являющихся спектрально-структурными признаками ТФФ. Рассчитанные частоты в Н-комплексах ближе к экспериментальным, интенсивности их изменяются. В области $3070\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$ проявляется полоса, которая может соответствовать валентному колебанию связи С-Н, атом водорода которой обобществляется при комплексообразовании. Не исключено, что в этой области, вследствие резонанса Ферми, может проявляться колебание с составной частотой $\nu_{111} + \nu_{116}$.

Литература

1. Golovanov D. G., Lyssenko K. A., Antipin M.Yu., Vygodskii Y. S., Lozinskaya E. I., Shaplov A. S. / Long-awaited polymorphic modification of triphenyl phosphite// CrystEngComm . - 2005. - V. 7. - P. 465- 468.
2. Hernandez O.J., Boucekine A, Hedoux A. / Density Functional Theory Study of Triphenyl Phosphite: Molecular Flexibility and Weak Intermolecular Hydrogen Bonding// J. Phys. Chem. A. -2007. - V.111. - P. 6952-6958.
3. Hedoux, A.; Guinet, Y.; Derollez, P.; Hernandez, O.; Paccou, L.; Descamps, M. / Microstructural investigations in the glacial state of triphenyl phosphite // J. Non-Cryst. Solids.- 2006.- V.352, №42-59.- P. 4994-5000.
4. Johari G.R., Ferrari C / Calorimetric and Dielectric Investigations of the Phase Transformations and Glass Transition of Triphenyl Phosphite// J. Phys. Chem. B. - 1997. V.101, №49.- P. 10191-10197.
5. Dvinskich S.; Benini G.; Senker J.; Vogel M.; Wiedersich J.; Kudlic K.; Rosser E. J. / Molecular Motion in the Two Amorphous Phases of Triphenyl Phosphite// Phys. Chem. B. - 1999.- V. 103, № 10.- P. 1727–1737.
6. Wiedersich J.; Kudlic K.; Gottwald J.; Benini G.; Roggatz I.; Rosser E. /On Polyamorphism of Triphenyl Phosphite//J. Phys. Chem. B. -1997.- V. 101, №30.- P.5800–5803.
7. Senker J.; Sehnert J.; Correll S./ Microscopic Description of the Polyamorphic Phases of Triphenyl Phosphite by Means of Multidimensional Solid-State NMR Spectroscopy//_J. Am. Chem. Soc. -2005.- V. 127, №1.- P. 337–349.
8. Alba-Simionesco, Ch.; Tarjus G. / Experimental evidence of mesoscopic order in the apparently amorphous glacial phase of the fragile glass former triphenylphosphite// Europhysics Letters. - 2000. - V. 52, №3. - P. 297-303.
9. Hedoux, A.; Guinet, Y.; Descamps, M.; Hernandez, O.; Derollez, P.; Dianoux A.J.; Foulon M.; Lefebvre J. /A description of the frustration responsible for a polyamorphism situation in triphenyl phosphite// J. Non-Cryst. Solids. - 2002. - V.307.- P. 637-643.

10. Hedoux A., Denicourt, Guinet Y.; Carpentier L.; Descamps, M./ Conversion of the glacial state into the crystal in triphenyl phosphite// Solid State Communications. - 2002.- V. 122, №7-8.- P. 373-378.
11. Hernandez O., Hédoux A., Lefebvre J., Guinet Y., Descamps M., Papoular R. Masson O. / Ab initio structure determination of triphenyl phosphite by powder synchrotron X-ray diffraction// J. Appl. Cryst. - 2002. - V. 35.- P. 212-219.
12. Kivelson D., Tarjus G. / Apparent polyamorphism and frustration //J. Non-Cryst. Solids.- 2002. -V. 307-310.- P.630-636.
13. Senker, J.; Rossler, E./ Triphenyl phosphite: a candidate for liquid polyamorphism//Chem. Geol.- 2001.- V. 174, №1-3.- P. 143-156.
14. Tarjus, G., Alba-Simionesco, A., Grousson, M., Viot, P. and Kivelson, D./ Locally preferred structure and frustration in glass-forming liquids: a clue to polyamorphism? // J. Phys. Cond. Matter.- 2003.- V.15, №11.- P.S1077–S1084.
15. Senker, J.; Rossler, E./Determination of the Local Disorder in the Polyamorphic Phases of Triphenyl Phosphite// J. Phys. Chem. B.-2002.- V. 106, №31. -P.7592–7595.
16. Mizukami, M.; Kobashi, K.; Hanaya, M.; Oguni, M. J. /Presence of Two Freezing-In Processes Concerning α -Glass Transition in the New Liquid Phase of Triphenyl Phosphite and Its Consistency with “Cluster Structure” and “Intracuster Rearrangement for α Process” Models // Phys. Chem. B.- 1999.- V.103, №20.- P. 4078-4088.
17. Frisch J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al./Gaussian03, Revision B.03; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. - 2003. - 302 p.
18. Кон В. / Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // Успехи физ.наук. - 2002. - Т.172, №3. - С. 336–348.
19. Попл Дж.А./ Квантово-химические модели // Успехи физ.наук.-2002.- Т.172, №3.-С. 349–356.

Спектрально-люминесцентные свойства кристаллов $\text{Er}:\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$

Е. В. Вилейшикова^a, П. А. Лойко^a, Н. М. Хайдуков^b, К. В. Юмашев^a

^a НИЦ оптических материалов и технологий, Белорусский национальный технический университет, пр. Независимости, 65/17, Минск 220013, Беларусь,

^b Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский проспект, 31, Москва 119991, Россия
e-mail: vilejshikova@gmail.com

Исследованы механизмы ап-конверсионной люминесценции, а также стоксовой люминесценции кристаллов кубических эльпасолитов $\text{Er}:\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$ и $\text{Cs}_2\text{NaErF}_6$, выращенных гидротермальным методом, при возбуждении на длине волны 980 нм. Определены сечения поглощения σ_{abs} и вынужденного испускания σ_{SE} для перехода $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Максимальное значение σ_{SE} составляет $3.8 \times 10^{-21} \text{ см}^2$ на длине волны излучения 1535 нм. Определены параметры интенсивности f - f переходов по теории Джадда-Офелта ($\Omega_2 = 0.573$, $\Omega_4 = 0.075$ и $\Omega_6 = 0.026 \times 10^{-20} \text{ см}^2$), которые затем были использованы для оценки радиационных времен жизни и коэффициентов ветвления люминесценции для шести нижних мультиплетов. Радиационное время жизни состояния $^4\text{I}_{13/2}$ составляет 35 мс. Кристаллы $\text{Er}:\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$ являются перспективными лазерными материалами.

Ключевые слова: кристаллы эльпасолитов, ионы эрбия, поглощение, люминесценция, теория Джадда-Офелта, ап-конверсия.

Введение

Оптические матрицы на основе кристаллов со структурой эльпасолита имеют общую формулу A_2BMX_6 , где A^+ и B^+ – одновалентные ионы щелочных металлов, M^{3+} – трехвалентный ион металла и X^- – галоген, обеспечивают октаэдрическую координацию редкоземельного иона-активатора RE^{3+} в изолированном полиэдре MX_6 [1]. В структуре эльпасолита ион A^+ , обладающий большим ионным радиусом по отношению к иону B^+ , располагается в кубо-октаэдрических позициях, в то время как ионы B^+ и M^{3+} , чередуясь, располагаются вдоль оси симметрии кристаллической ячейки в октаэдрических позициях. При такой организации структуры высокосимметричные неискаженные полиэдры MX_6 не имеют общих галоидных ионов X^- , в результате чего ион M^{3+} оказывается гексакоординированным в изолированном окружении с симметрией O_h . Октаэдрическая координация редкоземельного иона RE^{3+} не позволяет усилиться электрическим дипольным внутриконфигурационным $f \rightarrow f$ переходам за счет действия нечетных компонент кристаллического поля. В таких высокосимметричных условиях разрешены только магнитные дипольные переходы, а также вибронные переходы с участием низкосимметричных мод кристаллической решетки. В совокупности с небольшими значениями максимальной энергии фонона кристаллической решетки, собственных галоидов, эти кристаллохимические особенности структуры приводят к существенному увеличению времен жизни возбужденных состояний ионов RE^{3+} в эльпасолитах по сравнению с большинством кристаллических матриц [2]. Малая вероятность концентрационного тушения люминесценции в таких матрицах, обусловленная изолированностью иона RE^{3+} , позволяет возбуждать в них люминесценцию с высокой квантовой эффективностью.

В данной работе представлены результаты исследования спектроскопических свойств кристаллов Cs_2NaYF_6 , содержащих оптически активные ионы Er^{3+} различной концентрации.

1. Материалы и методы эксперимента

Кристаллы фторида Cs_2NaYF_6 , содержащие различные концентрации ионов Er^{3+} , а также кристаллы $\text{Cs}_2\text{NaErF}_6$ были получены в гидротермальных условиях. Для гидротермальных экспериментов использовался автоклав объемом $\sim 40 \text{ см}^3$, в котором зона растворения и зона кристаллизации были разделены перфорированной диаграммой. Кристаллы были синтезированы методом прямого температурного градиента (температура в зоне растворения $\sim 750 \text{ К}$, температурный градиент $> 3 \text{ К/см}$ и давление $\sim 100 \text{ МПа}$) в результате реакции водного раствора, содержащего 35–40 мол. % CsF , 8–10 мол. % NaF , со смесью оксидов $(1-x)\text{Y}_2\text{O}_3-x\text{Er}_2\text{O}_3$. В результате спонтанной кристаллизации получен концентрационный ряд кристаллов $\text{Er}:\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$, размер которых составлял до 1 см^3 . Рентгенофазовый анализ показал, что синтезированные соединения кристаллизуются в кубической системе с параметрами кристаллической решетки, соответствующими структуре фторэльпасолита [3].

Спектры поглощения предварительно отполированных образцов кристаллов исследовались в области длин волн 300–3000 нм на двухлучевом спектрофотометре Varian CARY-5000. Спектры люминесценции, возбуждаемой излучением InGaAs лазерного диода ($\sim 960 \text{ нм}$), регистрировались при помощи синхронного усилителя, монохроматора МДР-23 и набора чувствительных фотоприемников Hamamatsu.

2. Спектры поглощения

На рисунке 1 приведен обзорный спектр поглощения кристалла 10 ат.% $\text{Er}^{3+}:\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$. Поскольку эльпасолиты имеют кубическую кристаллическую решетку, спектр регистрировался в неполяризованном свете. Наблюдаемые полосы поглощения относятся к электронным переходам иона Er^{3+} из основного состояния $^4\text{I}_{5/2}$ в различные возбужденные состояния, идентифицированные на рисунках 1(а–в).

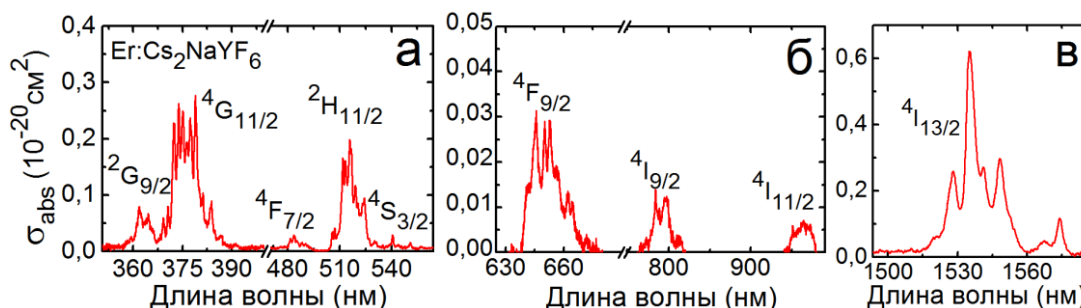


Рисунок 1. Спектры поглощения кристалла 10 ат.% $\text{Er}^{3+}:\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$.

По причине высокосимметричной координации ионов Er^{3+} , все наблюдаемые полосы поглощения характеризуются малыми значениями поперечных сечений поглощения σ_{abs} . Пиковое значение σ_{abs} в полосе поглощения в области длин волн 1500–1580 нм, соответствующее длине волны 1535 нм (переход между нижними штарковскими подуровнями состояний $^4\text{I}_{5/2}$ и $^4\text{I}_{13/2}$), составляет $0.63 \times 10^{-20} \text{ см}^2$, рис. 1(в). Значения сечений поглощения для остальных переходов в спектре не превышают $0.3 \times 10^{-20} \text{ см}^2$, что согласуется с симметричными представлениями. Большую часть интенсивности перехода $^4\text{I}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ составляет магнитная дипольная компонента, сила осциллятора которой для данной матрицы составляет $f^{\text{MD}} = 4.248 \times 10^{-7}$ (показатель преломления $n \sim 1.4$) [4].

3. Интенсивности переходов

Для количественной интерпретации $f \rightarrow f$ переходов, наблюдаемых в спектрах поглощения, была применена теория Джадда-Офельта [5,6]. Силы осцилляторов и силы линий наблюдаемых переходов определялись из спектров поглощения, принимая во внимание:

$$f_{\Sigma}^{\text{exp}}(JJ') = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 N_{Er}} \int \alpha(\nu) d\nu, \quad (1)$$

$$S_{ED}^{\text{exp}}(JJ') = \frac{3h(2J'+1)}{8\langle \nu \rangle} \frac{9n}{(n^2+2)^2} f_{ED}^{\text{exp}}(JJ'). \quad (2)$$

где m_e , e – масса электрона и элементарный заряд, c – скорость света, h – постоянная Планка, α – коэффициент поглощения, ν – волновое число и $N_{Er} = 5.38 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ – абсолютная концентрация ионов Er^{3+} (указана концентрация для образца с 10 ат.% Er^{3+}). Силу линии электрического дипольного перехода можно представить в виде зависимости от трех параметров интенсивности $\Omega_{2,4,6}$:

$$S_{ED}^{JO}(JJ') = \sum_{k=2,4,6} U^{(k)} \Omega_k, \quad (3)$$

где $U^{(k)}$ – квадрат редуцированного матричного элемента для конкретного перехода [7]. Путем минимизации среднеквадратичного отклонения между $S_{ED}^{JO}(JJ') + S_{MD}^{JO}(JJ')$ и $S_{\Sigma}^{\text{exp}}(JJ')$ получены оптимальные значения параметров интенсивности $\Omega_2 = 0.573$, $\Omega_4 = 0.075$ и $\Omega_6 = 0.026 \times 10^{-20} \text{ см}^2$. На основе выражения (3) и оптимальных значений $\Omega_{2,4,6}$ определены характеристики переходов в испускании, а именно вероятности излучательных переходов $A_{JJ'}$ (указаны электрическая дипольная (ED) и магнитная дипольная (MD) компонента), коэффициенты ветвления люминесценции $B_{JJ'}$, а также радиационные времена жизни τ_{rad} возбужденных состояний ионов Er^{3+} , табл. 1.

Таблица 1. Вероятности излучательных переходов для кристалла 10ат.% $\text{Er}^{3+}:\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$.

Переход	$\langle \lambda \rangle$, нм	$A_{JJ'}$, с ⁻¹	$B_{JJ'}$	A_{tot} , с ⁻¹	τ_{rad} , мс	
${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow$	${}^4\text{I}_{15/2}$	1538	$1.91^{\text{ED}} + 26.6^{\text{MD}}$	1	28.55	35.00
${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow$	${}^4\text{I}_{13/2}$	2700	$0.43^{\text{ED}} + 6.68^{\text{MD}}$	0.62	11.53	86.75
	${}^4\text{I}_{15/2}$	963	4.42	0.38		
${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow$	${}^4\text{I}_{11/2}$	2226	$0.16^{\text{ED}} + 1.65^{\text{MD}}$	0.099	9.67	103.4
	${}^4\text{I}_{13/2}$	1674	4.27	0.442		
	${}^4\text{I}_{15/2}$	795	4.44	0.460		
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow$	${}^4\text{I}_{9/2}$	3509	$0.30^{\text{ED}} + 0.79^{\text{MD}}$	0.045	44.23	22.61
	${}^4\text{I}_{11/2}$	1980	$1.71^{\text{ED}} + 4.47^{\text{MD}}$	0.140		
	${}^4\text{I}_{13/2}$	1156	2.19	0.050		
	${}^4\text{I}_{15/2}$	648	33.857	0.766		
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow$	${}^4\text{I}_{9/2}$	1639	1.56	0.052	30.29	33.0
	${}^4\text{I}_{11/2}$	1212	0.69	0.023		
	${}^4\text{I}_{13/2}$	844	8.28	0.273		
	${}^4\text{I}_{15/2}$	543	19.7	0.652		
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow$	${}^4\text{I}_{9/2}$	1493	$7.17^{\text{ED}} + 0.51^{\text{MD}}$	0.012	645.5	1.55
	${}^4\text{I}_{11/2}$	1116	$4.15^{\text{ED}} + 5.50^{\text{MD}}$	0.015		
	${}^4\text{I}_{13/2}$	789	$7.06^{\text{ED}} + 47.1^{\text{MD}}$	0.084		
	${}^4\text{I}_{15/2}$	519	571.8	0.886		

4. Люминесценция

Спектры люминесценции исследовались в стоксовой и антистоксовой области при возбуждении излучением InGaAs лазерного диода на длине волны ~ 960 нм. На рисунке 2 (а) приведены спектры ап-конверсионной люминесценции (АКЛ) в кристаллах 10 ат.% $\text{Er}^{3+}:\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$ и $\text{Cs}_2\text{NaErF}_6$. Полосы люминесценции ионов Er^{3+} с максимумами интенсивности на длинах волн 648 и 538 нм относятся к переходам ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ и ${}^4\text{H}_{11/2} + {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, соответственно. Механизм наблюдаемой ап-конверсии предполагает последовательное поглощение излучения на длине волны 980 нм ионами Er^{3+} из возбужденных состояний ${}^4\text{I}_{11/2}$, ${}^4\text{F}_{11/2}$ и ${}^4\text{F}_{7/2}$. Судя по хорошему совпадению спектра АКЛ для кристалла 10 ат.% $\text{Er}^{3+}:\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$ со спектром стехиометрического кристалла $\text{Cs}_2\text{NaErF}_6$, концентрационные эффекты несущественно влияют на механизм ап-конверсии. Поскольку ионы Er^{3+} оказываются в изолированных друг от друга полиэдрах, вероятность тушения люминесценции является сравнительно низкой. Благодаря относительно большим временам жизни возбужденных состояний, связанных с октаэдрической координации Er^{3+} , следует ожидать возбуждения АКЛ за счет последовательного возбуждения, исключая механизмы с участием кросс-релаксационных процессов и безызлучательный перенос энергии. По этой же причине цветовые координаты АКЛ (x , y), определенные по стандарту CIE 1931, практически не зависят от концентрации ионов Er^{3+} : АКЛ кристаллов с 1 ат.% Er^{3+} и 10 ат.% Er^{3+} характеризуется одинаковыми цветовыми координатами (0.340, 0.660) с доминантной длиной волны $\lambda_d = 555$ нм и чистотой цвета $p \sim 99\%$. Цветовые характеристики АКЛ кристалла $\text{Cs}_2\text{NaErF}_6$ близки к результатам, полученных для образцов с малой концентрацией ионов Er^{3+} : (0.343; 0.656), $\lambda_d = 556$ нм и $p \sim 99\%$.

Стоксовая люминесценция, представленная в виде интенсивной полосы в области длины волны ~ 1.5 мкм (${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), важна для рассмотрения возможности получения лазерной генерации на этом переходе. На рисунке 2 (б) приведены спектры поперечных сечений вынужденного испускания σ_{SE} , полученные методом соответствия из спектров поглощения, и по формуле Фюхтбауэра-Ландебурга [3] из спектров люминесценции.

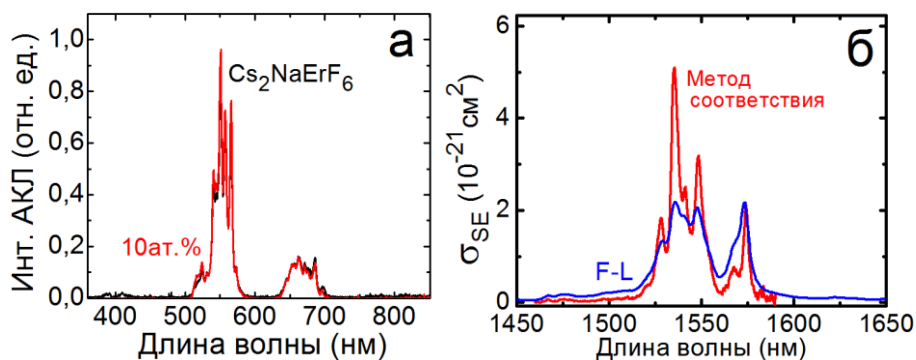


Рисунок 2. Спектры АКЛ кристаллов 10 ат.% $\text{Er}^{3+}:\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$ и $\text{Cs}_2\text{NaErF}_6$ (а); спектры поперечных сечений вынужденного испускания σ_{SE} для кристалла 10 ат.% $\text{Er}^{3+}:\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$ (б).

Различие между спектрами, полученными при помощи двух методов, в коротковолновой области связано с перепоглощением за счет перекрытия полос поглощения перехода ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ и люминесценции перехода ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Пиковое значение σ_{SE} в исследуемых образцах оказалось относительно небольшим ($\sigma_{\text{SE}} = 3.8 \times 10^{-21} \text{ см}^2$ на длине волны излучения 1532.2 нм). Последнее хорошо соотносится с симметричными представлениями относительно координации Er^{3+} в окружении с точечной симметрией O_h .

Заключение

Обладая высокосимметричной структурой, кристаллы Cs_2NaYF_6 как матрицы обеспечивают октаэдрическое окружение активных ионов Er^{3+} , что проявляется в существенном увеличении времен жизни возбужденных состояний. Относительно слабая по интенсивности ап-конверсионная люминесценция, даже при высоких концентрациях активатора, является проявлением изолированности координационного полиэдра Er^{3+} в этих кристаллах. Радиационное время жизни состояния $^4\text{I}_{13/2}$ составляет 35 мс, а состояний $^4\text{F}_{9/2}$ и $^4\text{I}_{9/2}$ – 86.8 и 103.4 мс, соответственно, что существенно превышает типичные значения для большинства твердотельных матриц, обладающих более низкой симметрией. Высокая эффективность возбуждения люминесценции ионов Er^{3+} в стоковой области в исследованных образцах делает их перспективными материалами для разработки на их основе лазерных сред.

Литература

1. Moras L.R. Crystal structure of dipotassium sodium fluoroaluminate (elpasolite) // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1974. – V. 36. – No. 12. – p. 3876-3878.
2. Tanner P.A. Spectra, energy levels and energy transfer in high symmetry lanthanide compounds // *Transition Metal and Rare Earth Compounds*, Springer – 2004. – p. 167-278.
3. Loiko, P.A., Khaidukov, N.M., Méndez-Ramos, J., Vilejshikova, E.V., Skoptsov, N.A., Yumashev, K.V. Stokes and anti-Stokes luminescence from cubic elpasolite Cs_2NaYF_6 crystals doped with Er^{3+} and Yb^{3+} ions // *J. of Lum.* – 2016. – V. 175. – p. 260-266.
4. Dodson C.M., Zia R. Magnetic dipole and electric quadrupole transitions in the trivalent lanthanide series: Calculated emission rates and oscillator strengths // *Physical Review B*. – 2012. – V. 86. – No. 12. – p. 125102.
5. Judd B.R. Optical absorption intensities of rare-earth ions // *Phys Review*. – 1962. – V. 127. – No. 3. – p. 750.
6. Ofelt G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions // *J. Chem. Phys.* – 1962. – V. 37. – No 3. – p. 511-520.
7. Kaminskii, A.A., et al. New laser properties and spectroscopy of orthorhombic crystals $\text{YAlO}_3: \text{Er}^{3+}$ // *Phys. status solidi (a)*. – 1995. – V. 151. – No. 1. – p. 231-255.

Spectral-luminescent properties of $\text{Er}:\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$ crystals

E.V. Vilejshikova^a, P.A. Loiko^a, N.M. Khaidukov^b, K.V. Yumashev^a

^a*Center for Optical Materials and Technologies, Belarusian National Technical University, 65/17 Nezavisimosti Ave, Minsk 220013, Belarus*

^b*N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, 31 Leninskii Prospekt, Moscow 119991, Russia*
e-mail: vilejshikova@gmail.com

The mechanisms of up-conversion luminescence as well as Stokes luminescence for crystals of cubic elpasolites $\text{Er}:\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$ and $\text{Cs}_2\text{NaErF}_6$ synthesized by hydrothermal technique have been investigated under the excitation at 980 nm. Absorption and stimulated-emission cross-sections spectra have been determined for the $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ transition. The maximum σ_{SE} value is $3.8 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ at 1535 nm ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$). The intensity parameters have been determined with the Judd–Ofelt analysis ($\Omega_2 = 0.573$, $\Omega_4 = 0.075$, and $\Omega_6 = 0.026 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) and used to calculate radiative lifetimes and luminescence branching ratios for the lowest six excited multiplets. The radiative lifetime of the $^4\text{I}_{13/2}$ state is 35 ms. The $\text{Er}:\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$ crystals are promising laser materials.

Keywords: elpasolite crystals, erbium ions, absorption, luminescence, Judd-Ofelt theory, up-conversion.

Влияние диэлектрических свойств среды на параметры люминесценции молекулярного синглетного кислорода

Жарникова Е.С., Пархоц М.В.

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

E-mail: e.jarnikova@ifanbel.bas-net.by

Детектирование люминесценции синглетного кислорода ограничено низкими значениями квантовых выходов этого вида свечения в конденсированных средах. Величина сигнала напрямую связана с константой скорости спонтанного излучательного перехода $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ в молекуле кислорода. Как будет показано, величина этой константы скорости обнаруживает сильную зависимость от диэлектрических свойств среды. В работе также определены люминесцентные характеристики молекулярного синглетного кислорода, такие как время жизни синглетного возбужденного состояния и квантовый выход люминесценции $^1\text{O}_2$ в различных средах. Кроме того, наряду с изучением люминесцентных свойств молекулярного синглетного кислорода, проведены исследования влияния полимера полиэтиленгликоля на фотофизические характеристики хлорина e_6 – активного компонента мази для фотодинамической терапии Фотолон®.

Ключевые слова: синглетный кислород, молекулярная поляризуемость, показатель преломления среды, излучательная константа скорости.

Введение

Основной интерес к молекуле кислорода состоит в том, что его активная форма ($\text{O}_2(a^1\Delta_g)$) является своеобразным индикатором для определения обычного кислорода ($X^3\Sigma_g^-$) в клетках ткани при лечении онкологических заболеваний методом фотодинамической терапии – перспективного вида лечения многих типов злокачественных новообразований, основанного на сочетании фототоксического эффекта сенсibilизатора с его накоплением преимущественно в опухолевой ткани [1]. Наличие собственной люминесценции синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$) позволяет проводить прямой спектроскопический контроль его появления и исчезновения. Однако, детектирование сигнала люминесценции $^1\text{O}_2$ ограничено низким значением квантового выхода этого вида свечения, величина которого в конденсированных средах составляет $10^{-7} \div 10^{-3}$ и напрямую связана с излучательной константой скорости (k_r) перехода $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ в молекуле кислорода [2]. Известно, что константы скорости спонтанных излучательных переходов в молекуле могут существенно меняться под действием диэлектрической проницаемости окружающей среды [3, 4].

Влияние диэлектрических свойств среды на излучательную константу скорости перехода $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ в молекуле кислорода является объектом длительных исследований как в теоретическом, так и в экспериментальном плане. Изучение параметров люминесценции синглетного кислорода является необходимым для понимания и практического применения механизмов большого числа природных и технологических фотопроцессов с его участием.

Таким образом, в работе исследуется изменение люминесцентных характеристик молекулярного синглетного кислорода (переход $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$), а именно, излучательной константы скорости, времени жизни синглетного возбужденного состояния (τ_Δ) и квантового выхода люминесценции $^1\text{O}_2$ (ϕ_L) в зависимости от типа окружения: различные однородные растворители, бинарные смеси, а также буферный раствор, содержащий водорастворимый полимер (полиэтиленгликоль, ПЭГ).

1. Методика эксперимента

1.1 Материалы

В качестве фотосенсибилизаторов синглетного кислорода использовали мезотетра(Н-метил-4-пиридил) порфин в виде тозилата (ТМРyP⁴⁺), мезопорфирин IX диметилловый эфир (МП), а также соль хлорина е₆ в лиофилизованной форме (хлорин е₆). В ацетонитриле, ацетоне, бинарной смеси ацетон-толуол, толуоле, 1,4-диоксане, бензоле, 2-пропанолe, циклогексане, бензонитриле и йодэтaне использовали МП. Выбор МП в качестве основного соединения-фотосенсибилизатора обусловлен тем, что для него известно и хорошо установлено значение квантового выхода фотосенсибилизированного образования синглетного кислорода в толуоле и ацетонитриле, величина которого составляет $\phi_{\Delta}=0.75\pm0.05$ [5]. Фотосенсибилизатор ТМРyP⁴⁺ ($\phi_{\Delta}=0.77\pm0.03$) использовали в водных растворах, дейтерированной воде, метаноле, ацетонитриле и этаноле [4]. Хлорин е₆ растворяли в дистиллированной воде и буферном растворе Tris-HCl при рН 8.5. Следует отметить, что данный фотосенсибилизатор находился как в свободном состоянии, так и в комплексе с полимером полиэтиленгликолем с молярной массой 1500 г/моль (ПЭГ1500) [6]. Следует отметить, что концентрация хлорина е₆ во всех экспериментах оставалась постоянной и составляла 25 мкМ (0.015 мг/мл). Все используемые в работе растворители были предварительно перегнаны и высушены. Исследования проводились при стандартных условиях и комнатной температуре.

1.2 Методы

Регистрация люминесценции молекулярного синглетного кислорода в области 1270 нм проводилась на лабораторном лазерном кинетическом флуорометре с рабочим диапазоном 950 ÷ 1400 нм [4, 5]. Оптическое возбуждение фотосенсибилизаторов осуществлялось на длине волны 531 нм, с максимальной энергией импульса фотовозбуждения равной 4 мкДж и частотой 1 кГц.

2. Результаты и обсуждение

Константа скорости спонтанного испускания дипольного перехода молекулы-излучателя, находящегося в сплошном однородном изотропном непоглощающем диэлектрике имеет вид:

$$\Gamma = k_r = f^2(n) \cdot n \cdot \frac{64\pi^4}{3h} \cdot \langle v^3 \rangle \cdot |\mu|^2, \quad (1)$$

здесь $f(n)$ – фактор локального поля, учитывающий тот факт, что в действительности изучаемая система, не является точечным диполем, помещенным в сплошной бесструктурный диэлектрик; μ и v – дипольный момент и частота перехода.

Фактор локального поля вводится для описания формы полости, занимаемой молекулой-излучателем, и в нашей работе предложено использовать две наиболее известные модели:

А. Модель Лоренца – представляет собой гипотетическую (виртуальную) сферическую полость со средой как внутри, так и снаружи:

$$k_r \equiv \Gamma = \left(\frac{n^2+2}{3} \right)^2 n \Gamma_0. \quad (2)$$

Б. Модель пустой сферической полости (реальная модель) для случая, когда растворитель удаляется из объема занимаемого излучателем, создается модель полости, в которой локализован только излучатель:

$$k_r \equiv \Gamma = \left(\frac{3n^2}{2n^2+1} \right)^2 n\Gamma_0. \quad (3)$$

Тип полости, из которой молекула-излучатель вытесняет все молекулы растворителя, зависит не только от формы молекулы-излучателя, но и от физической природы взаимодействия растворителя и растворенного вещества [3, 4]. Следовательно, при обработке экспериментальных данных необходимо проводить корректировку на ту или иную модель полости, занимаемой молекулой-излучателем.

На Рис. 1 показаны экспериментальные кинетики люминесценции синглетного кислорода в различных растворителях. На вставке находится график зависимости излучательной константы скорости от показателя преломления среды.

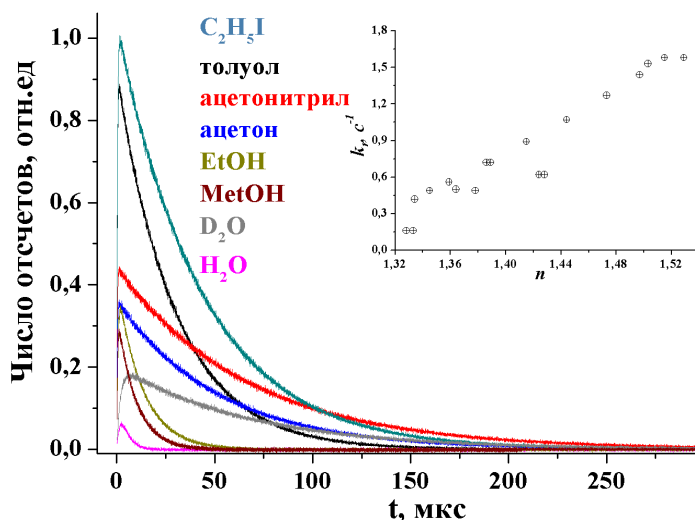


Рис. 1. Нормированные кинетики люминесценции синглетного кислорода фотосенсибилизированного МП и ТМРyP⁴⁺.

Таблица 1 содержит экспериментально полученные времена жизни синглетного кислорода (τ_Δ), абсолютные значения k_r в исследуемых растворителях и бинарной смеси ацетон-толуол, а также рассчитанные величины абсолютных квантовых выходов люминесценции синглетного кислорода для всех растворителей. В качестве эталона для определения абсолютного значения излучательной константы скорости перехода $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ использовали известное из литературы значение $k_r^{a \rightarrow X}$ в толуоле, величина которого $k_r^{a \rightarrow X} = 1.44 \text{ c}^{-1}$ [4].

В работах [3, 4] было установлено, что излучательная константа скорости k_r достаточно хорошо коррелирует с линейной зависимостью от показателя преломления среды n . Поскольку, фактор локального поля f , является функцией от показателя преломления среды, и с учетом линейной зависимости k_r от n , было получено, что константа скорости также линейно коррелирует с произведением $f^2(n)n$ для каждой из описанных выше моделей.

Поскольку k_r пропорциональна квадрату дипольного момента (μ^2) перехода $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ в среде (1), а он, в свою очередь, как мы предполагаем, зависит от величины поляризуемости среды (P), то следует ожидать, что и $k_r \sim P^2$. Необходимо отметить, что этот вывод носит в некоторой мере качественный характер, т.к. отсутствует строго теоретическое выражение, связывающее дипольный момент перехода $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ и поляризуемость среды [4]. Было установлено, что с учетом формы полости, занимаемой молекулой-излучателем, излучательная константа скорости также линейно зависит от квадрата поляризуемости среды.

Таблица 1. Абсолютные значения констант скоростей (k_r), квантовый выход люминесценции (γ_L) и время жизни (τ_Δ) $^1\text{O}_2$.

Растворитель	n	$k_r, \text{с}^{-1}$	$\gamma_L \cdot 10^{-5}$	$\tau_\Delta, \text{мкс}$
D ₂ O	1.328	0.16	1.09	68
H ₂ O	1.333	0.16	0.06	3.8
Метанол	1.334	0.42	0.39	9.5
Ацетонитрил	1.345	0.49	3.26	68
Ацетон	1.359	0.56	2.91	53
Этанол	1.364	0.50	0.64	13
2-пропанол	1.378	0.49	1.06	22.1
Толуол-ацетон (20/80)	1.386	0.72	3.27	46
n-гептан	1.389	0.72	2.15	30.3
Толуол-ацетон (40/60)	1.415	0.89	3.61	41
1,4-диоксан	1.424	0.62	1.74	26.7
Циклогексан	1.428	0.62	1.35	22.2
Толуол-ацетон (60/40)	1.444	1.07	3.78	36
Толуол-ацетон (80/20)	1.473	1.27	3.97	32
Толуол	1.497	1.44	4.26	30
Бензол	1.503	1.53	4.7	30.9
Йодэтан	1.515	1.58	6.96	44.6
Бензонитрил	1.529	1.58	3.35	21.5

Таким образом, можно сделать вывод, что наблюдаемые зависимости k_r от диэлектрических свойств среды, определяются как собственными свойствами излучающей молекулы, так и свойствами внешней среды, которые определяют фактор локального поля и плотность фотонных состояний.

Что касается исследований, в которых в качестве среды выступал водорастворимый полимер в буферном растворе при pH 8.5, то в работе [6] при изучении фотосенсибилизированного образования молекулярного синглетного кислорода хлорином e_6 в комплексе с полимером, было установлено, что по мере увеличения концентрации ПЭГ в растворителе происходит увеличение интегральной интенсивности сигнала люминесценции молекулярного синглетного кислорода.

Рост интегральной интенсивности сигнала люминесценции $^1\text{O}_2$ обусловлен, как изменением квантового выхода фотосенсибилизированного образования молекулярного синглетного кислорода γ_Δ , так и изменением излучательной константы скорости k_r перехода $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$. По результатам флуоресцентных измерений, проведенных в работе [6], было установлено, что при увеличении доли ПЭГ длительность флуоресценции хлорина e_6 в пределах погрешности измерений остается постоянной. В результате контрольных измерений было установлено, что в пределах погрешности квантовый выход образования триплетных молекул также не изменяется при добавления полимера. Поскольку величина квантового выхода образования молекул в триплетное состояние линейно связана с квантовым выходом фотосенсибилизированного образования молекулярного синглетного кислорода γ_Δ , и, как правило, $\gamma_\Delta \leq \gamma_T$, то наличие в растворе полимера существенно не влияет на квантовый выход фотосенсибилизированной генерации молекулярного синглетного кислорода. Таким образом, рост интегральной интенсивности сигнала люминесценции $^1\text{O}_2$ обусловлен в основном увеличением именно излучательной константы скорости k_r перехода $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ [2]. Следовательно, увеличение концентрации полимера в

растворе, а, именно, изменение ближайшего окружения молекулы кислорода, приводит к увеличению излучательной константы скорости k_r перехода $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$.

Заключения

Определены люминесцентные характеристики молекулярного синглетного кислорода в различных средах. Наблюдение за изменением $O_2(a^1\Delta_g)$ в сложных системах является важной задачей, поскольку позволит в дальнейшем проводить исследования поведения молекулярного синглетного кислорода в естественных условиях. Следовательно, необходимым является подход в исследовании отдельных, простых модельных систем, с целью дальнейшего объединения полученных новых данных и подходов в одну общую методику для описания более сложных гетерогенных систем, в том числе функционирующих *in vivo*.

Благодарности

Авторы выражают глубокую благодарность профессору Б.М. Джагарову за конструктивное и полезное обсуждение работы.

Литература

1. Фотодинамическая терапия у больных раком слизистой оболочки полости рта, ротоглотки и нижней губы / Е.Г. Вакуловская [и др.] // Сибирский онкологический журнал. – 2005. – № 2, вып. 14. – С. 13 – 18.
2. Schweitzer, Claude Physical mechanisms of generation and deactivation of singlet oxygen / Claude Schweitzer and Reinhard Schmidt // Chem. Rev. – 2003. – Vol. 103. – P. 1685 – 1757.
3. Влияние диэлектрических свойств среды на спонтанное излучение молекулярного синглетного кислорода / Б.М. Джагаров, Е.С. Жарникова, А.С. Сташевский, В.А. Галиевский, М.В. Пархоц // Журн. Прикл. Спектр. – 2012. – Т. 79, № 6. – С. 869 – 874.
4. Dependence of the spontaneous emission of singlet oxygen on the refractive index and molecular polarizability of the surrounding dielectric media / B.M. Dzhangarov, E.S. Jarnikova, M.V. Parkhats, A.S. Stasheuski // Оптика и Спектроскопия. – 2014. – Т. 116, № 6. – С. 1003 – 1008.
5. Сташевский, А.С. Высокочувствительные лазерные флуорометры для ближнего инфракрасного и видимого диапазонов / А.С. Сташевский, В.А. Галиевский, Б.М. Джагаров // Приборы и методы измерений. – 2011. – № 1, вып. 2. – С. 25 – 31.
6. Динамика фотосенсибилизированного образования синглетного кислорода и фотофизические характеристики хлорина e_6 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 // Журн. Прикл. Спектр. – 2011. – Т. 78, № 1. – С. 299 – 306.

Influence of dielectric properties of the medium on the luminescence parameters of molecular singlet oxygen

E.S.Jarnikova, M.V. Parkhats

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

Luminescence detection of singlet oxygen is limited to low values of quantum yields of this type of radiation in condensed matter. The signal strength is directly related to the rate constant of the spontaneous radiative transition $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ in the oxygen molecule. As will be shown, the magnitude of the rate constant shows a strong dependence of the dielectric properties of the medium. The paper also carried out the study of the molecular characteristics of the fluorescent singlet oxygen, such as the lifetime of the singlet excited state and luminescence quantum yield of $^1\text{O}_2$ in various environments. In addition, along with the study of the fluorescent properties of molecular singlet oxygen, studied the effect of the polymer polyethyleneglycol, on the photophysical characteristics of chlorin e_6 - the active component of ointment for photodynamic therapy Fotolon®.

Ключевые слова: singlet oxygen, molecular polarizability, refractive index, radiative rate constant.

Процессы агрегации поверхностных радиационных дефектов различных типов в кристалле фторида лития при пострadiaционном отжиге

А.Н. Новиков

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

В данной работе изложены результаты исследования радиационных центров окраски, формирующихся в приповерхностном слое кристаллов LiF. Измерялись спектры поглощения, фотолюминесценции и спектры возбуждения фотолюминесценции данных дефектов. Исследованы реакции агрегации и трансформации, протекающие в приповерхностном слое кристаллов LiF в пострadiaционный период.

Ключевые слова: фторид лития, центры окраски, γ -излучение, поверхность, агрегация.

Введение

Кристаллы фторида лития (LiF) с радиационными центрами окраски (ЦО) широко используются. LiF обладает высокой прозрачностью от ультрафиолетовой до инфракрасной области спектра (0,15...6 мкм), поэтому он активно используется в ультрафиолетовой и инфракрасной оптике [1]. Кристалл LiF активно используется в качестве дозиметров [2] и детекторов рентгеновского, гамма-, нейтронного и бета-излучения [3], применяется также в качестве активной среды с широкополосным усилением в твердотельных лазерах видимого и ближнего инфракрасного диапазонов спектра [4]. Перспективным направлением является возможность использования кристалла LiF с ЦО для оптической записи информации [5].

В настоящее время достаточно активно развиваются технологии изготовления тонкопленочных, наноразмерных, керамических и поликристаллических оптических элементов на основе различных материалов, в том числе щелочно-галогенидных кристаллов (ЩГК) [6, 7]. Эти структуры отличаются от монокристаллических тем, что отношение поверхности к объему в них увеличено. В связи с этим важно учитывать особенности образования радиационных дефектов в приповерхностных слоях. В работах [8, 9] сообщено об образовании в кристаллах фторида лития поверхностных радиационных центров окраски (ПЦО), обладающих характеристиками, которые не наблюдаются у дефектов в объеме кристалла. В докладе изложены полученные для этих ПЦО данные по спектрам поглощения, фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения ФЛ на различных стадиях отжига, приводятся процессы агрегации, протекающие в приповерхностных слоях кристаллов фторида лития.

1. Образцы и методика исследований.

Исследовались образцы из фторида лития в виде монокристаллов, кристаллитов и таблеток, спрессованных из них. В смеси кристаллитов присутствуют частицы микронных и субмикронных размеров. Будем называть их в дальнейшем нанокристаллами (НК). НК получались путем механической фрагментации монокристалла LiF. Образцы выбирались в таком виде, поскольку для них характерны развитая поверхность и повышенное соотношение поверхности к объему.

Радиационные дефекты в образцах создавались γ -квантами от источника ^{60}Co . Облучение проводилось при температуре $T_{\text{обл}}$, которая меньше температуры подвижности вакансий (T_v). Определять дозы облучения не представлялось возможным, так как кристаллы располагались перед источником радиации в

металлическом сосуде, заполненном жидким азотом, т.е. облучение проводилось в нестандартных условиях. После завершения облучения образцы одной и той же партии последовательно извлекались из жидкого азота. Проводился отжиг образцов при различных стабилизированных температурах отжига $T_{отж}$, больших T_v . Отжиг кристаллов приводит к образованию агрегатных ЦО.

Спектры поглощения, ФЛ и спектры возбуждения фотolumинесценции (СВЛ) регистрировались до начала, в процессе и после окончания пострadiационного отжига образцов. В процессе отжига осуществлялись измерения зависимостей интенсивности фотolumинесценции для различных типов ЦО на длинах волн, соответствующих максимумам полос люминесценции при возбуждении в полосу поглощения данных ЦО.

Измеренные спектры поглощения, ФЛ и СВЛ таблеток фторида лития, облученных γ -радиацией, содержат информацию об объемных и поверхностных ЦО. Полученные результаты составляют основу для анализа поверхностных центров окраски (ПЦО) и их свойств.

2. Результаты эксперимента и обсуждение.

В процессе пострadiационного отжига при температурах, превышающих температуру T_v , вакансии диффундируют по кристаллу и вступают в реакции агрегации с центрами F_{S1} , F_{S1}^- , F_{S2} , F_{S2}^- , образованными в НК во время γ -облучения при LNT, а также с ПЦО F_{S2} , которые создаются в процессе пострadiационного отжига в результате реакции (2) [9]. Указанные реакции можно записать в следующем виде:



Кинетики изменения концентрации центров F_2^+ и F_{S2}^+ (рисунок 1) при пострadiационном отжиге сильно отличаются [10]. Концентрация F_2^+ центров в начальный период времени быстро растет, в последующем – медленно уменьшается (рисунок 1, зависимость 1). Это происходит потому, что при используемых в экспериментах температурах пострadiационного отжига центры F_2^+ перемещаются по кристаллу и вступают в реакции агрегации. Концентрация же центров F_{S2}^+ монотонно возрастает при пострadiационном отжиге (рисунок 1, зависимость 2). Центры F_{S2}^+ создаются за счет вакансий и центров F_{S1} в результате протекания реакции (1). Энергия активации диффузии вакансий в приповерхностных слоях LiF составляет $1,00 \pm 0,02$ эВ [11]. Это значение превышает значение энергии активации диффузии вакансий в объеме кристалла ($E_{av} = 0,60 \pm 0,02$ эВ, [12]). Следовательно, процессы агрегации с участием вакансий протекают в приповерхностном слое медленнее, нежели в объеме кристалла [10].

Измеренные изменения интенсивностей ФЛ дефектов F_{S3}^+ и F_{S2} в процессе отжига отображены на рисунке 2. Концентрация дефектов типа F_{S2} падает, а концентрация дефектов типа F_{S3}^+ возрастает. Обе зависимости содержат 2 стадии: быструю и медленную. Первые стадии роста (для F_{S3}^+) и падения (для F_{S2}) описываются экспоненциальными функциями с характерными временными константами $(428 \pm 7) \cdot 10$ с и $(437 \pm 8) \cdot 10$ с (при $T_{отж} = 285$ К). Значения обеих постоянных совпадают в пределах погрешности.

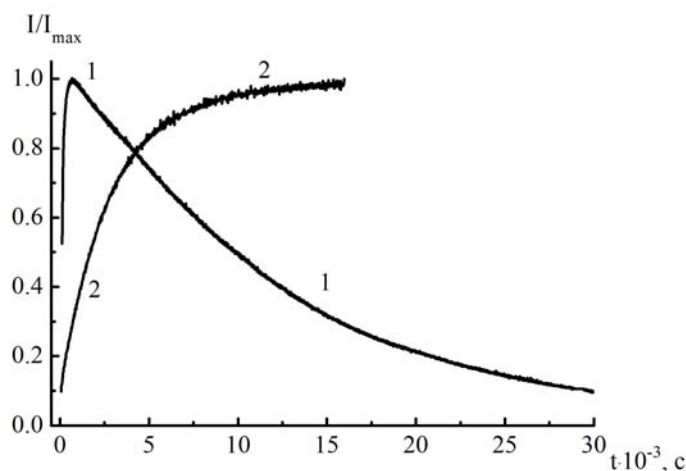


Рис. 1. Нормированные к максимуму временные зависимости интенсивностей ФЛ центров F_2^+ (1) и F_{S2}^+ (2) при пострadiaционном отжиге с температурами $T_{отж} = 305$ К (1) и $T_{отж} = 308,5$ К (2), соответственно

Проведенные эксперименты по изучению изменения интенсивности ФЛ (концентрации) F_{S3}^+ центров в зависимости от времени пострadiaционного отжига показали наличие короткой (первой) и длительной (второй) стадий роста (рисунок 2, зависимость 1). На первой стадии протекает реакция (3) с использованием F_{S2} дефектов, сформированных во время γ -облучения. На второй стадии происходит процесс, состоящий из реакций (2) и (3). Наличие реакции (2) указывает на то, что в НК во время облучения формируются отрицательно заряженные одновакантные дефекты F_{S1}^- .

В НК на момент окончания отжига не наблюдается значительной концентрации F_{S2} центров. Этот факт свидетельствует также о том, что концентрация центров F_{S1}^- , образованных в приповерхностном слое при γ -облучении, невелика. Следовательно, все центры F_{S2} при пострadiaционном отжиге расходятся на создание центров F_{S3}^+ .

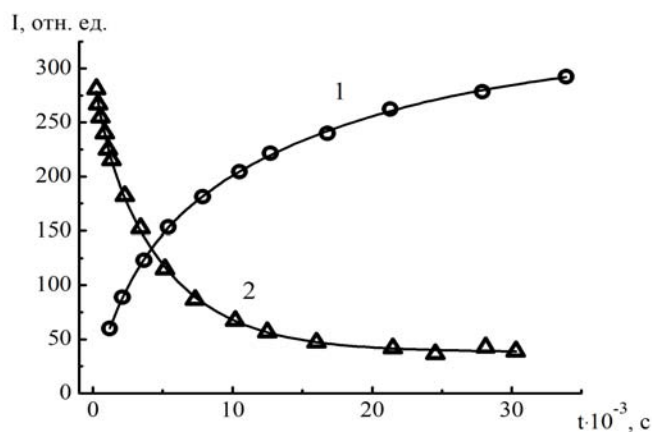


Рис. 2. Кинетика интенсивностей ФЛ (концентраций) поверхностных радиационных центров F_{S3}^+ (1) и F_{S2} (2) при пострadiaционном отжиге с температурой $T_{отж}=285$ К (точки – экспериментальные данные, линии – аппроксимация)

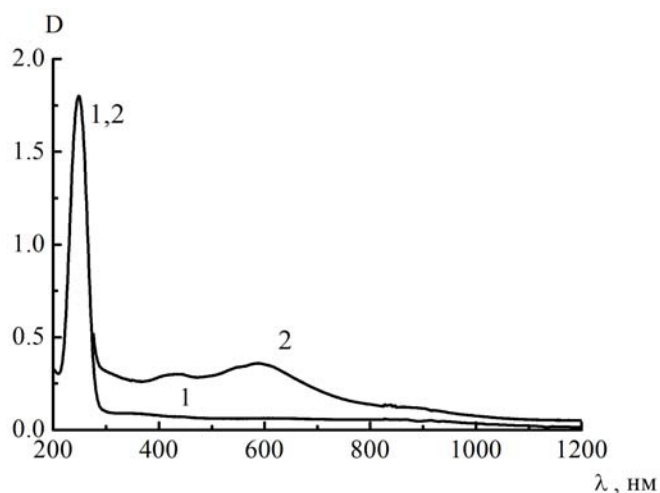


Рис. 3. Спектры поглощения кристаллической пластинки (1) и прозрачной таблетки из НК (2) LiF, облученных одинаковой дозой γ -радиации при LNT. Спектры зарегистрированы после завершения всех процессов агрегации в результате пострadiaционного отжига при $T_{\text{отж}} = 295 \text{ K}$

Центры окраски F_{S2}^- не образуются в пострadiaционный период, поскольку на этой стадии в НК отсутствуют подвижные электроны. Поэтому следует ожидать, что концентрация таких центров в процессе отжига будет уменьшаться в результате протекания реакции (4). Проведенные измерения показали, что после завершения отжига в спектре поглощения таблетки из НК (рисунок 3, спектр 2) не наблюдается длинноволновой полосы поглощения с $\lambda_{\text{max}} \approx 900 \text{ nm}$, присущей F_{S2}^- . Однако, при возбуждении излучением $\lambda = 900 \text{ nm}$ в спектре ФЛ регистрируется малоинтенсивная полоса F_{S2}^- ПЦО. Таким образом, во время отжига образцов концентрация F_{S2}^- центров сильно уменьшается в результате их преобразования в ПЦО F_{S3} .

Заключение

Итак, после отжига в НК остаются в значительных концентрациях следующие агрегатные ПЦО: F_{S3} , F_{S3}^+ и F_{S2}^+ . Поглощение этих центров приводит к существенной оптической плотности керамики из НК в области длин волн 310–650 нм (рисунок 3, спектр 2) и коррелирует с их спектрами ВЛ. Концентрация дефектов типа F_{S2} , F_{S2}^- по окончанию процессов агрегации незначительна. После отжига оптическая плотность в области длин волн 310–650 нм для кристаллической пластинки в 4–8 раз меньше, чем для керамики, имеющей одинаковую толщину и дозу облучения, а в спектре пластинки не наблюдается никаких полос в указанном диапазоне (рисунок 3, спектр 1).

Литература

1. Baldacchini, G. Colored LiF: an optical material for all seasons / G. Baldacchini // J. of Luminescence. – 2002. – Vol. 100, № 1/4. – P. 333–343.
2. Bartlett, D. T. 100 years of solid state dosimetry and radiation protection dosimetry / D. T. Bartlett // Radiation Measurements. – 2008. – Vol. 43, № 2/6. – P. 133–138.
3. Hard x-ray contact microscopy with spatial resolution using a LiF film detector and a tabletop microsource / S. Almaviva [et al.] // Appl. Physics Letters. – 2006. – Vol. 89, № 5. – 54102.
4. Basiev, T. T. Color center lasers / T. T. Basiev, P. G. Zverev, S. B. Mirov // Handbook of laser physics technology and application : in 3 vol. / ed.: C. E. Webb, J. D. C. Jones. – Bristol, 2003. – Vol. 2. – P. 499–522.

5. Коршунов, С. А. Исследование оптической записи информации на кристалле LiF с центрами окраски / С. А. Коршунов, Е. Ф. Мартынович, А. Л. Ракевич // XII международная школа-конференция по люминесценции и лазерной физике, Хужир, 26–31 июля 2010 г. : тез. лекций и докл. / Науч. совет по оптике и лазерной физике Рос. акад. наук [и др.]. – Иркутск, 2010. – С 125–127.
6. Оптическая фторидная нанокерамика / П. П. Федоров [и др.] // Рос. нанотехнологии. – 2007. – Т. 2, № 5/6. – С. 95–105.
7. Оптическая керамика LiF / Т. Т. Басиев [и др.] // Докл. Акад. наук. – 2007. – Т. 417, № 5. – С. 635–638.
8. Люминесцентные свойства поверхностных радиационных дефектов во фториде лития / А. П. Войтович, В. С. Калинов, Е. Ф. Мартынович, А. Н. Новиков, Л. П. Рунец, А. П. Ступак // Журн. приклад. спектроскопии. – 2013. – Т. 80, № 5. – С. 743–748.
9. Near-surface layer radiation color centers in lithium fluoride nanocrystals: luminescence, composition / A. P. Voitovich, V. S. Kalinov, A. P. Stupak, A. N. Novikov, L. P. Runets // J. of Luminescence. – 2015. – Vol. 157. – P. 28–34.
10. The aggregation and characteristics of radiation-induced defects in lithium fluoride nanocrystals / A. P. Voitovich [et al.] // Radiation Effects a. Defects in Solids: Incorporating Plasma Science a. Plasma Technology. – 2013. – Vol. 168, № 2. – P. 130–136.
11. Диффузия и агрегация приповерхностных радиационных дефектов в нанокристаллах фторида лития / А. П. Войтович [и др.] // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57, № 9. – С. 1709–1714.
12. Процессы формирования агрегатных центров окраски в кристаллах фторида лития после радиационного облучения / А. П. Войтович, М. В. Войтикова, В. С. Калинов, Е. Ф. Мартынович, А. Н. Новиков, Л. П. Рунец, А. П. Ступак, Р. М. Монтереали, Дж. Балдакини // Журн. приклад. спектроскопии. – 2010. – Т. 77, № 6. – С. 922–933.

The processes of aggregation of surface radiation defects of different types in lithium fluoride crystals in the post-radiation period

A.N. Novikov

*Institute of Physics NASB, 220072 Minsk, Belarus
E-mail: a.novikov@ifanbel.bas-net.by*

The results of investigation of radiation defects produced in the surface layers of lithium fluoride are described in this work. The absorption and luminescent properties of the surface radiation defects were measured. The processes of aggregation and transformation of color centers on the surface layer of lithium fluoride crystals were investigated.

Keywords: lithium fluoride, color centers, γ -radiation, surface, aggregation.

Лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия старинных монет

К.Ф. Ермалицкая

Белорусский государственный университет, 220030 Минск, Беларусь

E-mail: ermalitskaia@gmail.com

Исследованы возможности применения двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии для малодеструктивного анализа старинных монет. Разработана методика определения подлинности серебряно-медных монет методом лазерного микроанализа. Двухимпульсная лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия полугрошей Владислава II, отличающихся от аналогичных монет меньшей массой и значительной хрупкостью, показала, что причиной данных отличий является наличие микрополостей в объеме монет, что подтверждено данными рентгеноспектрального и дифракционного анализов.

Ключевые слова: лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия, старинные монеты, сдвоенные лазерные импульсы, лазерная абляция, серебряно-медные сплавы.

Введение

При исследовании старинных монет, помимо выполнения стандартных требований к анализу, таких как минимальная деструкция поверхности образца, отсутствие предварительной химической и механической подготовки поверхности, точная локализация деструкции, необходимо соблюдать еще ряд условий. Так, иногда желательно проводить определение концентрации элементов по глубине, например, при оценке подлинности монет. Кроме того, необходимо учитывать, что в большинстве случаев исследователи имеют дело с образцами, долгое время находившихся в кладях, т.е. под воздействием агрессивных сред, приводящих к коррозии металлов. В связи с этим, на поверхности монет зачастую присутствует патина, а в самой структуре образцов происходят изменения, выражающиеся в повышении хрупкости.

Лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия широко используется при исследовании предметов искусства и артефактов, однако в большинстве случаев проводится анализ массивных образцов, в которых изменение концентрации элементов в объеме несущественно. При определении содержания элементов в монетах чаще всего используется недеструктивная рентгеновская флуоресценция, однако такой подход не позволяет изучить динамику изменения концентрации компонентов по глубине. Целью данной работы было создание методики послойного лазерного микроанализа, позволяющего оценить подлинность старинных серебряно-медных монет, а также двухимпульсная лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия монет, отличающихся повышенной хрупкостью и существенно меньшей массой, по сравнению с ожидаемой.

1. Эксперимент

Исследования проводились на лазерном спектрометре LSS-1, производства совместного белорусско-японского предприятия «LOTIS-TII» (Минск). В качестве источника испарения вещества образца и возбуждения спектров атомов использовался двухимпульсный Nd:YAG-лазер с активной модуляцией добротности. Основные параметры лазерного излучения: длина волны – 1064 нм; частота следования импульсов – 10 Гц; длительность на полувысоте – 15 нс; энергия $10 \div 75$ мДж. Для возбуждения спектров могут использоваться как одиночные импульсы, так и сдвоенные импульсы, временной интервал Δt между которыми может быть от 0 до 100 мкс (шаг 1 мкс). При фиксированных значениях энергии накачки и межимпульсного интервала энергия

обоих импульсов одинакова. Нулевой межимпульсный интервал соответствует одновременному воздействию на поверхность двух лазерных импульсов, что можно рассматривать как одиночный лазерный импульс, мощность которого равна суммарной мощности сдвоенных импульсов. Все эксперименты проводились в атмосфере воздуха при нормальном давлении без предварительной химической и механической подготовки поверхности образца к анализу. Деструкция поверхности образца после воздействия лазерного излучения определялась с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4.

Эксперимент показал, что переход от одиночных импульсов к сдвоенным при неизменной суммарной энергии и мощности излучения приводит к многократному (от 2 до 10 раз в зависимости от интервала Δt) увеличению аналитического сигнала, а, следовательно, и чувствительности анализа. Деструкция поверхности при этом возрастает всего лишь в 1,5-1,8 раза. Таким образом, можно сделать вывод, что увеличение интенсивности спектральных линий элементов связано преимущественно не с увеличением количества испаренного вещества, а с дополнительным возбуждением первичной плазмы излучением второго импульса. Увеличение энергии лазерных импульсов приводит к росту аналитического сигнала, однако при этом, как показывают измерения с помощью МИИ-4, растет и деструкция поверхности (увеличивается не только глубина кратера, но и его диаметр). При увеличении энергии в кратере возрастает и количество расплавленного металла, который вытесняется давлением паров на поверхность, застывает и образует бруствер.

Таким образом, при исследовании старинных серебряных монет энергию сдвоенных лазерных импульсов необходимо подобрать так, чтобы с одной стороны интенсивность спектральных линий всех элементов (как серебра, так и всевозможных примесей) в несколько раз превышала уровень фона, а с другой стороны деструкция поверхности должна быть минимальной. Экспериментально были определены оптимальные параметры излучения сдвоенных лазерных импульсов: энергия импульсов – 25 мДж, длительность лазерных импульсов – 15 нс, частота следования импульсов – 10 Гц, временной интервал между сдвоенными лазерными импульсами – 10 мкс, число импульсов в точку поверхности – 15. При этом диаметр кратера на поверхности исследуемой монеты составлял 40 мкм, глубина – 45 мкм.

2. Результаты и обсуждение

При создании методики определения подлинности монет с помощью двухимпульсного лазерного микроанализа объектами исследования являлись старинные монеты из клада второй половины XVII века из деревни Гричино Дзержинского района Минской области, найденного в 1978 году местной жительницей. В 1990 г. 207 монет (что составляет лишь небольшую часть депозита) поступили в Нумизматический кабинет исторического факультета Белорусского государственного университета. Изучение клада позволило определить, что он был сокрыт не ранее 1665 г. Основная часть депозита представлена биллоновыми эмиссиями Шведской Прибалтики (Густав II Адольф, Кристина Августа, Карл X Густав, Карл XI). Незначительную, менее 5 %, часть составили монеты Речи Посполитой и Пруссии. Шведские владения в Прибалтике представлены продукцией монетных дворов Риги: как городского (с 1621 года чеканил монету с гербом города – два скрещенных ключа под крестом), так и открытого в 1644 году государственного (помещал на своих монетах герб Ливонии «Шагающий грифон»). Среди солидов (а это единственный номинал, присутствующий в кладах) очень много монет, подлинность которых вызывает сомнения. Есть экземпляры, несомненно, фальшивые. Их отличают грубые ошибки в

дате чеканки и неряшливое общее оформление. Присутствуют монеты без явных ошибок, но изготовленные не из биллона, а из меди, и несущие следы поверхностного серебрения. Таким образом, визуальное определение монет как «подлинных» или «фальшивых» является крайне сложным и, в значительной мере, субъективным. Для анализа были отобраны 39 монет, атрибутированных как солиды Кристины Августы Ваза (1632–1654), отчеканенные городским монетным двором. Первую серию составили 16 монет, визуально атрибутированные как фальшивые (порядковые №№ 29, 32, 44-46, 48, 49, 51, 55, 58, 60-62, 81, 83, 100). Для второго анализа были взяты 2 группы монет: 14 солидов, атрибутированных как подлинные (№№ 28, 30, 31, 33-43) и 12 солидов, отнесённых к фальшивым (№№ 71-80, 82, 84).

Качественный элементный анализ методом двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии подтвердил выводы визуального анализа – в спектрах подлинных монет значительно выше содержание серебра по сравнению с фальшивыми – рис. 1. Однако основное отличие фальшивых монет – это серебряное покрытие, концентрация Ag в котором быстро снижается с глубиной в отличие от подлинных монет (рис. 2).

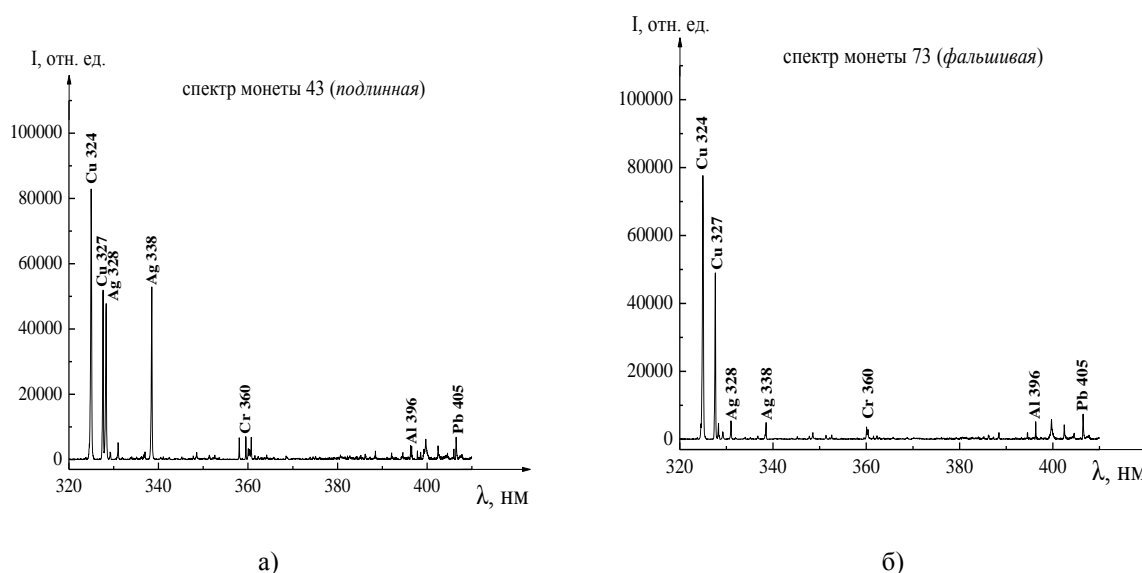


Рис. 1. Фрагменты спектров подлинной (а) и фальшивой (б) монеты из клада второй половины XVII века из деревни Гричино Дзержинского района Минской области

В ходе проведения количественного анализа монет методом лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии было определено, что монеты №№ 29, 32, 44, 46, 48, 49, 51, 55, 58, 60, 62, 81, 83, 100 состоят из сплава меди Cu (на глубине 30 мкм содержание меди достигает 97-99 %), серебра Ag (концентрация падает с глубиной от 10-15 до 1 %), алюминия Al (0,02-0,1 %) и свинца Pb (0,05-0,35 %). В монетах 45 и 61 наряду с медью Cu, серебром Ag, алюминием Al, свинцом Pb, также присутствует хром Cr. Монета 45 относится к другой партии (группе) монет, так как высокая концентрация хрома Cr (~1 %) не может объясняться случайными примесями, как в случае с монетой 61. В монетах 28-43 (подлинных) содержание компонентов практически не изменяется с глубиной, небольшие вариации концентрации, вероятнее всего, связаны с несовершенством технологии плавки исходного материала.

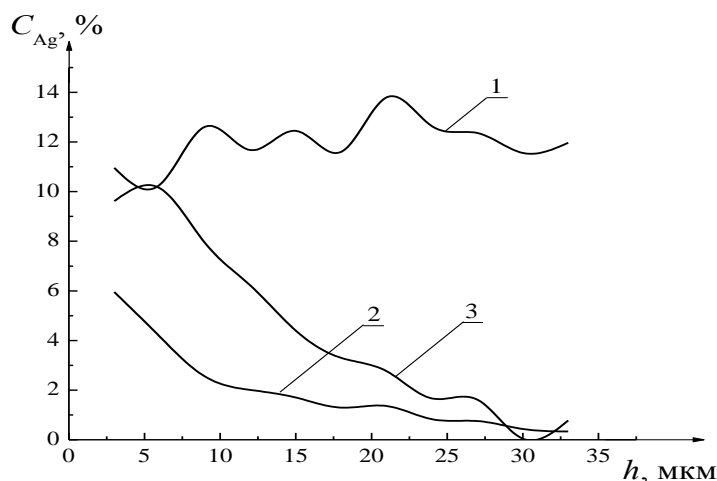


Рис. 4. Зависимость концентрации серебра в подлинной (33) и фальшивых (44, 62) монетах от глубины

В монетах 71-84 концентрация серебра и алюминия убывает с глубиной, а содержание меди возрастает. Это указывает на то, что, по-видимому, на медные монеты было нанесено серебряное покрытие с примесью алюминия. Различное начальное содержание серебра связано с различной степенью изношенности монет. Хром не был обнаружен ни в одной из исследуемых монет. Концентрация алюминия во всех монетах не превышает 0,001 %. Различие концентраций меди Cu и серебра Ag в исследованных монетах связано с различной степенью повреждения (истертости) серебряного покрытия. Даже, если внешне монеты выглядят одинаково, на поверхности некоторых из них может находиться различный по толщине слой серебра Ag, скрытый темной патиной. Различие в концентрации свинца Pb вероятнее всего связано с несовершенством технологии плавки металлов. Свинец Pb плохо растворяется в медной основе, поэтому в современном производстве используются специальные технологии для перемешивания расплава и равномерного распределения примесей по объему при кристаллизации. В исследуемых монетах содержание свинца может отличаться даже в различных местах одной и той же монеты.

Во второй части работы исследовались монеты Гниваньского клад (г. Гнивань, Винницкая область, Украина, 20-30 гг. XV века), первичный осмотр которых показал, что вес некоторых образцов (львовских и краковских монет Ягайло, частично пражских грошей) существенно ниже ожидаемого. При этом для «легких» монет характерен глухой, «картонный» звук при ударе о твердую поверхность, в отличие от их «полновесных» аналогов, для которых отчетливо слышен «металлический» звон. При этом легкие монеты отличаются повышенной хрупкостью, края сломов имеют белый цвет, что свидетельствует о потере серебром пластичности. Визуальный осмотр показал, что коррозии, потере массы и повышению хрупкости были более подвержены образцы, имеющие трещины в результате сильного удара штемпеля. Химический анализ «легких» образцов методом потенциометрического титрования показал завышенные концентрации серебра, по сравнению со стандартным содержанием Ag для исследуемых монет. На основании полученных результатов было высказано предположение, что в результате агрессивного воздействия внешней среды произошло вымывание меди и двуокиси меди природными кислотами в процессе длительного нахождения клада в земле. Однако, при описанном процессе концентрация меди

должна увеличиваться с глубиной, т.к. коррозия начинается с поверхности монеты. Потенциометрическое титрование, при котором происходит полное растворение образца в азотной кислоте, с последующим ее выпариванием и образованием нитрида серебра, не позволяет судить об изменении с глубиной слоя ни структуры ни элементного состава. Объектом исследования являлись полугроши Владислава II из Гниваньского клада, выпущенные в период с 1394 по 1406 год (рис. 3а). Анализируемые образцы отличаются глухим звуком при ударе о твердую поверхность и меньшим весом по сравнению со стандартными полугрошами.

Параметры лазерного излучения при микроанализе исследуемых монет были аналогичными: в спектрах полугрошей Владислава II были обнаружены только спектральные линии серебра и меди. Из градуировочных графиков было определено содержание компонентов в монетах, построена зависимость концентрации C серебра и меди от глубины слоя h (рис. 3б).

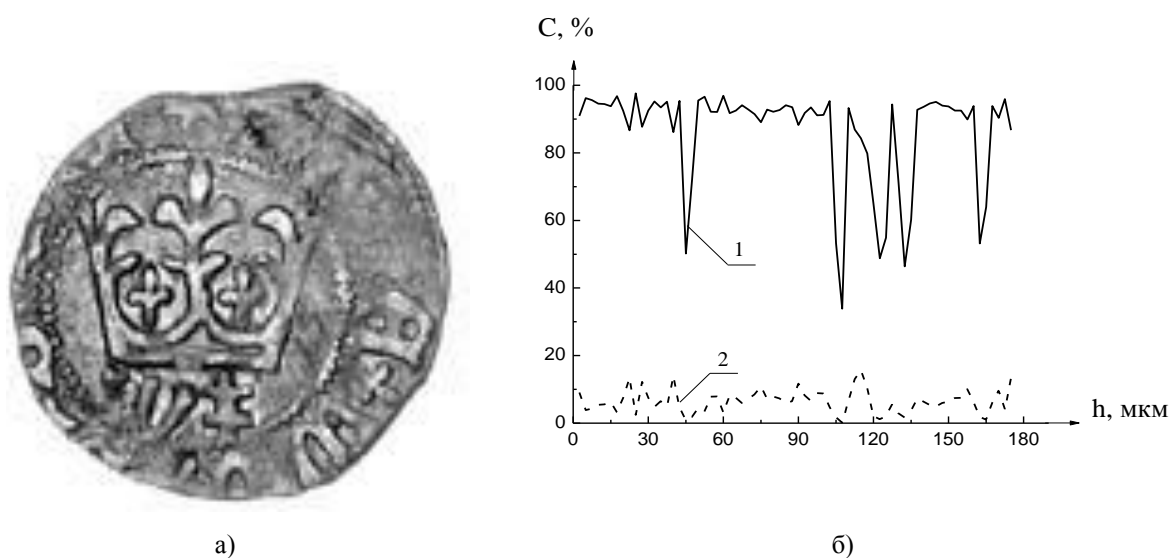


Рис. 3. Фотография реверса полугроша Владислава II (а) и зависимость концентрации серебра (1) и меди (2) от глубины слоя h

Двухимпульсный лазерный микроанализ позволил определить, что в более легких и хрупких образцах присутствуют поры, размером 0,5 – 2 мкм. При воздействии лазерных импульсов данные точки в объеме исследуемых образцов наблюдается значительное падение интенсивности спектральных линий серебра, и абсолютно синхронное с ним падение интенсивности спектральных линий меди. В более массивных монетах падение аналитического сигнала при сканировании монеты по глубине не превышает 5-10 %, причем снижение концентрации Ag в определенной точке обязательно совпадает с повышением содержания Cu в ней.

Заключение

Двухимпульсная лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия является предпочтительным методом малодеструктивного анализа старинных монет, т.к. позволяет оценить подлинность монет, а также сделать выводы о качестве подделки – наличие высокопробного серебряного покрытия, его толщине, содержании компонентов в медно-серебряной основе. Лазерный микроанализ помимо определения концентрации элементов в старинных монетах дает возможность выявить наличие микрополостей в объеме образца, и оценить их объем.

Laser Induced Breakdown Spectroscopy of ancient coins

K.F. Ermalitskaia

Belarusian State University, 220030, Minsk, Belarus

E-mail: ermalitskaia@gmail.com

The possibility of double pulse laser induced breakdown spectroscopy for analysis with low destruction of ancient coins is investigated. A method for authenticity detection of silver-copper coins using laser microanalysis is developed. Double pulses laser induced breakdown spectroscopy of half-grosz of Vladislav II showed that mass decrease and fragility growth of some coins caused by microcavities presence. This conclusion is confirmed by data received from X-ray spectral and diffraction analysis of these coins.

Keywords: laser induced breakdown spectroscopy, ancient coins, double laser pulses, laser ablation, silver copper alloys.

Применение органозолой золота для идентификации художественных пигментов в произведениях живописи

Е. В. Корза, Л. Л. Троцюк, А. С. Мацукович, О. С. Кулакович,
Е. В. Шабуня-Клячковская

Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь
E-mail: korza_ev@list.ru

В данной работе впервые предложено использовать органозоли золота с целью усиления комбинационного рассеяния неорганическими художественными пигментами в красочных пастах реальных объектов живописи. Показано, что использование органозолой золота позволяет отказаться от трудоемкой процедуры предварительной подготовки проб для анализа. Наночастицы золота, синтезированные в хлороформе, успешно апробированы при идентификации художественных пигментов произведения белорусской народной иконописи «Богородица». Выявление синтетического ультрамарина и желтой хромовой в красочных слоях исследуемого произведения позволило определить нижнюю границу его создания – не ранее второй четверти XIX века.

Ключевые слова: гигантское комбинационного рассеяния, наночастицы золота, органозоли, неорганические микрокристаллы, пигменты, ультрамарин, хромовая желтая.

Введение

Идентификация художественных материалов является одной из важнейших задач при технико-технологическом исследовании произведений живописи, поскольку в ряде случаев позволяет определить наиболее вероятные границы его создания, а также выявить его принадлежность кисти какого-либо автора или художественной школы. На сегодняшний день с целью идентификации художественных пигментов используются различные физико-химические аналитические методы.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) позволяет идентифицировать не только химический состав объектов, но и его кристаллическую модификацию, поскольку положение полос в КР спектрах обусловлено вибрационными степенями свободы молекул. Однако КР является довольно слабым по интенсивности излучением, поэтому для анализа требуется большое количество исследуемого вещества. Кроме этого, КР часто маскируется неконтролируемой флуоресценцией анализируемых объектов, что также затрудняет регистрацию и интерпретацию полученных результатов.

Эффект гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) способен увеличить эффективное сечение КР в 10^4 - 10^6 раз [1], а в некоторых случаях и в 10^{14} раз [2]. Для реализации ГКР исследуемое вещество помещают вблизи нанотекстурированной поверхности благородных металлов, где генерация локализованных поверхностных плазмонов обуславливает усиление взаимодействия света с веществом.

ГКР-спектроскопия успешно применяется для идентификации органических художественных пигментов на протяжении многих лет [3, 4], но исследование неорганических художественных материалов с помощью этого метода по разным причинам до сих пор представляет собой нетривиальную задачу для аналитиков. Тем не менее, в работах [5, 6] наблюдалось систематическое усиление КР неорганическими художественными пигментами (ультрамаарином синим и киноварью) в присутствии наночастиц серебра, а также на поверхности покрытых наночастицами золота или серебра кремний-германиевых наноструктур. В работах [7, 8] проводилось

исследование влияния размеров и природы наночастиц благородных металлов, а также их взаимного расположения с анализируемыми пигментами и показано, что монодисперсные золи золота обеспечивают более селективное усиление сигнала КР, чем золи серебра, при этом локальный фактор усиления достигает 10^5 - 10^7 .

Согласно теоретическим расчетам, значительный эффект плазмонного усиления КР проявляется в непосредственной близости от наночастиц золота или серебра (не более 20-50 нм в зависимости от ориентации дипольного момента аналита) и резко снижается при увеличении расстояния между наночастицами и анализируемыми пигментами [5, 7]. По-видимому, этим фактом объясняется отсутствие в литературе данных об успешном применении ГКР при идентификации неорганических пигментов в реальных объектах культурного наследия, т.к. в действительности все красочные пасты представляют собой сложную многофазовую систему, состоящую из органического связующего, различных добавок и сиккативов, а также одного или нескольких видов художественных пигментов.

В работе [7], чтобы обеспечить непосредственный контакт между наночастицами золота и исследуемыми пигментами предложено предварительно экстрагировать пигменты из исследуемых микрофрагментов живописи с помощью растворения связующих в спирте и хлороформе при небольшом нагревании.

В данной работе предлагается использовать наночастицы золота, синтезированные в органическом растворителе (хлороформе), для идентификации неорганических пигментов в реальных объектах живописи с помощью ГКР спектроскопии. Предполагается, что хлороформ, растворив органическое связующее красочных паст, обеспечит близкое взаимодействие наночастиц золота с микрокристаллами исследуемых пигментов без предварительного этапа подготовки проб.

1. Методика эксперимента

Наночастицы золота были синтезированы в хлороформе по модифицированному методу Brust-Shiffrin [9] в отсутствие стадии стабилизации алкантиолами. На рисунке 1 представлены результаты просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) наночастиц золота в хлороформе. По результатам ПЭМ видно, что частицы, собираются в виде фрактальных агрегатов, что, вероятно, вызвано слабой стабилизацией частиц и использованием более полярного растворителя, чем толуол, использующийся в качестве растворителя в оригинальном синтезе. Известно, что фрактальные агрегаты значительно усиливают интенсивность КР [10] за счет существования в таких структурах «горячих точек».

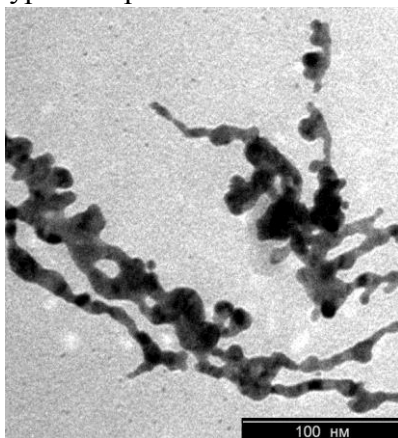


Рисунок 1 – ПЭМ-снимок наночастиц золота в хлороформе.

В качестве аналитических объектов использовались микрофрагменты синих и желтых красочных паст, отобранные с произведения белорусской народной иконописи «Богородица» (Рис. 2а). Исследуемые микрофрагменты красочных паст помещали на отражающую поверхность, затем на каждый из них наносилось 5 мкл органозоля золота, после чего образцы высушивались в горизонтальной плоскости при комнатной температуре.

Для сравнения эффективности предлагаемых наноструктур для анализа также использовались образцы сравнения исследуемых красочных паст, на которые не наносился органозоль золота.

Регистрация спектров производилась в конфигурации обратного рассеяния с помощью КР-спектрометра Nanoflex (Solar LS, Беларусь), оснащенного аргоновым лазером (488 нм), оптическим микроскопом и дифракционной решеткой 1200 штр./мм. КР- и ГКР-спектры регистрировались в диапазоне $100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} , время накопления сигнала составляло 60 сек.

2. Результаты и их обсуждение

В результате исследований в желтом красочном слое идентифицирован хром желтый [11], на что в ГКР-спектре указывают полосы в области 376 и 834 см^{-1} (Рис. 2б). В КР-спектре образца сравнения проявилась только наиболее интенсивная полоса в области 834 см^{-1} , причем её интенсивность составила 3603 отн. ед., что на порядок ниже интенсивности этой линии, зарегистрированной в ГКР-спектре. Следует отметить, что однозначно идентифицировать данный пигмент лишь по одной полосе в области 834 см^{-1} , зарегистрированной в КР-спектре, не представляется возможным.

В синем красочном слое был идентифицирован ультрамарин синий [5, 11], на что в полученном спектре указывают полосы 258 , 543 и 799 см^{-1} (Рис. 2в).

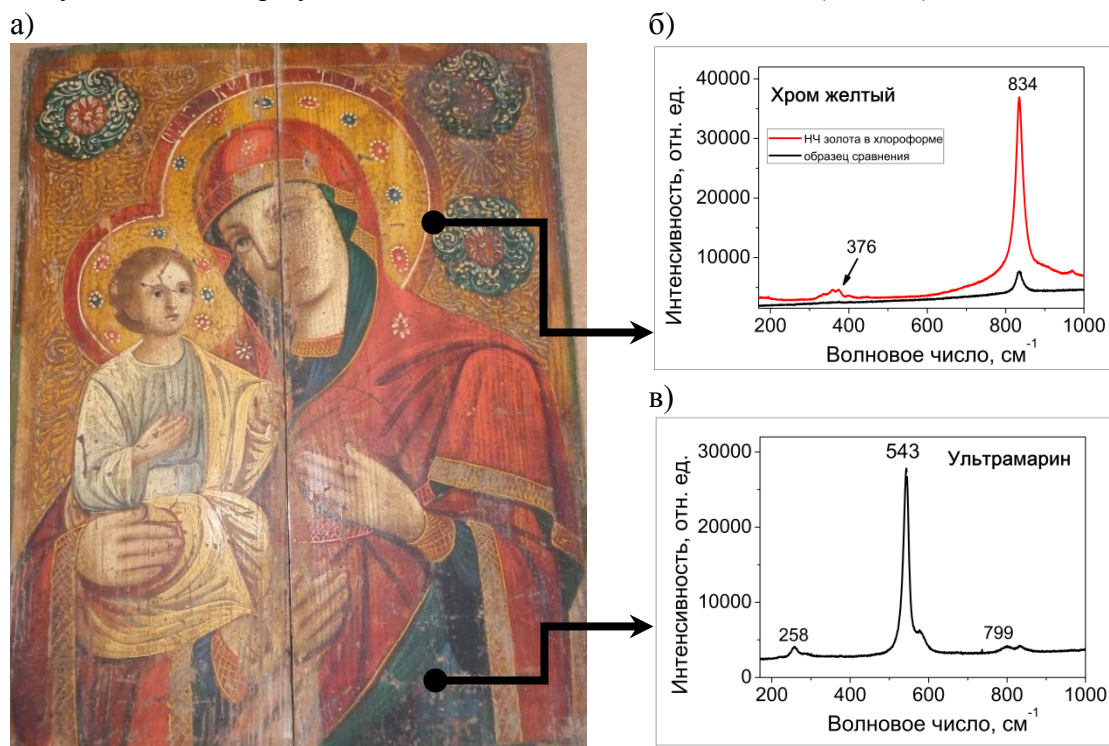


Рисунок 2 – (а) Белорусская народная икона «Богородица»; (б) ГКР-спектр желтого красочного слоя; (в) ГКР-спектр синего красочного слоя.

Ультрамарин синий представляет собой алюмосиликат натрия с включением полисульфидов натрия $2(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2) \cdot \text{Na}_2\text{S}_4$ и используется в живописи, начиная с античности. Природный ультрамарин добывался из минерала лазурита, наиболее крупные месторождения которого находятся в Афганистане. Дальний путь, сложный процесс переработки исходного сырья для освобождения от пустой породы и получения максимально обогащенного синими частицами пигмента, красивый синий с фиолетовым оттенком цвет, а также стойкость, свойственная силикатам, обусловили высокую стоимость пигмента. Тем не менее, в XI-XVI вв. это был наиболее популярный синий пигмент в Европе [12]. В 1827 году этот пигмент научились синтезировать в химических лабораториях, а с 1829 года, когда началось его промышленное производство и пигмент стал доступен, его популярность возросла многократно.

Отличить натуральный пигмент от синтетического можно с помощью КР-спектроскопии. Согласно работам [13, 14] в КР спектрах натурального ультрамарина помимо основных полос хромофоров в области 283, 548, 800 и 1096 см^{-1} также присутствуют полосы кальцита CaCO_3 в области 156, 283, 713 и 1086 см^{-1} и/или волластонита $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$ – 637 и 970 см^{-1} . Сравнивая полученный спектр с литературными данными, можно заключить, что при создании образа Богородицы художник пользовался синтетическим ультрамарином.

Применение желтой хромовой краски PbCrO_4 началось в 1816 году. Таким образом, выявление искусственного ультрамарина и желтой хромовой в красочных слоях исследуемого произведения позволяют определить нижнюю границу его создания – не ранее второй четверти XIX века.

Заключение

В данной работе впервые предложено использовать органозол золотa с целью усиления комбинационного рассеяния неорганическими художественными пигментами в красочных пастах реальных объектов живописи. Органическая фаза золя растворяет связующее красочных паст, обеспечивая тем самым непосредственный контакт между исследуемыми пигментами и наночастицами золотa без предварительной стадии подготовки проб. Органозоли золотa успешно апробированы при идентификации художественных пигментов произведения белорусской народной иконописи «Богородица». Показано, что добавление органозоля золотa к желтой хромовой на порядок увеличивает интенсивность сигнала комбинационного рассеяния. Выявление синтетического ультрамарина и желтой хромовой в красочных слоях исследуемого произведения позволило определить нижнюю границу его создания – не ранее второй четверти XIX века.

Благодарности

Авторы благодарят сотрудника Национального художественного музея Республики Беларусь к.б.н. Мицкевич Анжелику Георгиевну за предоставленное произведение для исследования.

Литература

1. K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R.R. Dasari, M. S. Feld // Chem. Rev. 99, 2957-2975 (1999);

2. S.V. Gaponenko, D.V. Guzatov // Chem. Phys. Lett. 477, 411-414 (2009);
3. I. Geiman, M. Leona, J.R. Lombardi. // J Forensic Sci. 54(4), 947-952 (2009);
4. S. Bruni, V. Guglielmi, F. Pozzi, // J. Raman Spectrosc. 41, 175–180 (2010);
5. E.V. Klyachkovskaya, D.V. Guzatov, N.D. Strekal, S.V. Vaschenko, A.N. Harbachova, M.V. Belkov, S. V. Gaponenko. // J. Raman Spectrosc, 43, 741–744 (2012);
6. E. V. Shabunya-Klyachkovskaya, S.V. Gaponenko, S.V. Vaschenko, V.V. Stankevich, N.P. Stepina, A.S. Matsukovich. // J. Appl. Spectrosc. 81(3), 399-403 (2014);
7. E. Shabunya-Klyachkovskaya, O. Kulakovich, S. Vaschenko, D. Guzatov, S. Gaponenko // European Journal of Science and Theology. 12 (3), 211-220 (2016);
8. Е.В. Корза // Известия НАН Беларуси. 1, 90-94 (2016);
9. M. Brust, D. Bethell, C.J. Kiely, D.J. Schiffrin. // Langmuir 14, 5425-5429 (1998);
10. W. Kim, V.P. Safonov, V.M. Shalaev, R.L. Armstrong //Physical review letters.82(24) 4811-4814 (1999);
11. I. M. Bell, R.J.H Clark, P. Gibbs // Spectrochimica Acta Part A. 53, 2159-2179 (1997);
12. Материалы для реставрации живописи и предметов прикладного искусства / Под ред. Т.С. Федосеевой. – Москва: РИО ГосНИИР, 1999.
13. A. R. De Torres, S. Ruiz-Moreno, A. López-Gil, P. Ferrer, M. C. Chillón // J. Raman Spectrosc. 45(11-12), 1279–1284 (2014);
14. I. Osticioli, N.F.C. Mendes, A. Nevin, Francisco P.S.C. Gil, M. Becucci, E. Castellucci // Spectrochimica Acta Part A. 73(3) 525-531 (2008).

The application of organic gold sols for art pigments identification in the paintings

E.V. Korza, L.L. Trotsyuk, A.N. Matsukovich, O.S. Kulakovich, E.V. Shabunya-Klyachkovskaya

*B. I. Stepanov Institute of physics. NAS of Belarus, 220072 Minsk, Belarus
E-mail: korza_ev@list.ru*

In this paper, organic gold sols have been first suggested for enhancement of Raman scattering by inorganic pigments in paints of real paintings. The application of organic gold sol allows to avoid the time-consuming procedures of samples preparation for the analysis. Gold nanoparticles had been synthesized in chloroform and successfully tested during art pigments identification in the paints of Belarusian folk icon "Virgin Mary." Since synthetic ultramarine blue and chrome yellow were identified, it is possible to conclude that icon have been created no earlier than the second quarter of the XIX century.

Keywords: SERS, gold nanoparticles, organic sols, inorganic microcrystals, pigments, ultramarine, chrome yellow.

Полуклассическая теория лазерной генерации на светоиндуцированных поляризационных решетках

Д. В. Новицкий, В. М. Катаркевич, Т. Ш. Эфендиев

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

E-mail: d.novitsky@ifanbel.bas-net.by

В настоящей работе представлены основные положения полуклассической теории РОС-лазера, генерация в котором осуществляется за счет формирования в активной среде (растворе красителя) светоиндуцированных поляризационных решеток. Разработанная теоретическая схема основана на системе, включающей волновое уравнение для поляризованного лазерного излучения и уравнения для элементов матрицы плотности активной среды, моделируемой ансамблем по-разному ориентированных четырехуровневых молекул.

Ключевые слова: РОС-лазер на красителях, поляризационная решетка, матрица плотности, волновое уравнение.

Введение

В подавляющем числе опубликованных к настоящему времени работ, посвященных лазерам со светоиндуцированной распределенной обратной связью (РОС), возбуждение активной среды (раствора красителя) осуществлялось с помощью двух сходящихся когерентных световых пучков с S-поляризацией. В результате интерференции указанных пучков имеет место периодическая пространственная модуляция интенсивности возбуждающего поля, что приводит к соответствующей пространственной модуляции коэффициента усиления и показателя преломления активной среды (т.е. к формированию в ней динамической амплитудно-фазовой решетки). В этом случае развитие генерации в РОС-лазере происходит в результате брэгговской дифракции излучения на указанной решетке. Принципиально другой тип решеток может формироваться в среде при ее накачке с помощью двух сходящихся ортогонально-поляризованных пучков (пучки с S- и P-поляризацией, соответственно). При таких условиях возбуждения пространственная модуляция интенсивности результирующего поля накачки отсутствует, а имеет место пространственно-периодическое изменение состояния его поляризации. Вследствие анизотропии поглощения и испускания света молекулами красителей, в растворе красителя формируется решетка дихроизма усиления (поляризационная решетка), которая также может исполнять роль распределенного по длине активной среды резонатора.

Рассматриваемые решетки дихроизма усиления представляют собой разновидность поляризационных голограмм, исследующихся с начала 1970-х годов [1]. К настоящему времени опубликован ряд работ, посвященных получению и исследованию генерации узкополосного излучения в лазерах на красителях с РОС, обеспечиваемой светоиндуцированной решеткой поляризации [2-7]. В качестве активной среды РОС-лазеров использовались как жидкостные растворы красителей, так и активированные красителями тонкие пленки.

Результаты наших экспериментальных исследований показывают, что такие характеристики излучения РОС-лазеров с поляризационной решеткой, как ширина линии и максимальный КПД генерации практически совпадают с аналогичными параметрами РОС-лазеров на красителях с амплитудно-фазовой решеткой [8]. В то же время возможности управления поляризацией излучения генерации у первых явно шире. Эти факты требуют теоретического осмысления. Авторы работ [2-7] в своих попытках анализа в лучшем случае ограничивались качественными соображениями,

нацеленными на объяснение характера поляризации генерируемого излучения при той или иной поляризации возбуждающих пучков. В статье [9] нами была предложена простая модель РОС-лазера на светоиндуцированной поляризационной решетке, основанная на полуфеноменологических балансных (скоростных) уравнениях для концентрации возбужденных молекул и плотности фотонов генерации, причем рассматриваемые величины, усреднялись по длине решетки возбуждения. С помощью этой модели удалось описать динамику генерации во времени, энергетические и поляризационные характеристики лазерного излучения. В частности, была построена зависимость энергии генерации от энергии накачки, которая содержит характерные особенности (перегибы), отмечающие появление каждого следующего лазерного импульса. Результаты расчетов в рамках данной модели находятся в хорошем качественном соответствии с данными экспериментальных измерений.

Тем не менее, представляется необходимым разработать более последовательную теоретическую схему, основанную на полуклассической трактовке взаимодействия света и вещества. Это позволит не только лучше понять процессы, происходящие в системе, но и получать более надежные результаты при рассмотрении режима накачки короткими (пикосекундными) импульсами. В настоящей работе предпринята попытка построения такой теории.

1. Материальные уравнения активной среды

Отправным пунктом теории является система уравнений для диагональных и недиагональных элементов матрицы плотности [10, 11]:

$$\frac{\partial \rho_{jj}}{\partial t} = \sum_k (V_{jk} e^{i\omega_{jk}t} \rho_{kj} - V_{kj} e^{i\omega_{kj}t} \rho_{jk}) - \sum_k (d_{jk} \rho_{jj} - d_{kj} \rho_{kk}), \quad (1)$$

$$\frac{\partial \rho_{kj}}{\partial t} = \sum_{l \neq k, j} (V_{kl} e^{i\omega_{kl}t} \rho_{lj} - V_{lj} e^{i\omega_{lj}t} \rho_{kl}) + V_{kj} e^{i\omega_{kj}t} (\rho_{jj} - \rho_{kk}) - \gamma_{kj} \rho_{kj}, \quad (2)$$

где $V_{kj} = \frac{i}{\hbar} \mathbf{p}_{kj} \cdot \mathbf{E}$ – матричный элемент оператора взаимодействия, \mathbf{p}_{kj} и ω_{kj} – дипольный момент и частота перехода с уровня k на уровень j , \mathbf{E} – напряженность действующего электрического поля, d_{kj} – вероятности спонтанных и неоптических переходов, γ_{kj} – ширины соответствующих спектральных линий, \hbar – постоянная Планка. Кроме того, $\mathbf{p}_{kj} = \mathbf{p}_{jk}^*$, $\rho_{kj} = \rho_{jk}^*$ и $\sum_j \rho_{jj} = 1$.

Будем считать активную среду набором четырехуровневых частиц, на которые действуют два поля – поле накачки $\mathbf{E}_p e^{-i\omega_p t}$ и поле генерируемого излучения $\mathbf{E}_g e^{-i\omega_g t}$. Первое из них действует на переход $0 \rightarrow 3$, а второе – на переход $1 \rightarrow 2$, причем для простоты ограничимся случаем точного резонанса, когда $\omega_p = \omega_{30}$ и $\omega_g = \omega_{21}$. Другими словами, частицы возбуждаются с уровня 0 на уровень 3, оттуда безызлучательно переходят на метастабильный уровень 2, с которого перескакивают на уровень 1 с испусканием света; уровень 1 также опустошается безызлучательно, и частицы вновь оказываются на уровне 0. Тогда для компонент матрицы плотности будем иметь следующий набор уравнений:

$$\frac{\partial \rho_{00}}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} (\mathbf{p}_p \cdot \mathbf{E}_p)^* \rho_{30} - \frac{i}{\hbar} (\mathbf{p}_p \cdot \mathbf{E}_p) \rho_{30}^* + d_{10} \rho_{11}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial \rho_{11}}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} (\mathbf{p}_g \cdot \mathbf{E}_g)^* \rho_{21} - \frac{i}{\hbar} (\mathbf{p}_g \cdot \mathbf{E}_g) \rho_{21}^* - d_{10} \rho_{11} + d_{21} \rho_{22}, \quad (4)$$

$$\frac{\partial \rho_{22}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} (\mathbf{p}_g \cdot \mathbf{E}_g)^* \rho_{21} + \frac{i}{\hbar} (\mathbf{p}_g \cdot \mathbf{E}_g) \rho_{21}^* - d_{21} \rho_{22} + d_{32} \rho_{33}, \quad (5)$$

$$\frac{\partial \rho_{33}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} (\mathbf{p}_p \cdot \mathbf{E}_p)^* \rho_{30} + \frac{i}{\hbar} (\mathbf{p}_p \cdot \mathbf{E}_p) \rho_{30}^* - d_{32} \rho_{33}, \quad (6)$$

$$\frac{\partial \rho_{30}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} (\mathbf{p}_p \cdot \mathbf{E}_p) (\rho_{33} - \rho_{00}) - \gamma_{30} \rho_{30}, \quad (7)$$

$$\frac{\partial \rho_{21}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} (\mathbf{p}_g \cdot \mathbf{E}_g) (\rho_{22} - \rho_{11}) - \gamma_{21} \rho_{21}, \quad (8)$$

где $\mathbf{p}_p = \mathbf{p}_{30}$, $\mathbf{p}_g = \mathbf{p}_{21}$, а также пренебрегается спонтанными переходами на частоте накачки ($d_{30} = 0$). Введем инверсные населенности $N_{21} = \rho_{22} - \rho_{11}$ и $N_{30} = \rho_{33} - \rho_{00}$, а также времена продольной ($T_1 = 1/d_{21}$) и поперечной ($T_2 = 1/\gamma_{21}$, $T_2^* = 1/\gamma_{30}$) релаксации. Полагая, что времена релаксации много меньше времени пробега излучением активной среды, можно ограничиться квазистационарным приближением по недиагональным элементам:

$$\frac{\partial \rho_{30}}{\partial t} = 0, \quad \rho_{30} = -\frac{i}{\hbar} T_2^* (\mathbf{p}_p \cdot \mathbf{E}_p) N_{30}, \quad (9)$$

$$\frac{\partial \rho_{21}}{\partial t} = 0, \quad \rho_{21} = -\frac{i}{\hbar} T_2 (\mathbf{p}_g \cdot \mathbf{E}_g) N_{21}. \quad (10)$$

Вычитая (4) из (5), получим уравнение для инверсной населенности на генерационном переходе:

$$\frac{\partial N_{21}}{\partial t} = -2 \frac{T_2}{\hbar^2} |\mathbf{p}_g \cdot \mathbf{E}_g|^2 N_{21} + 2 \frac{T_2^*}{\hbar^2} |\mathbf{p}_p \cdot \mathbf{E}_p|^2 (1 - N_{21}) - \frac{N_{21}}{T_1}, \quad (11)$$

где использовано предположение о быстром опустошении уровней 1 и 3 и квазистационарное приближение в уравнениях (4) и (6), откуда также следует $N_{30} \approx N_{21} - 1$. Первый и третий члены в правой части (11) отвечают за вынужденное и спонтанное испускание на частоте генерации, а второй описывает возбуждение среды полем накачки.

Найденное из (11) значение инверсной населенности подставляется в выражение для поляризации среды на частоте генерации, которое с учетом (10) имеет вид:

$$\mathbf{P} = \mathbf{p}_{12} \rho_{21} N_a e^{-i\omega_g t} = -\frac{i}{\hbar} T_2 N_a \mathbf{p}_g^* (\mathbf{p}_g \cdot \mathbf{E}_g) e^{-i\omega_g t} N_{21} = \mathbf{P}_g e^{-i\omega_g t}, \quad (12)$$

где N_a — концентрация частиц в активной среде.

2. Поляризационная решетка

В интересующем нас случае РОС-лазера на молекулах красителя активная среда, описываемая уравнениями из предыдущего раздела, возбуждается двумя ортогонально поляризованными пучками, создающими в плоскости xz поляризационную решетку. Эффективность накачки, как видно из уравнения (11), определяется произведением дипольного момента и полного поля возбуждающего излучения и может быть рассчитана согласно [9]:

$$|\mathbf{p}_p \cdot \mathbf{E}_p|^2 = |\mathbf{p}_p|^2 |\mathbf{E}_p|^2 f_{exc}(z, \theta, \varphi), \quad (13)$$

где $f_{exc}(z, \theta, \varphi) = A(\theta, \varphi) + B(\theta, \varphi) \cos\left(2\pi \frac{z}{\Lambda}\right)$, $\Lambda = \frac{\pi}{k \sin \beta} = \frac{\lambda_p}{2 \sin \beta}$ – период решетки,

$$A(\theta, \varphi) = I_1 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + I_2 \left(\sin^2 \beta \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + \cos^2 \beta \cos^2 \theta + \frac{1}{2} \sin 2\beta \sin 2\theta \sin \varphi \right) \quad \text{и}$$

$B(\theta, \varphi) = \sqrt{I_1 I_2} (\sin \beta \sin^2 \theta \sin 2\varphi + \cos \beta \sin 2\theta \cos \varphi)$ – вспомогательные функции, $I_{1,2}$ – коэффициенты, показывающие, какая доля полной интенсивности пучка накачки $|\mathbf{E}_p|^2 = I_0 \exp(-t^2 / \tau^2)$ содержится в каждой из двух падающих волн (τ – длительность импульса накачки). Углы θ и φ задают ориентацию молекул среды. Таким образом, уравнения (11) и (12) с учетом (13) описывают динамику молекул определенной ориентации, находящихся в данной точке активной среды z .

Поле генерации $\mathbf{E}_g = E_x \mathbf{x} + E_y \mathbf{y}$ распространяется вдоль оси z и включает две компоненты – вдоль осей x и y . Если считать, что диполь \mathbf{p}_g ориентирован так же, как \mathbf{p}_p (отсутствие вращательной деполяризации), то для соответствующих произведений из уравнений (11) и (12) будем иметь $\mathbf{p}_g \cdot \mathbf{E}_g = |\mathbf{p}_g| (E_x \cos \varphi + E_y \sin \varphi) \sin \theta$ и $\mathbf{p}_g^* (\mathbf{p}_g \cdot \mathbf{E}_g) = |\mathbf{p}_g|^2 (E_x \cos \varphi + E_y \sin \varphi) (\mathbf{x} \cos \varphi + \mathbf{y} \sin \varphi) \sin^2 \theta$. При рассмотрении распространения волны на частоте генерации имеет смысл перейти к усредненной по ориентациям молекул поляризации $\bar{\mathbf{P}}_g = \iint \mathbf{P}_g(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi$. Тогда волновое уравнение, описывающее распространение лазерного излучения в системе, можно представить в следующем виде:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] (\mathbf{E}_g e^{-i\omega_g t}) = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\bar{\mathbf{P}}_g e^{-i\omega_g t}), \quad (14)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость активной среды, c – скорость света в вакууме.

Заключение

В настоящей работе получен набор уравнений (11), (12) и (14), совместное решение которых дает информацию о развитии генерации двух ортогонально-поляризованных компонент лазерного излучения в пространстве и времени на поляризационной решетке, задаваемой соотношением (13). Далее планируется провести численное решение полученных уравнений и проанализировать условия развития генерации.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (проект Ф15-042).

Литература

1. Какичашвили Ш. Д. / О поляризационной записи голограмм // Оптика и спектроскопия. – 1972. – Т. 33, № 2. – С. 324-327.
2. Lo D., Ye C., Wang J. / Distributed feedback laser action by polarization modulation // Appl. Phys. B. – 2003. – Vol. 76, № 6. – P. 649-653.
3. Polarization and threshold energy variation of distributed feedback lasing of oxazine dye in zirconia waveguides and in solutions / C. Ye et al. // Appl. Phys. B. – 2004. – Vol. 78, № 2. – P. 189-194.
4. Chen F., Gindre D., Nunzi J.-M. / Tunable circularly polarized lasing emission in reflection distributed feedback dye lasers // Opt. Express. – 2008. – Vol. 16, № 21. – P. 16746-16753.
5. Gindre D., Nunzi J.-M., Vesperini A. / Lifetime measurement of polarization gratings in polymer thin films by spectral analysis of the distributed feedback laser emission // Nonlinear Optics and Quantum Optics. – 2007. – Vol. 36, № 3-4. – P. 207-215.
6. Near-infrared distributed feedback solgel lasers by intensity modulation and polarization modulation / J. Wang et al. // Appl. Opt. – 2011. – Vol. 50, № 33. – P. 6248-6253.
7. Chen F. / Polarization characteristics of a near infrared distributed feedback dye laser operated at the first, second and third orders of Bragg condition // Opt. Commun. – 2013. – Vol. 294 – P. 260–266.
8. Катаркевич В. М., Рубинов А. Н., Эфендиев Т. Ш. / Субнаносекундный лазер на красителях со светоиндуцированной распределенной обратной связью на основе пространственной решетки дихроизма усиления // Сборник научных трудов IV Конгресса физиков Беларуси (24–26 апреля 2013 г., Минск). – Мн.: Ковчег, 2013. – С. 84-85.
9. Novitsky D. V., Katarkevich V. M., Efendiev T. Sh. / Dynamics of DFB dye lasing by polarization modulation: simulations and experiment // Laser Phys. Lett. – 2016. – Vol. 13, № 2. – P. 025002.
10. Апанасевич П. А. Основы теории взаимодействия света с веществом. – Мн.: Наука и техника, 1977. – 496 с.
11. Веремеенко Т. В., Корольков М. В. Численное моделирование нестационарного режима генерации лазеров с распределенной обратной связью. – Мн., 1990. – 26 с. – (Препринт / АН БССР, Ин-т математики; № 31 (431)).

Semiclassical theory of lasing on light-induced polarization gratings

D. V. Novitsky, V. M. Katarkevich, T. Sh. Efendiev

Institute of Physics NASB, 220072 Minsk, Belarus

E-mail: d.novitsky@ifanbel.bas-net.by

In this paper, we present the main theses of the semiclassical theory of DFB lasing due to formation in an active medium (dye solution) of light-induced polarization gratings. The theoretical scheme proposed is based on the set of equations which includes the wave equation for polarized laser radiation and the equations for the elements of density matrix of the active medium represented as an ensemble of four-level molecules with different orientations.

Keywords: DFB dye laser, polarization grating, density matrix, wave equation.

Наблюдение снижения порога генерации и увеличения выходной энергии в ВКР-лазере с внешней накачкой

В. Ю. Маркевич

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

E-mail: vumarkevich@gmail.com

Аннотация: При возбуждении ВКР в кристалле нитрата бария излучением 2-й гармоники многомодового АИГ:Nd лазера обнаружено падение порога стоксовой генерации до 30% и существенное увеличение энергии стоксовых импульсов вблизи конфигураций резонатора ВКР-лазера, для которых его оптическая длина равна или меньше в целое число раз длины резонатора лазера накачки.

Ключевые слова: вынужденное комбинационное рассеяние (ВКР), ВКР-лазер, порог ВКР-генерации.

Введение

Вынужденное комбинационное рассеяние (ВКР) является одним из общеизвестных нелинейно-оптических эффектов. Наряду с такими эффектами как генерация гармоник, параметрическое смешение частот излучения и параметрическая генерация света (ПГС), ВКР широко используется для преобразования длины волны лазерного излучения и позволяет сдвигать частоту излучения на дискретную величину, называемую комбинационным сдвигом, в длинноволновую или коротковолновую части спектра [1, 2].

При исследовании ПГС было обнаружено [3, 4] резкое изменение порогов возбуждения и выходных энергий генерации в зависимости от соотношения длин резонаторов ПГС и возбуждающего лазера в случае использования спектрально многомодового излучения накачки.

Из общих соображений следует, что подобные закономерности могут иметь место и в ВКР-лазерах, возбуждаемых внешним спектрально многомодовым излучением. Однако, насколько нам известно, подобных исследований до настоящего времени не было выполнено. Настоящая работа впервые демонстрирует аналогичные эффекты в ВКР-лазерах.

1. Описание эксперимента

ВКР возбуждалось излучением II-ой гармоники лазера с поперечной диодной накачкой на алюмо-иттриевом гранате, активированном ионами Nd^{3+} . На длине волны $\lambda_0 = 532$ нм лазер генерировал линейно-поляризованное излучение с частотой следования импульсов 10 Гц, энергией импульсов до 90 мДж и длительностью ~6 нс (полная ширина на полувысоте). Спектр генерации составлял $0,5 \text{ см}^{-1}$. Пучок излучения на выходе лазера имел диаметр ~4 мм при расходимости ~1,0 мрад (рисунок 1). Для управления энергией лазерных импульсов на входе в ВКР-преобразователь использовалась полуволновая пластинка и поляризатор. ВКР-лазер представлял собой кристалл нитрата бария, помещенный между двумя диэлектрическими зеркалами, образующими линейный резонатор. Выходное зеркало ВКР-лазера было установлено на моторизованную линию задержки Standa 8MT160-300 для осуществления плавного изменения длины резонатора ВКР-лазера. Спектральные и геометрические характеристики зеркал, используемых в ВКР-резонаторе представлены в таблице 1.

Нитрат бария является изотропным кристаллом с кубической симметрией. Его спектр спонтанного комбинационного рассеяния имеет несколько узких линий, наиболее интенсивная из которых соответствует комбинационному сдвигу 1047 см^{-1} [5]. При длине волны излучения накачки 532 нм, длина волны первой

стоксовой компоненты в кристалле нитрата бария составляет 563 нм. Используемый в работе кристалл имел линейные размеры 70x10x7 мм. Торцы кристалла были вырезаны под углом Брюстера.

Табл. 1. Спектральные характеристики зеркал ВКР-резонатора

Зеркало	Коэффициент отражения, %				Радиус кривизны, мм
	532 нм	563 нм	599 нм	639 нм	
M1	36,5	99,4	99,84	99,5	∞
M2	>99,9	99,2	27,7	13,0	∞
M3	27,6	98,6	48,1	25,8	∞
M4	99,3	86,2	99,5	36,2	∞

Для выделения излучения первой стоксовой компоненты использовалась пара светофильтров ОС-12. Энергия импульсов излучения определялась измерителем Ophir LaserStar с пироэлектрическими детекторами PE10 и PE25. Временные и пространственные измерения осуществлялись при помощи осциллографа Tektronix TDS 5104 с полосой пропускания аналогового тракта 1 ГГц, скоростными PIN-фотодиодами и ПЗС-камерой Pixelink PL-B741U.

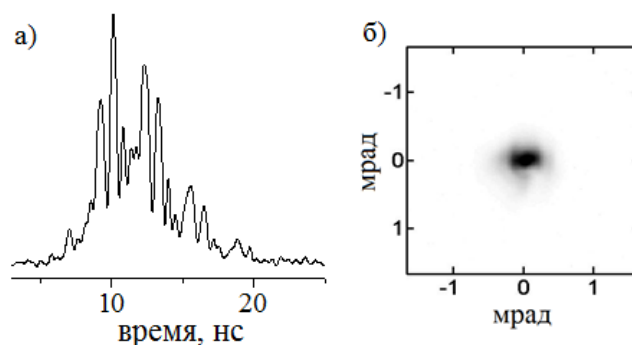


Рис. 1. Типичная осциллограмма импульса (а) и распределение плотности мощности пучка в дальней зоне (б) излучения накачки.

2. Результаты исследований

На рисунке 2 представлена экспериментально полученная зависимость пороговой энергии возбуждения ВКР от оптической длины резонатора ВКР-лазера. В качестве входного и выходного зеркал резонатора использовались зеркала M1 и M2, соответственно. При получении данной зависимости проводилось усреднение по ансамблю из 1000 импульсов.

Данная зависимость на фоне монотонного роста пороговой энергии генерации ВКР с увеличением оптической длины резонатора имеет два резких провала. Наиболее глубокий провал соответствует оптической длине ВКР-резонатора $L_R = 47,5$ см, в точности равной оптической длине резонатора возбуждающего лазера L_P . Падение порога генерации при этом достигает 30 %. Кроме того, ярко выражен провал на оптической длине 23,8 см, который, как можно заметить, соответствует отношению $L_R/L_P = 1/2$. Таким образом, снижение порога ВКР-генерации наблюдается при кратности оптических длин резонаторов ВКР-преобразователя и лазера накачки.

На рисунке 3 представлены усредненные осциллограммы импульсов накачки и стоксовой компоненты вблизи и вдали от таких соотношений L_R/L_P , при которых наблюдаются провалы в зависимости порога ВКР-генерации. При $L_R/L_P = 1$

осциллограмма импульса стоксовой компоненты представляет собой частокол высокоинтенсивных узких пиков на фоне слабого пьедестала, причем расстояние между пиками соответствует периоду обхода резонатора лазера накачки. Однако, чем дальше от провалов в зависимости порога ВКР-генерации от длины резонатора, тем более низкоинтенсивными становятся пики в осциллограмме и тем выше пьедестал. Данная зависимость говорит о том, что в условиях кратности величин L_R и L_P генерация стоксовых компонент происходит в режиме синхронной накачки [3, 6]. За счет кратности периодов обхода резонаторов возбуждающего лазера и ВКР-преобразователя, отдельные пики в осциллограмме импульса накачки накладываются друг на друга внутри резонатора ВКР-преобразователя, что приводит к уменьшению порога ВКР-генерации и увеличению эффективности процесса ВКР [3, 6].

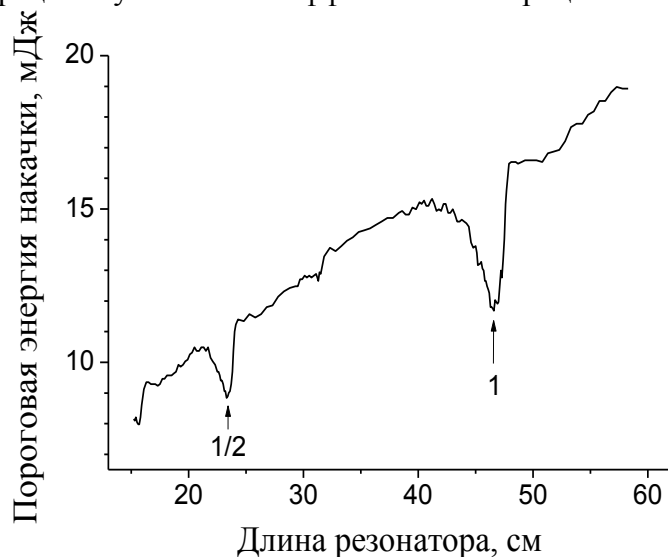


Рис. 2. График зависимости пороговой энергии накачки от длины ВКР-резонатора (усреднение по 1000 импульсам).

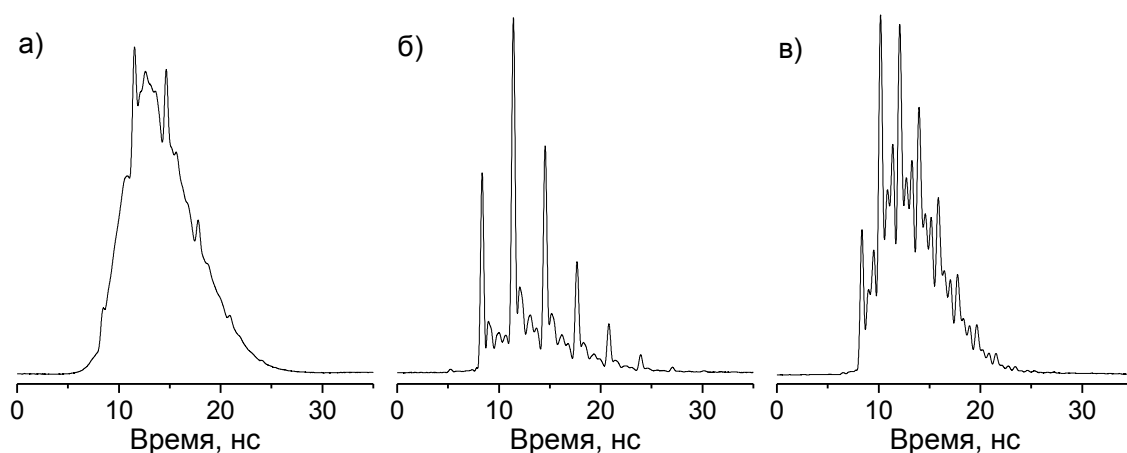


Рис. 3. Усредненные осциллограммы импульса накачки (а), импульса стоксовой компоненты при оптической длине ВКР-резонатора, равной 475 мм (соответствует резонансу) (б); равной 290 мм (вдали от резонанса) (в).

Особенно сильное влияние на эффективность ВКР-генерации соотношение L_R/L_P имеет в условиях малого превышения энергии накачки над порогом ВКР. На рисунке 4 приведена зависимость энергии стоксовой компоненты на выходе ВКР-резонатора от его оптической длины, измеренная для некоторых энергий накачки. При ее получении в ВКР-резонаторе использовались входное зеркало М3 и выходное зеркало М4,

проводилось усреднение по 1000 импульсов. Данная зависимость характеризуется наличием резких пиков на фоне монотонного убывания энергии стоксовой компоненты с увеличением оптической длины резонатора ВКР-лазера. Можно заметить, что данные пики соответствуют простым числовым соотношениям L_R/L_P . Наиболее значительный пик соответствует $L_R/L_P = 1$, также зарегистрированы пики при $L_R/L_P = 1/2$ и $2/3$. Важно отметить, что при малом превышении энергии накачки над порогом ВКР-генерации значение энергии стоксовой компоненты в условиях этих резонансных соотношений может превышать ее ожидаемое значение, исходящее из фоновой монотонной зависимости, в 10 раз. При увеличении энергии накачки, однако, влияние соотношения L_R/L_P на эффективность ВКР-генерации ослабевает.

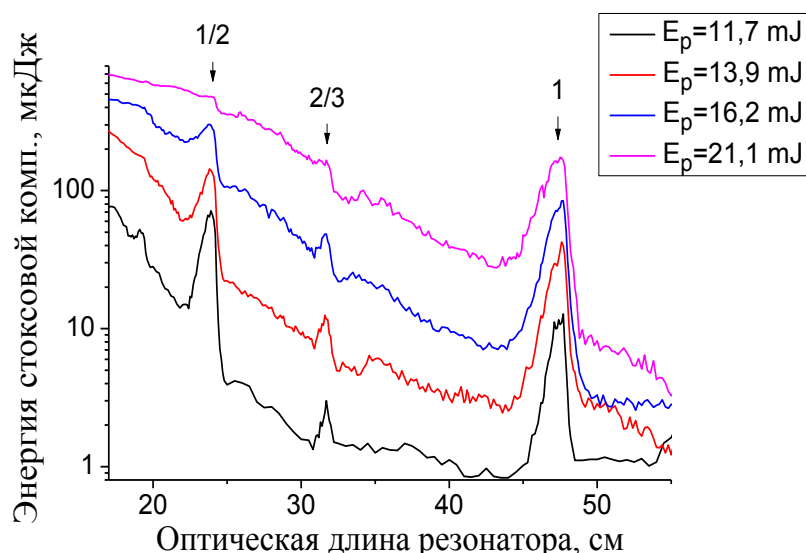


Рис. 4 (цветной). График зависимости энергии стоксовой компоненты на выходе ВКР-лазера от длины его резонатора при небольшом превышении порога генерации.

Заключение

Обнаружено существенное падение порога стоксовой генерации и увеличение энергии стоксовых импульсов вблизи конфигураций резонатора ВКР-лазера, для которых оптическая длина резонатора лазера накачки была равна или кратна оптической длине ВКР-лазера. При возбуждении ВКР в кристалле нитрата бария излучением 2-й гармоники АИГ:Nd лазера наблюдалось 30% падение порога генерации в условиях соотношения $L_R/L_P = 1$. При этом, в условиях малого превышения энергии накачки над порогом ВКР-генерации, наблюдался рост энергии стоксовой компоненты приблизительно в 10 раз.

Литература

1. Лисинецкий В. А. / Твердотельные лазеры на вынужденном комбинационном рассеянии: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.21 // В.А. Лисинецкий. – Минск, 2008. – 147 л.
2. Karpukhin N. S., A. I. Stepanov A. I. / Generation of radiation in a resonator under conditions of stimulated Raman scattering in $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 , and CaCO_3 crystals // Sov. J. Quantum Electron. -1986. - Vol. 16. - P. 1027-1031.
3. Henriksson M., Sjöqvist L., et al. / Cavity length resonances in a nanosecond singly resonant optical parametric oscillator // Optic Express -2010. - Vol. 18. - P. 10742-10749.

4. Arisholm G., Lippert E., et al. / Effect of resonator length on a doubly resonant optical parametric oscillator pumped by a multilongitudinal-mode beam // Opt. Lett. -2000. - Vol. 25, - P. 1654-1656.
5. Zverev P. G., Basiev T. T., et al. / Physical, chemical and optical properties of barium nitrate Raman crystal // Opt. Mater. -1999. - Vol. 11. - P. 315-334.
6. Grigoryan G. G., Sogomonyan S. B. / Synchronously pumped picosecond Raman laser utilizing an LiIO₃ crystal // Sov. J. Quantum Electron. -1989. - Vol. 19. - P. 1402-1404.

Observation of threshold reduction and output energy growth in externally pumped Raman laser

V. U. Markevich

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

Abstract: At Raman generation in barium nitrate crystal pumped by second harmonic of multimode Nd:YAG laser, a 30 % decrease of Stokes generation threshold and significant increase of Stokes pulses energy were observed near configurations of Raman laser cavities for which its optical length is equal to the cavity length of pump laser or even times less.

Keywords: Stimulated Raman Scattering (SRS), Raman laser, Raman generation threshold.

Влияние тепловых эффектов на работу кольцевого параметрического генератора света на кристаллах КТР

А.А. Русак, В.И. Дашкевич, Г.И. Тимофеева

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

E-mail: bui.anastasiya@gmail.com

Показано, что при генерации кольцевым параметрическим генератором света импульсов с частотой следования 10 Гц и энергией ~30-35 мДж термоискажения кристаллов КТР, вызванные поглощением холостой волны, носят при их естественном охлаждении умеренный характер. Суммарное действие наведенных положительных термолинз приводит по сравнению со случаем редких импульсов к увеличению расходимости пучка безопасного для глаз ПГС на 10 %. Неидеальность наведенных термолинз вносит в кольцевой резонатор дополнительные абберационные потери, снижающие эффективность работы ПГС на 0.76 %. Теоретически показано, что тепловые эффекты наиболее сильны в кристалле КТР, расположенном первым по ходу излучения накачки.

Ключевые слова: параметрический генератор света (ПГС), поглощение холостой волны, термоискажение кристалла КТР.

ВВЕДЕНИЕ

Особенностью безопасного для глаз ПГС на кристаллах КТР является наличие поглощения холостой волны. Преобразование поглощенной энергии в тепловую в объеме нелинейной среды неизбежно приводит к термооптическим искажениям кристаллов. Поскольку КТР имеет положительные температурные коэффициенты показателя преломления [1], можно ожидать, что в результате неоднородного нагрева кристаллов КТР в них формируются положительные термолинзы. Было выяснено, что установка в резонатор кольцевого ПГС хотя бы одного вогнутого зеркала (по сути равносильная внесению в резонатор, составленный плоскими зеркалами, фокусирующей линзы) приводит к увеличению расходимости пучка сигнальной волны. В силу этого оценка тепловых эффектов в ПГС проведена на основе измерения изменения расходимости выходного пучка при переводе ПГС из режима редких импульсов в режим периодически повторяющихся импульсов. В последнем случае через некоторое время после включения лазера накачки в каждом кристалле КТР устанавливается квазистационарное температурное поле. В сходственные моменты времени каждого последующего цикла накачки ПГС температурное поле воспроизводится. При этом температурные перепады в кристаллах превосходят перепады температуры, обусловленные неравномерностью накачки в режиме редких одиночных импульсов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ПГС использовались кристаллы КТР, имеющие размер 7 x 7 x 15 мм³. Кристаллы помещались в металлические держатели, которые находились в условиях естественного воздушного охлаждения при температуре ~20°C. Накачка ПГС осуществлялась Nd:YAG лазером, работающим с частотой повторения импульсов 10 Гц. Поперечный размер пучка накачки согласовывался с апертурой кристаллов КТР с помощью уменьшающего 1.5^x телескопа (Рис. 1). Диаметр пучка ПГС в дальней зоне измерялся в фокальной плоскости положительной линзы, имеющей на длине волны 1571 нм фокусное расстояние $f = 300.8$ мм. Для измерений использовалась ПЗС камера (модель BeamOn IR1550 model, DUMA OPTRONICS LTD).

ПГС накачивался импульсами, имеющими среднюю энергию $E_p = 131$ мДж и среднюю длительность ~ 8 нс. Работа ПГС в режиме редких импульсов обеспечивалась механическим прерывателем пучка Nd:YAG лазера. Частота его вращения была выбрана такой, что Nd:YAG лазер накачивал ПГС примерно один раз в минуту. При частоте следования импульсов 10 Гц измерения расходимости пучка сигнальной волны и энергии импульса начинались спустя 30 минут после начала работы ПГС.

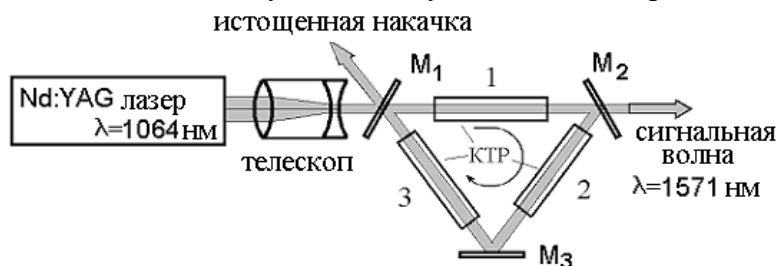


Рис. 1. Схема эксперимента по исследованию тепловых эффектов в кристалле КТП.

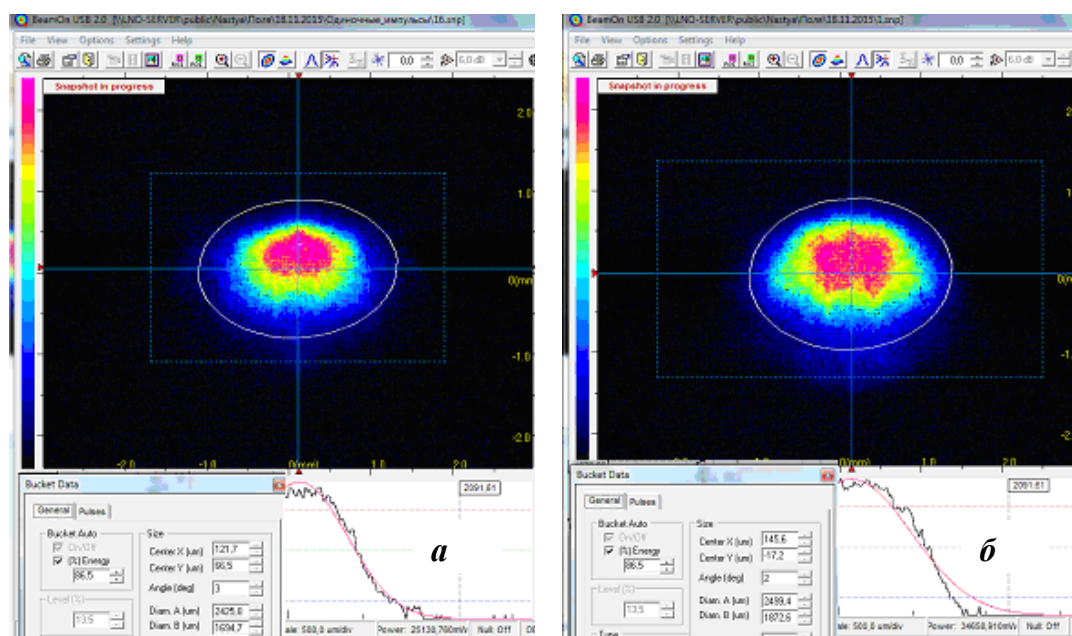


Рис. 2. Типичная дальнопольная картина пространственного распределения энергии в пучке безопасного для глаз излучения при работе ПГС (а) в режиме редких импульсов и (б) с частотой повторения импульсов 10 Гц.

Дальнопольное распределение интенсивности в пучке ПГС для режимов редких и периодически повторяющихся импульсов показано на Рис. 2. Как видно, пучок ПГС является эллиптическим. Это обусловлено тем, что эллиптическим является и пучок Nd:YAG лазера накачки. Эллиптичность распределения плотности энергии ПГС (отношение минимальной ширины пучка к максимальной) составляет $\varepsilon \sim 0.72$. Характер пространственных распределений для режимов редких и периодически повторяющихся импульсов практически один и тот же. Различие для этих режимов состоит лишь в отличии ширин пучков $d_{гор}$ и $d_{верт}$ для горизонтального и вертикального направлений. Для режима редких импульсов диаметры $d_{гор}^1$ и $d_{верт}^1$, определенные на уровне 86.5 % полной энергии импульса как среднее 30 измерений распределения плотности энергии, составляют 2.373 и 1.705 мм, соответственно. Это означает, что соответствующие углы расходимости пучка ПГС, определяемые по формулам $\theta_{гор}^1 = d_{гор}^1/f$ и $\theta_{верт}^1 = d_{верт}^1/f$ составляют 7.9 и 5.7 мрад.

В случае частоты следования импульсов 10 Гц усреднение данных 30 измерений пространственного распределения плотности энергии приводит к результату $d_{гор}^2 = 2.605$ мм и $d_{верт}^2 = 1.891$ мм, т.е. соответствующие углы расходимости составляют $\theta_{гор}^2 = 8.7$ мрад и $\theta_{верт}^2 = 6.3$ мрад. Таким образом, проведенные измерения приводят к соотношениям $\theta_{гор}^2 > \theta_{гор}^1$, $\theta_{верт}^2 > \theta_{верт}^1$ и $\theta_{гор}^2/\theta_{гор}^1 \approx \theta_{верт}^2/\theta_{верт}^1 \approx 1.1$, которые показывают, что при работе ПГС с частотой 10 Гц поглощение холостой волны действительно приводит к термооптическим искажениям кристаллов КТР в виде образования в них положительных термолинз. Увеличение расходимости пучка практически одинаково для обоих направлений, т.е. формирующиеся термолинзы не являются бифокальными. Суммарное действие термолинз увеличивает расходимость пучка примерно на 10 %. Это позволяет считать, что при генерации ПГС импульсов с частотой следования 10 Гц и энергией ~30 мДж термоискажения кристаллов КТР при их пассивном охлаждении достаточно умеренны. Для сравнения можно отметить, что в эксперименте с заменой плоского зеркала МЗ на сферическое зеркало с радиусом кривизны ~4 м (т.е. внесением в резонатор положительной линзы с фокусным расстоянием ~2 м) расходимость пучка аналогичного ПГС возрастала примерно в 1.97 раза.

Формирующаяся в любой среде термолинза не является идеальной (гауссовой). Обычно разности оптического пути в термоискаженном кристалле близки к разностям оптического пути при аппроксимации этого кристалла идеальной линзой с тем же фокусным расстоянием только в центральной части термолинзы. При приближении к периферии разности оптических путей для идеальной и реальной линз становятся заметными, и, затем, большими. Поэтому кроме эффекта фокусировки/расфокусировки излучения термолинза вызывает появление и рост абберрационных потерь [2]. Абберрационные потери сигнальной волны могут приводить к снижению эффективности ПГС. Влияние абберрационных потерь было оценено путем измерений средней энергии импульса ПГС при его работе в указанных выше режимах.

На Рис. 3 сплошная черная линия соответствует средней энергии импульса при работе ПГС в режиме редких импульсов. Ее значение по результатам 53 измерений составляет $E_s = 35.6$ мДж. Белая линия на Рис. 3 соответствует средней энергии, измеренной в режиме периодически повторяющихся импульсов. Она равна $E_r = 34.6$ мДж. Умеренное снижение энергии импульса сигнальной волны означает, что термоискажения кристаллов КТР приводят к некоторому увеличению потерь в резонаторе за счет проявления абберрационных потерь. Данные потери снижают эффективность работы ПГС лишь на 0.76 % $((E_s - E_r)/E_p)$.

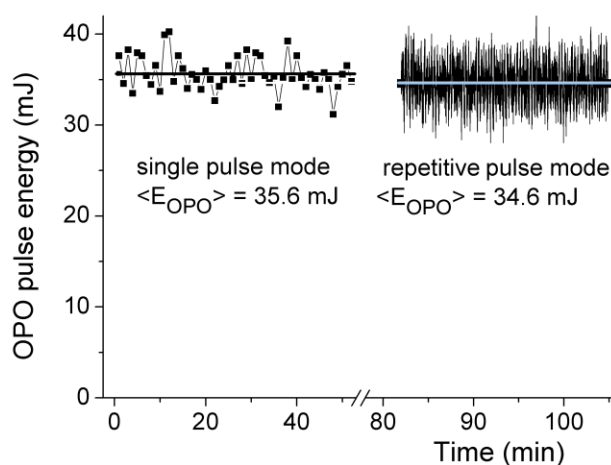


Рис. 3. Поведение энергии безопасного для излучения при работе ПГС в режиме редких импульсов и с частотой повторения импульсов 10 Гц.

Распределение термооптических искажений по кристаллам КТР было выявлено численным методом путем расчета энергии холостой волны, поглощенной в каждом из кристаллов. Рисунок 4 дает представление об этих энергиях в зависимости от коэффициента отражения зеркал R_i на длине холостой волны. Как видно, распределение поглощения зависит от коэффициента отражения выходного зеркала ПГС. При $R_{out} = 65\%$ наиболее сильно холостая волна поглощается кристаллом №1. Таким образом, при $R_{out} = 65\%$ данный кристалл испытывает в кольцевом ПГС наиболее сильную тепловую нагрузку. Например, при $R_i = 50\%$ он поглощает примерно в 3 раза больше, чем второй кристалл и в 6 раз больше чем третий. В случае оптимального $R_{out} = 50\%$ при $R_i > 60\%$ большую тепловую нагрузку начинает испытывать кристалл #2. Именно термоискажения этих кристаллов в наибольшей степени влияют на расходимость пучка и эффективность работы ПГС при $R_i > 60\%$. В случае $R_i < 50\%$ основную роль играют термоискажения кристалла #1. Из данных Рис. 4 следует, что увеличение R_i способствует усилению тепловых эффектов в ПГС.

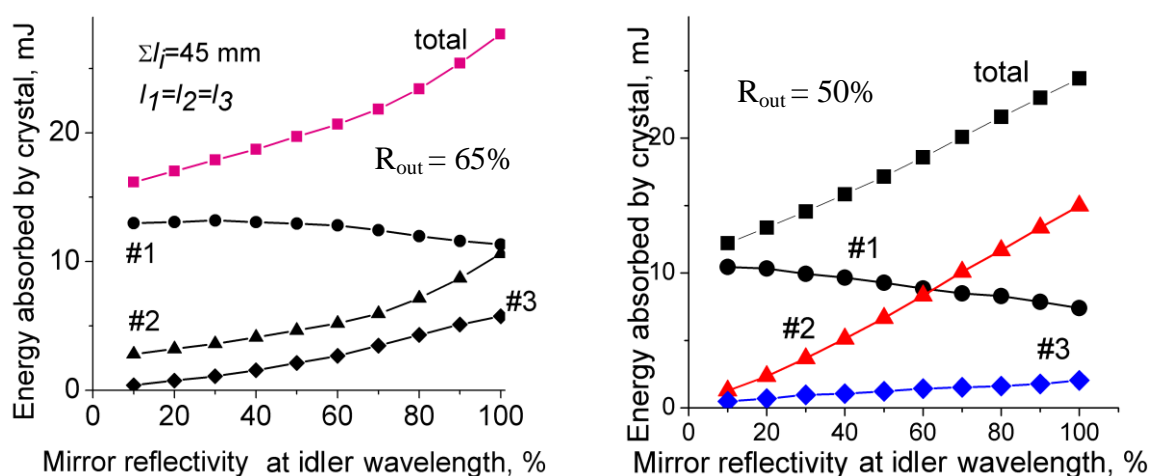


Рис.4. Зависимость энергии, поглощенной кристаллом, от коэффициента отражения зеркал на длине холостой волны при разных коэффициентах отражения выходного зеркала ПГС и постоянной энергии импульса накачки 100 мДж (расчет).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при генерации ПГС импульсов с частотой следования 10 Гц и энергией ~30 - 35 мДж термоискажения кристаллов КТР при их естественном охлаждении носят достаточно умеренный характер. Суммарное действие наведенных положительных термолинз приводит по сравнению со случаем редких импульсов к увеличению расходимости пучка ПГС на 10 %. Неидеальность наведенных термолинз вносит в кольцевой резонатор дополнительные абберационные потери, слегка снижающие эффективность работы ПГС. Это выражается в уменьшении средней энергии ПГС с 35.6 до 34.6 мДж, что соответствует снижению эффективности преобразования ПГС на 0.76 %. Теоретически показано, что тепловые эффекты наиболее сильны в кристалле КТР, расположенном первым по ходу излучения на накачки.

ЛИТЕРАТУРА

1. J.D. Bierlein, H. Vanherzeele / Potassium titanyl phosphate: properties and new applications // J. Opt. Soc. Am. B. – 1989. – Vol. 6, № 4. – P. 622-633.
2. J. Bourderionneta, A. Brignona, J.-P. Huignarda, R. Freyb / Influence of aberrations on fundamental mode of high power rod solid-state lasers // Opt. Commun. – 2002. – Vol. 204. – P. 299-310.

Особенности механического разрушения диэлектрических материалов в процессе импульсной лазерной обработки

^a Шершень Т. А., ^a Романов О. Г., ^a Мельникова Е. А.

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

Экспериментально и теоретически исследованы процессы, протекающие в диэлектрических материалах (на примере полиметилметакрилата и оконного стекла) при воздействии на них импульсного лазерного излучения наносекундной длительности. Разработана теоретическая модель термомеханического воздействия импульсного лазерного излучения, установлены зависимости возникающих термоупругих напряжений, изменения плотности, температуры в различные моменты времени при различных интенсивностях воздействия. На основе сравнительного анализа экспериментальных данных и результатов численного моделирования определен предел прочности исследованных материалов при обработке лазерными импульсами наносекундной длительности.

Ключевые слова: абляция, механическое повреждение, образование дефекта, лазерное разрушение, термоупругие напряжения.

Введение

Лазерная обработка на сегодняшний день является востребованным методом модификации структуры различных материалов. Несмотря на большой объем исследований, проводимых по данной тематике [1-5], в настоящее время не существует единого подхода к описанию воздействия лазерного излучения наносекундной длительности на прозрачные диэлектрические материалы.

При импульсном энерговыделении в ограниченном объеме материала, происходящем вследствие воздействия импульсного лазерного излучения, существенную роль в модификации структуры материала могут играть термомеханические процессы [6]. Взаимодействие термоупругих напряжений сжатия, вызванных лазерным нагревом, со свободной поверхностью облучаемого образца приводит к появлению достаточно больших растягивающих напряжений, которые могут вызвать механическое разрушение материала. Взаимодействие начальной волны сжатия со свободной поверхностью мишени вызывает развитие волны растяжения, распространяющейся вглубь материала за волной сжатия. Напряжение растяжения нарастает с глубиной и может превысить динамический предел прочности материала, что вызовет механическое отделение и абляцию переднего слоя мишени.

1. Формирование микродефектов в слоях прозрачных диэлектриков

Эксперимент по формированию микродефектов в слоях прозрачных диэлектриков проводился на установке фирмы Lotis-ТП «Учебно-исследовательская лазерная система безмасковой фотолитографии ММС-02». Установка включает в себя лазер на алюмо-иттриевом гранате с диодной накачкой, электрооптической модуляцией добротности резонатора и преобразованием длины волны излучения основной частоты генерации в излучение второй, третьей и четвертой гармоник в частотном режиме. Также установка включает в себя поляризационные ослабители энергии, фокусировки излучения на образце и механическую систему линейных перемещений. Лазер работает на трех длинах волн (532нм, 355нм, 266нм), частота повторения импульсов 500 Гц, длительность одиночного импульса излучения 12-15нм. На данной установке были созданы микродефекты на оконном стекле и полиметилметакрилате (ПММА).

На рисунке 1 показаны микродефекты на стекле. При несфокусированном пучке и малой мощности отверстия не наблюдается. При средней мощности и фокусировке на глубине появляется отверстие с расплавом (рис. 1, *а*). При средней мощности и фокусировке над поверхностью материала наблюдается раскалывание стекла на верхней (рис. 1, *б*), а также на нижней поверхностях стекла.

Микродефекты, полученные в слоях ПММА, представлены на рисунке 2. Аналогично, как и для стекла, при не сфокусированном пучке малой мощности отверстия не наблюдается, при фокусировке над поверхностью появляются раскалывание пластика (рис. 2, *а*), а при средней мощности и фокусировке на глубине появляется отверстие с расплавом (рис. 2, *б*). Так же, как и у стекла, микродефекты формируются как на верхней, так и на нижней поверхностях материала.

Из проведенного эксперимента сделан вывод, что порог интенсивности лазерного излучения, при котором происходит разрушение материала у ПММА меньше, чем у стекла.

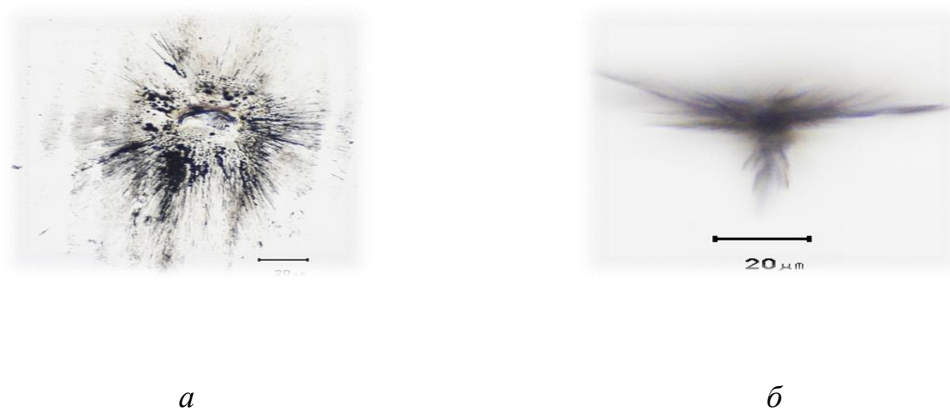


Рисунок 1. Микродефекты на стекле: *а* – мощность и фокусировка в глубине (появляется отверстие с расплавом); *б* – фокусировка над поверхностью (раскалывание стекла).

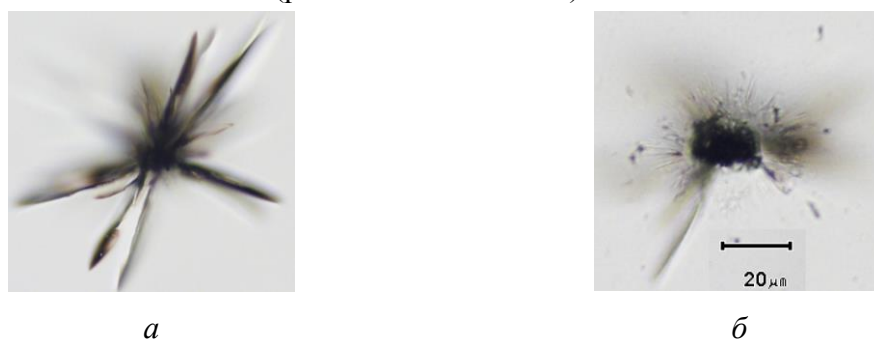


Рисунок 2. Микродефекты в слое ПММА: *а* – фокусировка над поверхностью; *б* – мощность и фокусировка в глубине (появляется отверстие с расплавом).

2. Расчет характеристик процесса лазерной обработки диэлектрических материалов и обсуждение результатов

Моделирование процессов термомеханического разрушения исследуемых материалов было проведено путем численного решения уравнений движения среды в форме Лагранжа при наличии локального импульсного источника тепловыделения [7]. При моделировании использовались следующие характеристики диэлектрических материалов [5]: оконное стекло: коэффициент пропускания $\tau_l = 90\%$, коэффициент

поглощения $k_\lambda=0,23\text{см}^{-1}$, оптическая плотность $D_\lambda=0,046$, плотность $\rho=2500\text{ кг/м}^3$, теплоемкость $c=0,67\text{ кДж/кг}^\circ\text{С}$, коэффициент теплопроводности $\lambda_s=0,76\text{ Вт/м}^\circ\text{С}$, коэффициент температуропроводности $a=3,4\cdot10^{-7}\text{ м}^2/\text{с}$, скорость звука в материале $u=5640\text{ м/с}$, температурный коэффициент линейного расширения $\alpha=80\cdot10^{-5}\text{ }^\circ\text{С}$, параметр Грюнайзена $\Gamma=2$; ПММА: коэффициент пропускания $\tau_\lambda=92,6\%$, коэффициент поглощения $k_\lambda=0,167\text{ см}^{-1}$, оптическая плотность $D_\lambda=0,033$, плотность $\rho=1200\text{ кг/м}^3$, теплоемкость $c=1,05\text{ кДж/кг}^\circ\text{С}$, коэффициент теплопроводности $\lambda_s=0,162\text{ Вт/м}^\circ\text{С}$, коэффициент температуропроводности $a=1\cdot10^{-7}\text{ м}^2/\text{с}$, скорость звука в материале $u=2600\text{ м/с}$, температурный коэффициент линейного расширения $\alpha=8\cdot10^{-5}\text{ }^\circ\text{С}$, параметр Грюнайзена $\Gamma=2$ [5].

В таблице 1 приведены характеристики лазерной установки; показаны значения интенсивностей, при которых производился расчет параметров лазерной обработки диэлектрических материалов.

Таблица 1. Характеристики лазерной установки

Название	1	2	3	4	5	...	11
Энергия излучения, мДж	0.06	0.39	0.79	1.18	1.57	...	3.93
Интенсивность излучения, МВт/см ²	76	500	1000	1500	2000	...	5000
Диаметр/ площадь пучка, мкм/см ²	100/7.85*10 ⁻⁵						
Длительность импульса, нс	10						

Результаты расчета изменения давления, температуры, скорости движения и плотности среды в поперечном и продольном направлениях для оконного стекла представлены на рисунке 3. Рассмотрим более детально происходящие процессы в продольном (вдоль оси лазерного пучка) направлении в стекле (рис. 3, *а – ж*). Как видно, при поглощении энергии короткого лазерного импульса в поверхностном слое происходит локальный нагрев (рис. 3, *а*) и увеличение давления (рис. 3, *б*). Наличие градиента давления $\Delta P/\Delta r$ между областью, в которой произошло энерговыделение, и невозмущенной областью внутри среды вызывает движение частиц среды с положительной скоростью ($u > 0$), направленной вглубь материала (рис. 3, *е*). В то же время в приповерхностном слое частицы среды приобретают отрицательную скорость ($u < 0$), направленную в свободное пространство над поверхностью (рис. 3, *е*). При этом уменьшается плотность вещества в поверхностном слое и формируется биполярная акустическая волна (рис. 3, *з*). Волны давления, скорости и плотности вещества при своем распространении в глубь среды со скоростью звука характеризуются наличием положительной (объемное сжатие) и отрицательной (объемное растяжение) фаз. Нужно отметить, что локальный нагрев вследствие поглощения излучения практически не влияет на характер взаимодействия. Результаты расчета изменений давления, плотности и скорости движения в поперечном (относительно оси лазерного пучка) направлении приведены на рисунке 3 *в, д, ж*, соответственно. Так, из анализа поперечной структуры возбуждаемого акустического импульса (рис. 3, *в*) можно сделать вывод о размере возможной зоны разрушения материала.

Моделирование процессов, протекающих в ПММА при воздействии на него лазерного излучения, показало схожие результаты.

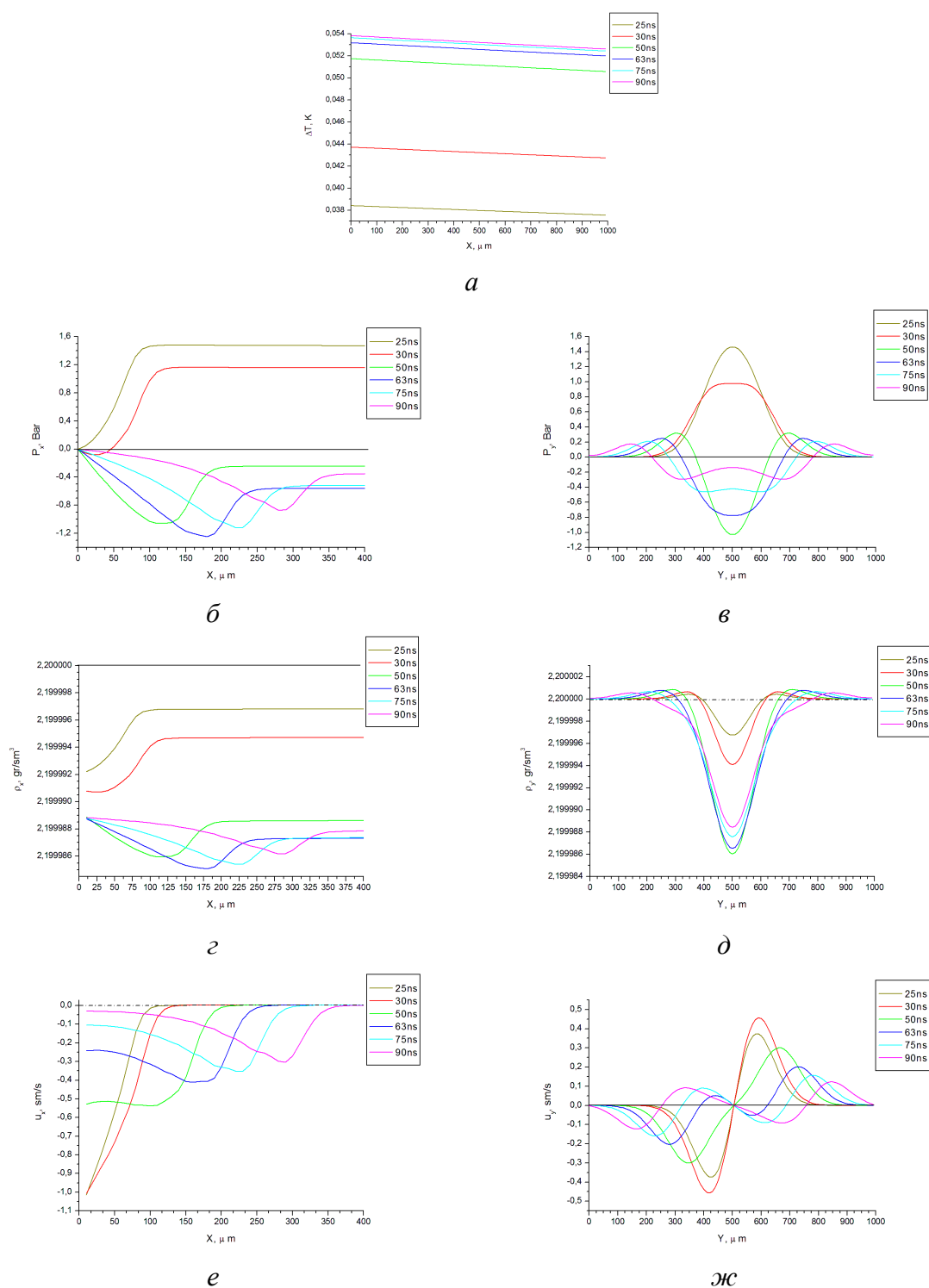


Рисунок 3. Зависимости температуры (а), давления (б, в), плотности (г, д) и проекций скоростей (е, ж) в направлениях x (б, г, е) и y (в, д, ж) в различные моменты времени для стекла при значении интенсивности $I = 76 \text{ МВт/см}^2$

Из анализа зависимости амплитуды генерируемого акустического импульса от параметров лазерного излучения были определены интенсивности, при которых может происходить разрушение материала: для ПММА $I = 1500 \text{ МВт/см}^2$, а для стекла – 2000 МВт/см^2 . При этом предел прочности материалов при данных условиях: для ПММА составляет $P = -26 \text{ Бар}$, а для оконного стекла – -32 Бар .

Заключение

В работе исследованы процессы взаимодействия лазерного излучения наносекундной длительности с прозрачными диэлектриками на примере оконного стекла и полиметилметакрилата. Установлены зависимости изменения давления, температуры, скорости движения и плотности среды в поперечном и продольном направлениях для данных материалов в различные моменты времени при различных интенсивностях.

Литература

1. Богданова, М. А. Особенности взаимодействия лазерного излучения с прозрачными диэлектриками – МГТУ им. Баумана – Москва 2012. – 15с.
2. Термоупругий и абляционный механизмы лазерного повреждения поверхности прозрачных твердых тел / М. Ф. Колдунов, А. А. Маненков, И. Л. Покотило // Квант. электрон. – 1998. – Том 25, № 3. – С. 277–281.
3. Механическое разрушение прозрачных твердых тел лазерными импульсами разной длительности / М. Ф. Колдунов, А. А. Маненков, И. Л. Покотило // Квант. электрон. – 2002. – Том 32, № 4. – С. 335–340.
4. Виноградов Б. А., Перепелкин К. Е., Мещерякова Г. П. Действие лазерного излучения на полимерные материалы: Научные основы и прикладные задачи. В двух книгах. Кн. 1. – СПб.: Наука, 2006. – 379с.
5. Виноградов Б. А., Перепелкин К. Е., Мещерякова Г. П. Действие лазерного излучения на полимерные материалы: Научные основы и прикладные задачи. В двух книгах. Кн. 2. – СПб.: Наука, 2007. – 448с.
6. Эффективность различных механизмов лазерного разрушения прозрачных твердых тел / М. Ф. Колдунов, А. А. Маненков, И. Л. Покотило // Квант. электрон. – 2002. – Том 32, № 7. – С. 623–628.
7. Численное моделирование термомеханических процессов при поглощении лазерного излучения в пространственно-неоднородных средах / О. Г. Романов, Г. И. Желтов, Г. С. Романов // Инженерно-физический журнал. – 2011. – Т. 84, № 4. – С. 715–722.

Properties of mechanical destruction of the dielectric materials in the process of pulse laser treatment

^a Shershen T. A., ^a Romanov O. G., ^a Melnikova E. A.

^a *Belarusian State University, 220030 Minsk, Belarus*

Processes in dielectric materials (polymethylmethacrylate, and window glass) that are affected by pulsed laser radiation of nanosecond duration have been investigated experimentally and theoretically. A theoretical model of the thermomechanical effect of pulsed laser radiation has been worked out, the dependences of emerging thermal stress have been set, changes in the density and temperature at different times at different intensities of exposure. On the basis of a comparative analysis of the experimental data and results of numerical simulation the strength limit of the investigated materials in the processing of nanosecond laser pulses has been determined.

Keywords: ablation, mechanical damage, defect formation, laser destruction, thermoelastic stresses.

Оптические приборы, материалы и технологии

Градуировка фотоэмиссионного пирометра с использованием моделирования

Е.А. Вязова^а, К.Н. Каспаров^а, Н.С. Метельская^б, О.Г. Пенязьков^а

^а *Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь*

^б *Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, 220072, Минск, Беларусь
email: viazava.kate@gmail.com*

Предложен метод градуировки пирометра без использования эталонного температурного излучателя. Показано, что такая градуировка даёт удовлетворительное совпадение с градуировкой, выполненной по эталону. Приведены причины, объясняющие несовпадение градуировочных кривых.

Ключевые слова: фотоэмиссионные измерения температуры, градуировка

Введение

Фотоэмиссионный метод измерения температуры основан на зависимости распределения фотоэлектронов внешнего фотоэффекта по энергиям от распределения энергии в спектре излучения нагретого тела. В этом методе измерение сигнала фотоэлектронного датчика в двух спектральных областях происходит путем модуляции не светового, а электронного потока, что легко осуществляется на частоте 1 МГц и позволяет измерять интегральную цветовую температуру быстропротекающих процессов с временным разрешением 1 мкс. Еще одним немаловажным преимуществом является то, что температура, измеренная этим методом, близка к истинной температуре, так как слабо зависит от излучательной способности объекта [1,2]. Теоретические основы метода и его экспериментальное и метрологическое подтверждение приведены в [3,4].

1. Градуировка по эталону

Градуировка фотоэмиссионного пирометра осуществляется следующим образом. При различных температурах эталонной ленточной температурной лампы регистрируются осциллограммы процесса $U(t)$ при модуляции электронного потока (Рис. 1) и по отношению уровней этого сигнала строится градуировочная кривая $k(T)$.

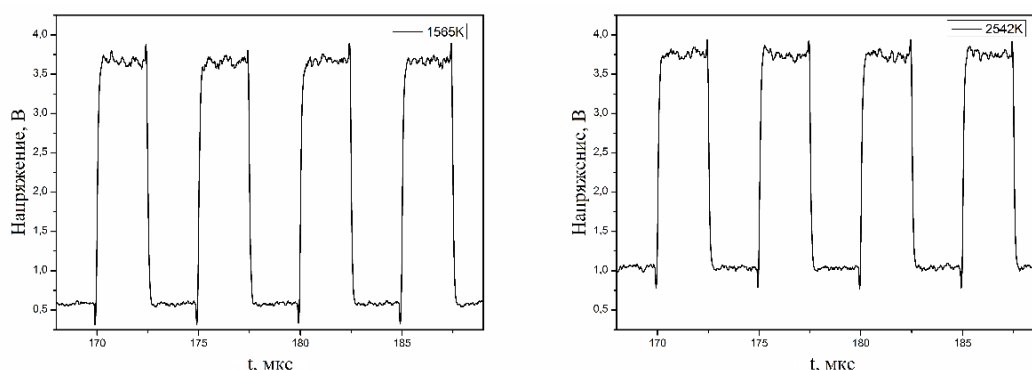


Рис. 1. Типичные осциллограммы сигналов на аноде ФЭУ-114 при различных температурах

2. Модельная градуировка

Аналитическое отношение $k(T)$ выражается следующим образом:

$$k(T) = \frac{i_0}{i_T} = \frac{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \tau(\lambda) I(\lambda, T) S(\lambda, U_0) d\lambda}{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \tau(\lambda) I(\lambda, T) S(\lambda, U_T) d\lambda}, \quad (1)$$

где i_0 – ток в отсутствие тормозящего поля (незапертый), i_T – ток при данном тормозящем напряжении U_T (запертый), $\tau(\lambda)$ – функция пропускания среды; $I(\lambda, T)$ – функция Планка; $S(\lambda, U_0)$ – спектральная характеристика ФЭУ в отсутствие тормозящего поля в области $(\lambda_{min}; \lambda_{max})$, $U_0 = 0$; $S(\lambda, U_T)$ – спектральная характеристика ФЭУ при данном тормозящем напряжении $U_T < 0$, длинноволновая граница которой $\lambda_T < \lambda_{max}$ определяется областью существования функции $S(\lambda, U_T)$.

Процесс моделирования градуировки сводится к аппроксимации спектральных характеристик ФЭУ и расчету числителя и знаменателя в формуле (1) при различных температурах в функции Планка.

Спектральные характеристики были получены для ФЭУ-114 (Рис. 2), имеющего мультищелочной (Sb-Na-K-Cs) фотокатод, с использованием дифракционного монохроматора МДР-23 при постоянной полуширине монохроматических световых потоков 5.2 нм. С использованием этих характеристик была рассчитана градуировочная кривая (Рис. 3, кривая 1). Для проверки модели в том же диапазоне температур была выполнена градуировка пирометра по эталонной температурной лампе (Рис. 3, кривая 2).

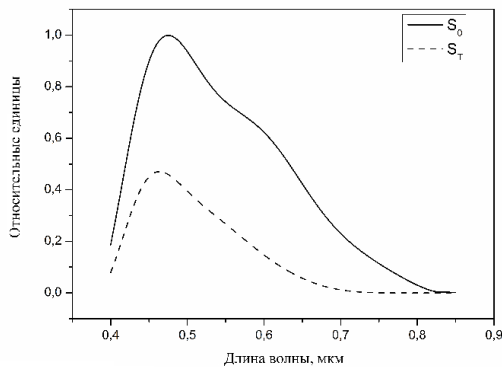


Рис. 2. Относительные спектральные характеристики в отсутствие тормозящего напряжения (S_0) и при тормозящем напряжении $-0,6$ В (S_T) при напряжении питания ФЭУ 1350 В

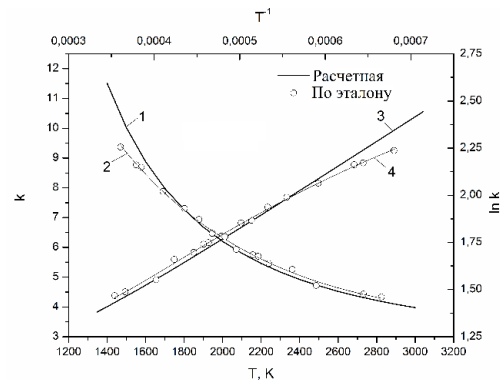


Рис. 3. Расчетная (1) и полученная с использованием эталона (2) градуировочные кривые $k(T)$ и их преобразование в координатах $\ln k - (T^{-1})$ (3) и (4) соответственно

Расчетная градуировка 1 даёт удовлетворительное совпадение с градуировкой 2, полученной с использованием эталона, в диапазоне температур 1600-2825 К. Для цветовой температуры в пределах применимости закона Вина градуировочная кривая (2) в координатах $\ln k - T^{-1}$ должна быть линейной [5]. Кривые 3 и 4 совпадают также для температур >1600 К. Основной причиной несовпадения градуировок и отклонения от линейности кривой 4 при температурах ниже 1600 К является то, что при проведении эксперимента в области низких температур нарушается соответствие распределения электронов по энергиям и распределения энергии в спектре нагретого тела. Причина этого – конструктивные особенности датчика и условия его засветки.

3. Неуправляемый ток

В фотоэмиссионных измерениях температуры датчик – фотоэлектронный прибор – является не только детектором, но и анализатором излучения. Правильность

этого анализа определяет и точность, и достоверность измерения температуры. Поэтому важно знать свойства датчика, как анализатора излучения, во всей области его спектральной чувствительности. Фактически, фотоэлектронный прибор (фотоэлемент, ФЭУ), в котором поток фотоэлектронов модулируется тормозящим электрическим полем, является полосовым светофильтром с перестраиваемой характеристикой, коротковолновая граница которой с увеличением тормозящего поля смещается в сторону коротких длин волн.

В качестве такого датчика может быть использован ФЭУ, у которого между катодом и первым динодом есть по крайней мере один электрод, имеющий независимый вывод на цоколь прибора. Таким электродом в большинстве ФЭУ является модулятор, представляющий собой цилиндр с дном, в котором есть отверстие для прохождения электронов. В готовом приборе его назначение – создать предварительное ускоряющее поле, собирающее максимальное количество фотоэлектронов по кратчайшим траекториям на первый динод. В процессе изготовления прибора при создании фотокатода составляющие его элементы Sb, K и Na напыляются на торцевое окно баллона ФЭУ направленными потоками из источников, расположенных в чашке модулятора. Цезий распыляется в объеме прибора из другого источника последним, и может оседать на всех электродах, что делает их также фоточувствительными, так как снижает электронное сродство поверхности χ : для цезия $\chi = 0,1$ эВ, для калия – $1,1$ эВ, для натрия – $1,5$ эВ.

Прошедший через полупрозрачный фотокатод световой поток может попадать на боковые поверхности катодной камеры, модулятор и первый динод. Траектории электронов, эмитированных с поверхности катодной камеры зависят от геометрии объема катодной камеры, места вылета и вектора начальной скорости электрона, а также напряженности электрического поля [3,6]. Небольшое отрицательное относительно фотокатода напряжение на модуляторе создает для некоторых (быстрых) электронов с фотокатода фокусирующую линзу, что увеличивает ток прибора, но отсекает медленные электроны. Для электронов, эмитированных с модулятора, его отрицательный потенциал является ускоряющим. Поэтому часть этих электронов попадает или на фотокатод и находящиеся под потенциалом катода боковые стенки катодной камеры, или, ускоренные еще полем первого динода, проникающим в отверстие модулятора, попадают на первый динод, где вызывают вторичную эмиссию. К этому току добавляется ток фотоэмиссии с поверхности первого динода. Эти токи – с модулятора и первого динода – создают незапираемый ток ФЭУ, величина которого зависит от спектрального состава излучения и условий освещения фотокатода. Эта неуправляемая добавка тока к уровню модулированного тока фотокатода искажает распределения электронов по энергиям, эмитированных с катода.

Для объяснения этого явления выполнены градуировки пирометра $k(\lambda)$ при освещении фотокатода монохроматическими световыми потоками.

Измерения выполнялись при двух условиях засветки фотокатода: неколлимированными и коллимированными световыми потоками от призменного монохроматора М4QIII. В первом случае прошедший через полупрозрачный фотокатод свет попадал на боковые поверхности катодной камеры ФЭУ и 1-й динод, во втором – только на 1-й динод. Уровень сигнала ФЭУ или изменялся по спектру в соответствии с изменением спектральной чувствительности фотокатода, распределением энергии в спектре лампы и линейной дисперсии монохроматора при постоянных щелях монохроматора и постоянной температуре тела накала лампы, или поддерживался постоянным по спектру изменением ширины щелей монохроматора или изменением температуры тела накала (током накала) лампы.

При коллимировании света на выходе монохроматора трубкой длиной 112 мм и диаметром 3,2 мм диаметр светового пучка на фотокатоде ФЭУ равен ~5 мм. Отверстие в модуляторе – квадрат 6х6 мм, вокруг которого расположены источники, из которых на торцевую поверхность стеклянного баллона напыляются Na, K и Sb при формировании полупрозрачного фотокатода.

На рисунке 4 представлены кривые зависимости спектрального отклика верхнего (немодулированного) (кривая 1) и нижнего (кривая 2) уровней при неизменной ширине щелей монохроматора (0,16 мм) в условиях освещения фотокатода коллимированным светом. Спектральная чувствительность ФЭУ S_λ (кривая 3) получена с учётом распределения энергии в спектре лампы и приведена в абсолютных единицах, так как это является характеристикой работы ФЭУ в режиме ограничения фототока тормозящим потенциалом. Она получена с использованием градуированного в А/Вт эталонного фотодиода ФД-24К.

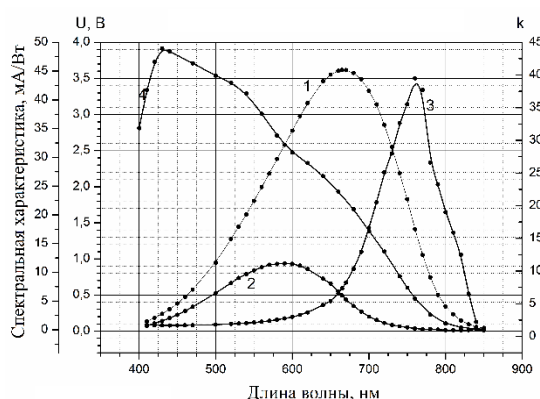


Рис. 4. Спектральная зависимость немодулированного (1) и модулированного (2) сигналов пирометра, коэффициента модуляции $k(\lambda)$ (3) при освещении коллимированным световым потоком и спектральная характеристика ФЭУ(4)

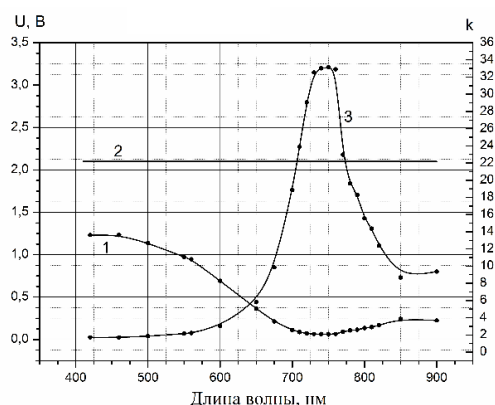


Рис. 5. Спектральная зависимость модулированного (1) и немодулированного (2) сигналов пирометра, коэффициента модуляции $k(\lambda)$ (3) при освещении неколлимированным световым потоком

На рисунке 5 приведена спектральная зависимость нижнего (модулированного) уровня сигнала (кривая 1), верхний уровень которого (кривая 2) поддерживается постоянным ~2,1 В за счёт изменения ширины щелей монохроматора в условиях освещения фотокатода неколлимированными пучками света непосредственно от монохроматора. По кривым 1,2 (Рис. 4-5) вычислены их отношения k (кривые 3).

На длине волны ~760 нм обе кривые 3 имеют максимум, а при увеличении длины волны коэффициент модуляции k резко уменьшается, потому что при ≥ 760 нм ток фотокатода полностью запирается тормозящим полем.

Ещё больше влияние незапираемого тока проявляется в области красной границы фотокатода. Это видно из Рис. 5, где в области 840 нм рост нижнего уровня запираемого тока продолжается до 900 нм, где у мультищелочного катода нет эмиссии электронов. Такой рост незапертого тока объясняется эмиссией с 1-го динода. Источником её являются атомы цезия. Максимум чувствительности цезия на металле приходится на длину волны ≥ 800 нм [3, стр. 9-13].

С увеличением тормозящего напряжения и длины волны сильнее проявляется влияние засветки на величину коэффициента модуляции. Это видно из приведённой Таблицы 1 и гистограммы (Рис. 6). На длинах волн 371, 467, 528 и 572 нм значения $k(\lambda)$

одинаковые при освещении фотокатода как коллимированным, так и неколлимированным светом.

Таблица 1. Влияние засветки на величину коэффициента модуляции

-U _з , В	$\lambda = 591$ нм			$\lambda = 636$ нм		
	Засветка			Засветка		
	Нет	Есть	Δk	Нет	Есть	Δk
0.5	2.86	2.69	0.17	4.64	4.22	0.42
0.6	3.51	3.22	0.29	6.97	5.69	1.28

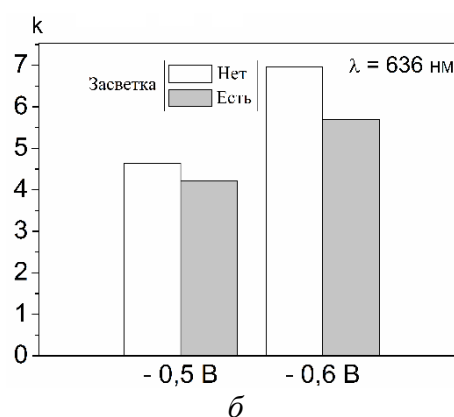
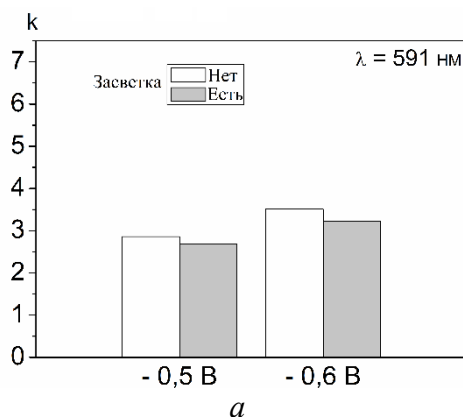


Рис. 6. Влияние засветки на величину коэффициента модуляции на длинах волн 591 нм (а) и 636 нм (б) при тормозящих напряжениях $-0,5$ В и $-0,6$ В

Выводы

Возможна градуировка фотоэмиссионного пирометра данной конструкции без использования эталонного температурного излучателя при температурах выше 1600 К.

После запирающего тока катода, на длинах волн >760 нм и температурах <1600 К, анодный ток обязан своим происхождением эмиссии с модулятора и стенок катодной камеры при их засветке и эмиссии с 1-го динода.

Литература

1. Каспаров К.Н. Фотоэмиссионные измерения температуры. Эффективная длина волны // Измерительная техника. – 2004. – №6. – С. 34 (Kasparov, K.N. Photoelectron Emission Measurements of Temperature. Effective Wavelength / K.N. Kasparov // Measurement techniques. – 2004. Vol. 47, №6. – P. 578–584)
2. Каспаров К.Н. Фотоэмиссионные измерения температуры. Два подхода к определению методической погрешности // Измерительная техника. – 2004. – №8. – С. 62 (Kasparov, K.N. Photoemission Temperature Measurements. Two Approaches to the Determination of the Procedural Error / K.N. Kasparov // Measurement techniques. – 2004. Vol. 47, №8. – P. 835–841)
3. Фотоэмиссионный анализ оптического излучения / Каспаров К.Н. – Минск: Беларуская навука, 2011.
4. Kasparov K.N., Ivlev G.D., Belaziorava L.I., Mironov V.N., Penyazkov O.G. High temperature measurement in fast phenomena by spectrometry of photoelectrons // High Temperatures-High Pressures. 2012. Vol. 41, No. 5. Pp. 325–340.
5. Шейндлин М.А., Кириллин А.В. Быстродействующая автоматизированная система высокотемпературных (2500–6000) измерений при нагреве лазерным излучением // Теплофизика высоких температур. – 1981. – Т. 19, № 4. – С. 839–848

6. Белозёрова Л.И., Каспаров К.Н. Моделирование траекторий фотоэлектронов в фотоумножителе при использовании его в качестве энергоанализатора // Вести НАН Беларуси, сер. физ.-техн. наук. – 2009. – №2. – С. 119–123

Пространственные и цветовые характеристики излучения светодиодных ламп

Крейдич А.В.^а, Никоненко С. В.^а, Машедо Н. В.^б, Гурский А.Л.^с

^а Институт физики НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

^б ОАО «Испытания и сертификация бытовой и промышленной продукции «БЕЛЛИС»,
220029 Минск, Беларусь

^с Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Минск, Беларусь

E-mail: s.nikonenko@dragon.bas-net.by

В докладе рассмотрены результаты исследования пространственного распределения силы света и цветовых характеристик светодиодных ламп различной конструкции. Показано, что измерение углового распределения силы света более точно отражает характеристики излучения светодиодных ламп, чем измеренное значение силы света вдоль направления их механической оси. Показано, что заявленные производителями цветовые характеристики светодиодных ламп не соответствуют нормам, установленным действующими техническими нормативными правовыми актами.

Ключевые слова: колориметрия, гониофотометрия, пространственное распределение силы света, светодиодные лампы.

Введение

Интенсивное развитие светодиодных технологий обусловили широкое распространение различных светотехнических изделий на основе светодиодов (СИД), постепенно вытесняя с рынка не только традиционные лампы накаливания, но и компактные энергосберегающие лампы [1]. Одновременно с этим стали актуальными задачи корректного измерения параметров их излучения и оценки степени его опасности для человека (фотобиологической безопасности). Проблема вызвана тем, что для измерения характеристик СИД и изделий на их основе долгое время применяли фотометрические методы измерений, разработанные в рамках классической фотометрии, когда лампа накаливания была основным типом источников излучения. Как следствие, эти методы не учитывают характерных особенностей излучения светодиодов. Например, пространственное распределение мощности излучения различных СИД могут иметь значимые отличия, что оказывает влияние на оценку их фотометрических характеристик излучения [2]. СИД-лампы конструктивно являются более сложными изделиями, в которых могут использоваться десятки СИД-чипов. Для обеспечения качества и безопасности в применении СИД-ламп необходимо точно, а главное корректно измерять их оптические характеристики, что особенно важно при конструировании, производстве и техническом обслуживании светотехнических изделий на основе СИД. Цель данной работы – исследование пространственного распределения силы света и цветовых характеристик СИД-ламп различной конструкции.

1. Экспериментальные образцы СИД-ламп

Для экспериментальных исследований были отобраны серийно выпускаемые СИД-лампы различной конструкции, которые представлены на рынке в Беларуси: №1 – LED G45 3,5W E14 4800K (H.E.H.I Co., ltd); №2 – GLD-MR16-3-230-GU10-6 (General lighting Co., Ltd); №3 – SGL5E27 (Industrial CO, Ltd,); №4 – GLD-MR16-2-230-GU5.3-6500 (General lighting Co., Ltd); №5 – G4-3W-220V (Geniled). Основные характеристики ламп, заявленные изготовителями, приведены в табл. 1. Внешний вид отобранных для исследований ламп представлен на Рис. 1.

Табл. 1. Основные характеристики СИД-ламп

№ СИД-ламп	Напряжение питания, В	Потребляемая мощность, Вт	Световой поток, лм	Тип цоколя
1	220	3	210	G4
2	100-240	2	150	GU5.3
3	100-240	3	220	GU10
4	220	3,5	280	E14
5	220-240	5	468	E27

Основные конструктивные особенности ламп следующие: в лампах №№ 1 – 4 СИД-чипы расположены перпендикулярно механической оси ламп, а в лампе № 5 они расположены вдоль. Рассеиватели ламп №№ 1 и 3 имеют матовое покрытие. Рассеиватели ламп №№ 2 и 4 имеют полупрозрачное матовое покрытие. Колба лампы № 5 прозрачная.



№1



№ 2



№ 3



№ 4



№ 5

Рис. 1. Светодиодные лампы

2. Экспериментальные исследования пространственного распределения силы света светодиодных ламп

Измерение пространственного распределения силы света СИД-ламп проводились в Институте физики НАН Беларуси на установке «Простор ЛД-СИД» [3]. Установка включает: гониометрическую систему, фотометрический блок, блок системы питания, контроля температуры СИД. Основные метрологические характеристики «Простор ЛД-СИД»: спектральный диапазон измерения мощности излучения от 350 до 1100 нм; диапазон воспроизведения угла поворота от -110° до $+110^\circ$; относительная расширенная неопределённость ($k=2$) воспроизведения угла поворота 0,08 %; относительная расширенная неопределённость ($k=2$) воспроизведения расстояния от источника до входной апертуры приемника 0,04 %; диапазон измерения силы света от 0,01 до 60 кд; относительная суммарная стандартная неопределённость измерений пространственного распределения силы света = 1,04 %..

При подготовке измерений, каждую СИД-лампу устанавливали на специальный держатель, который, в свою очередь, закреплялся на гониометре. Исследуемая лампа располагалась в горизонтальной плоскости вдоль оптической оси установки «Простор ЛД-СИД» таким образом, чтобы оптическая ось проходила через центр излучающей поверхности лампы. Фотометрическая головка устанавливалась на расстоянии 1,5 м от лампы. Перед измерениями лампы прогревались в течение 30 мин. Измерение пространственного распределения излучения СИД-ламп проводилось с шагом 2° и повторялось в каждой точке 10 раз. Число полных циклов измерения для каждой лампы 5. Затем исследуемая лампа смещалась на 30° в вертикальной плоскости перпендикулярно оптической оси и измерения повторялись. Питание ламп осуществлялось от обычной сети питания 220 В. Условия проведения измерений соответствовали рекомендациям [4, 5].

Результаты измерений представлены на Рис. 2. Из рисунка видно, что пространственное распределение силы света имеет неоднородный характер в заданных плоскостях измерений для всех типов СИД-ламп. Для лампы № 1 со сплошным матовым покрытием рассеивателя максимальное относительное отклонение силы света при угле 30° относительно оптической оси составило 9,5 %. Для ламп № 2 и № 4 с полупрозрачным матовым покрытием рассеивателя, максимальное относительное отклонение силы света при угле относительно оптической оси 30° составило от 2,7 и 3,4 % соответственно. Для лампы № 5 наблюдается существенное отклонение индикатрис силы света между собой в заданных плоскостях измерения, при этом максимальное относительное отклонение силы света при угле относительно оптической оси 75° составило 37,7 %.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- относительно равномерное пространственное распределение излучения ламп №№ 1 – 4 по сравнению с лампой №5 обусловлена в первую очередь наличием матового рассеивателя ламп;
- более значимое отклонение силы света, при угле 30° для лампы № 1 по сравнению с лампами № 2 и № 4, обусловлено влиянием формы рассеивателя;
- существенные отличия в индикатрисах силы света лампы № 5 обусловлено влиянием пространственной неточностью посадки светодиодных кристаллов и дефектов колбы лампы;
- пространственное распределение силы света более точно отражает характеристики излучения СИД-ламп, чем сила света, измеренная вдоль направления механической оси СИД-ламп.

4. Экспериментальные исследования цветовых характеристик светодиодных ламп

Измерение цветовых характеристик СИД-ламп проводилось в ОАО «БЕЛЛИС» с использованием установки созданной на базе оборудования производства фирмы Bentham Instruments Ltd., включающей: интегрирующую двойную спектрометрическую систему IDR300, интегрирующую сферу IS1800, источник питания Extech 6720, измеритель мощности Yokogawa WT210, эталонную лампу TSRF–1800–250 W. Все оборудование имело актуальные сертификаты о калибровке.

При проведении измерений координат цветности x, y , коррелированной цветовой температуры T_{cp} и индекса цветопередачи R_a применялись методы измерений, основанные на использовании интегрирующей сферы, рекомендованные в [6 – 9]. При подготовке к измерениям, каждый образец СИД-ламп устанавливали на

специальный держатель внутри интегрирующей сферы IS1800 и прогревался в течение 30 мин. Результаты измерений представлены в Табл. 2.

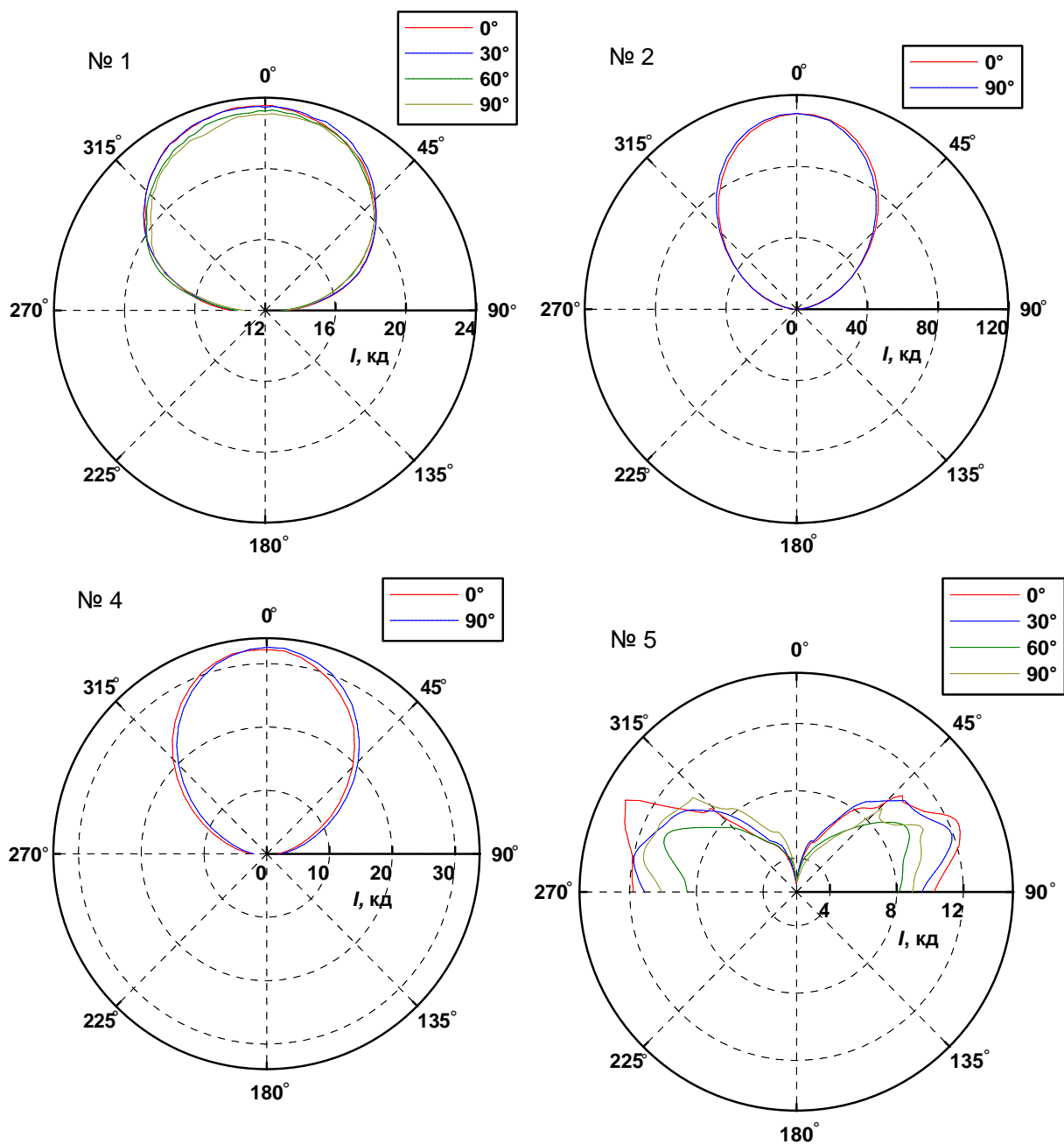


Рис. 2. Пространственное распределение силы света СИД-ламп № 1, № 2, № 4 и № 5

Согласно [9] для СИД-ламп общего назначения рекомендован ряд следующих значений T_{cp} с соответствующими координатами цветности : $T_{cp} = 6400$, $x = 0,313$, $y = 0,337$; $T_{cp} = 5000$, $x = 0,346$, $y = 0,359$; $T_{cp} = 4040$, $x = 0,380$, $y = 0,380$; $T_{cp} = 3450$, $x = 0,409$, $y = 0,394$; $T_{cp} = 2940$, $x = 0,440$, $y = 0,403$; $T_{cp} = 2720$, $x = 0,463$, $y = 0,420$. Индекс цветопередачи может иметь отклонение не более ± 3 % от заявленного производителем. Согласно [7] T_{cp} СИД-ламп не должна превышать ± 10 % от установленного номинала, а $R_a \geq 80$ %.

Из данных таблицы 2 видно, что цветовые характеристики СИД-ламп не удовлетворяют рекомендациям действующих ТНПА [6 – 9], регламентирующих эксплуатационные характеристики излучателей на основе СИД, даже с учетом того, что не все характеристики заявлены изготовителем.

Табл. 2. – Результаты измерений цветовых характеристик

Номер СИД-лампы		x	y	T_{cp} , К	R_a , %
3W G4 (№5)	Ном. ¹⁾	– ³⁾	– ³⁾	– ³⁾	– ³⁾
	№1	0,3503	0,3592	4837	70,8
	№2	0,3693	0,3793	4332	67,9
	№3	0,3512	0,3568	4784	70,6
3.5W E14 (№1)	Ном. ¹⁾	– ³⁾	– ³⁾	4800	> 85
	№1	0,3733	0,3645	4112	70,9
	№2	0,3697	0,3600	4190	71,6
	№3	0,3719	0,3628	4143	71,5
5W E27 (№3)	Ном. ¹⁾	– ³⁾	– ³⁾	4300	– ³⁾
	№1	0,3663	0,3637	4324	68,7
	№2	0,3142	0,3199	6491	70,3
	№3	0,3141	0,3203	6495	70,5
3W GU10 (№2)	Ном. ¹⁾	0,313 ²⁾	0,337 ²⁾	6500	– ³⁾
	№1	0,3151	0,3333	6347	70,6
	№2	0,3163	0,3337	6284	70,7
	№3	0,3167	0,3348	6258	70,6
2W GU5.3 (№4)	Ном. ¹⁾	0,313 ²⁾	0,337 ²⁾	6500	– ³⁾
	№1	0,3258	0,3416	5800	71,1
	№2	0,3333	0,3539	5468	70,5
	№3	0,3302	0,3487	5599	70,6
¹⁾ – Номинальное значение, заявленное изготовителем. ²⁾ - Данные координаты цветности соответствуют $T_{cp} = 6500$ К в соответствии с Приложением D стандарта IEC 60081 [6], для других значений T_{cp} в силу их нестандартных величин, таких значений нет и нет возможности их оценить. ³⁾ – данные параметры не заявлены изготовителем.					

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что покрытие и форма рассеивателя СИД-ламп, расположение СИД-чипов в лампе, существенно влияет на пространственное распределение интенсивности их излучения. Показано, что измерение углового распределение силы света более точно отражает

характеристики излучения СИД-ламп, чем измеренное значение силы света вдоль направления их механической оси. Показано, что заявленные производителями цветовые характеристики образцов СИД-ламп не соответствуют нормам, установленным действующими техническими нормативными правовыми актами.

Литература

1. *Blattner P* // 28th Session of the CIE: Proc. 28th Session of the CIE, Manchester, United Kingdom, June 28 – July 4, 2015. CIE 216:2015. Vol. 1. Part 1. P. 908.
2. *Nikanenka S. et al.* // 28th Session of the CIE: Proc. 28th Session of the CIE, Manchester, United Kingdom, June 28 – July 4, 2015. CIE 216:2015. Vol. 1. Part 1. P. 1389 – 1395.
3. *Никоненко С.В. и др.* // Доклады БГУИР. 2011. Т. 9, № 4. С. 101 – 109
4. CIE 127:2007 // Vienna, CIE Central Bureau, 2007. 32 p.
5. *Леихорн Г.* // Светотехника. 2015., № 4. С. 23 – 27
6. IEC 60081:2007 + A1:2000 + A2:2003 + A3:2005 + A4:2010 + A5:2013 // Geneva, IEC, 2013. 191 p.
7. Commission Regulation (EU) No 1194/2012 of 12 December 2012 implementing Directive 2009/125/EC of the European Parliament and of the Council with regard to ecodesign requirements for directional lamps, light emitting diode lamps and related equipment // Official Journal of the European Union. – 2012. – L 342.
8. Commission Regulation (EC) No 244/2009 of 18 March 2009 implementing Directive 2005/32/EC of the European Parliament and of the Council with regard to ecodesign requirements for non-directional household lamps // Official Journal of the European Union. – 2009. – L 76.
9. IEC 62612:2013 Self-ballasted LED lamps for general lighting services with supply voltages > 50 V - Performance requirements // Geneva, IEC, 2013. 92 p.

Метод определения оптических и микрофизических характеристик аэрозоля в условиях информационной неопределенности по данным многочастотного лидарного зондирования

В.В. Хомич, С. А. Лысенко

Белорусский государственный университет, 220030, Минск, просп. Независимости, 4
E-mail: vasili.khomich@gmail.com

Предложен метод решения обратной задачи многочастотного лидарного зондирования атмосферного аэрозоля, позволяющий восстанавливать пространственные распределения объемных концентраций аэрозольных компонентов, интегральное по трассе зондирования распределение аэрозольных частиц по размерам и комплексный показатель преломления частиц без каких-либо дополнительных данных для калибровки лидара и для доопределения обратной задачи. Метод основан на предположении, что средние размеры, дисперсии размеров и комплексные показатели преломления частиц каждой аэрозольной компоненты не меняются вдоль трассы зондирования, а количество спектральных каналов лидара больше количества аэрозольных компонентов.

Ключевые слова: аэрозоль, многочастотное зондирование, обратная задача, бескалибровочный метод.

Введение

Загрязнение атмосферного воздуха взвешенными частицами (аэрозолем) является одной из проблем, неблагоприятно влияющих на здоровье человека. Согласно многочисленным эпидемиологическим и токсикологическим данным [1], повышенное содержание в воздухе этих частиц напрямую влияет на развитие респираторных, сердечнососудистых и онкологических заболеваний. Кроме того атмосферный аэрозоль является одним из факторов, влияющих на глобальный радиационный баланс планеты.

Мощным инструментом исследования аэрозоля является многочастотный лидар, потенциально позволяющий получать информацию о пространственном распределении аэрозоля и составляющих его фракций оперативно и с высоким пространственным разрешением [2].

Настоящая работа посвящена решению задачи восстановления оптических и микрофизических параметров аэрозоля на вертикальных трассах в атмосфере из сигналов многочастотного лидара. Задача решается в рамках предположений об атмосферном аэрозоле, используемых в современных наземных сетях его мониторинга (AERONET, EARLINET, Cis-LiNet и др.) без привлечения дополнительных средств оптического зондирования.

1. Метод восстановления параметров аэрозоля

Дистанционное определение оптических и микрофизических параметров аэрозоля по данным многочастотного лидарного зондирования основано на решении уравнения лазерной локации, которое имеет вид:

$$P(\lambda_0, r) = A_0 P_0(\lambda_0) r^{-2} [\beta_{\pi, a}(\lambda_0, r) + \beta_{\pi, m}(\lambda_0, r)] \exp \left\{ -2 \int_0^r [\varepsilon_a(\lambda_0, x) + \varepsilon_m(\lambda_0, x)] dx \right\}, \quad (1)$$

где $P(\lambda, r)$ – мощность эхо-сигнала, P_0 – мощность посылаемого в атмосферу излучения; r – пространственная координата, отсчитываемая от источника излучения; A_0 – аппаратная константа, определяемая площадью приемника лидара и пропусканием света его оптическими элементами на длинах волн λ_0 ; ε_a и $\beta_{\pi, a}$ –

коэффициенты аэрозольного ослабления и обратного рассеяния; ε_m и $\beta_{\pi, m}$ – коэффициенты полного и обратного рассеяния света молекулами воздуха.

В рамках модели атмосферного аэрозоля, используемой в глобальной радиометрической сети AERONET и лидарных сетях EARLINET и Cis-LiNet, спектр размеров частиц описывается в формате двухмодального, лог-нормального распределения:

$$\frac{dV(a)}{d \ln a} = \sum_{v=1}^2 \frac{C_v}{\sqrt{2\pi}\sigma_v} \exp \left[-\frac{(\ln a - \ln a_v)^2}{2\sigma_v^2} \right], \quad (2)$$

где $v = 1$ соответствует мелкодисперсной моде, $v = 2$ – крупнодисперсной, C_v , a_v и σ_v – объемная концентрация, средний радиус и стандартное отклонение радиусов частиц моды v . Комплексный показатель преломления (КПП) частиц обеих мод полагается одинаковым и независимым от λ .

Пусть микрофизические параметры аэрозоля нужно оценить на некотором участке трассы $[r_1, r_2]$. Для уменьшения количества неизвестных величин в исходных уравнениях (1)–(2) полагаем, что параметры a_v и σ_v распределения (2), а также КПП частиц на исследуемом участке трассы постоянны. Произведение всех характеристик лидара, входящих в уравнения (1) и (2), и оптического пропускания участка $[0, r_1]$ заменим переменной:

$$K_0 = A_0 P_0(\lambda_0) \exp \left\{ -2 \int_0^{r_1} [\varepsilon_a(\lambda_0, x) + \varepsilon_m(\lambda_0, x)] dx \right\}. \quad (3)$$

Заменив оптические характеристики аэрозоля их интегральными соотношениями, перепишем уравнение (1) в дискретной форме, соответствующей последовательности отсчетов сигналов по переменной r :

$$L(\lambda_0, r_j) = \ln [P(\lambda_0, r_j) r_j^2] = \ln K_0 + \ln \left[\beta_{\pi, m}(\lambda_0, r_j) + \sum_{v=1}^2 C_v(r_j) \Omega_{\pi, v}(\lambda_0, a_v, \sigma_v, n, \chi) \right] - \\ - 2 \sum_{l=1}^j \omega_l \varepsilon_m(\lambda_0, r_l) - 2 \sum_{v=1}^2 \Omega_{\text{ext}, v}(\lambda_0, a_v, \sigma_v, n, \chi) \sum_{l=1}^j \omega_l C_v(r_l) \quad (4)$$

где ω_l – коэффициенты квадратурной формулы численного интегрирования, $j = 1, \dots, N_r$, N_r – количество отсчетов сигнала на исследуемом участке трассы, $\Omega_{\text{ext}, v}$ и $\Omega_{\pi, v}$ – полидисперсные сечения ослабления и обратного рассеяния частиц моды v , рассчитываемые для распределения частиц по размерам (2), как

$$\Omega_{\text{ext}(\pi), v}(\lambda, a_v, \sigma_v, n, \chi) = \frac{3}{4\sqrt{2\pi}\sigma_v} \int_{a_{\min}}^{a_{\max}} a^{-1} Q_{\text{ext}(\pi)} \left[n, \chi, \frac{2\pi a}{\lambda} \right] \exp \left[-\frac{(\ln a - \ln a_v)^2}{2\sigma_v^2} \right] d \ln a, \quad (5)$$

где a_{\min} и a_{\max} – границы спектра размеров частиц; Q_{ext} и Q_{π} – факторы эффективности ослабления и обратного рассеяния, зависящие от КПП частицы $m = n + i\chi$ и ее дифракционного параметра $2\pi a/\lambda$.

Уравнения (4) и (5) составляют прямую модель вида $\mathbf{L} = \mathbf{f}(\mathbf{p})$, где \mathbf{L} – вектор из спектрально-пространственных отсчетов лидарных сигналов, его длина – $N_{\lambda} N_r$, где N_{λ} – количество длин волн лидарного зондирования,

$\mathbf{p} = (\ln K_0, \ln K_R, C_1(r_1), \dots, C_1(r_{N_r}), C_2(r_1), \dots, C_2(r_{N_r}), a_1, \sigma_1, a_2, \sigma_2, n, \chi)^T$ – вектор параметров модели, его длина – $N_\lambda + 2N_r + 6$, \mathbf{f} – операторная форма уравнений (4), (5). Поскольку на практике, как правило, $N_r \gg N_\lambda + 6$, то при $N_\lambda \geq 3$ система исходных уравнений оказывается переопределенной. Ее решение выполняется численно, путем итерационного подбора модельных параметров, обеспечивающих наилучшее соответствие расчетных лидарных сигналов соответствующим экспериментальным данным. Для того чтобы избежать расходимости решения и ускорить его сходимость воспользуемся численным алгоритмом решения обратной задачи, минимизирующим следующую целевую функцию [3]:

$$J(\mathbf{p}) = (\mathbf{L}_{\text{exp}} - \mathbf{f}(\mathbf{p}))^T \mathbf{S}_L^{-1} (\mathbf{L}_{\text{exp}} - \mathbf{f}(\mathbf{p})) + \gamma (\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)^T \mathbf{S}_p^{-1} (\mathbf{p} - \mathbf{p}_0), \quad (6)$$

где \mathbf{L}_{exp} – вектор, составленный из спектрально-пространственных отсчетов экспериментальных сигналов, \mathbf{p}_0 – начальное приближение, \mathbf{S}_L – ковариационная матрица погрешностей измерения $L(\lambda_{0(R)}, r_j)$, \mathbf{S}_p – ковариационная матрица вектора модельных параметров \mathbf{p} , γ – параметр регуляризации, определяющий соотношение между невязкой решения и мерой его близости к начальному приближению.

Оптимальное значение $\mathbf{p} = \mathbf{p}_{\text{opt}}$, очевидно, должно удовлетворять условию $dJ(\mathbf{p})/d\mathbf{p} = 0$. Воспользовавшись итерационным методом Ньютона для решения этого уравнения и полагая, что в окрестности \mathbf{p}_{opt} вектор невязки $(\mathbf{L}_{\text{exp}} - \mathbf{f}(\mathbf{p}))$ пренебрежимо мал, получаем итерационную формулу для нахождения \mathbf{p}_{opt} [3]:

$$\mathbf{p}_{n+1} = \mathbf{p}_0 + (\mathbf{F}_n^T \mathbf{S}_L^{-1} \mathbf{F}_n + \gamma_n \mathbf{S}_p^{-1})^{-1} \mathbf{F}_n^T \mathbf{S}_L^{-1} (\mathbf{L}_{\text{exp}} - \mathbf{F}(\mathbf{p}_n) + \mathbf{F}_n (\mathbf{p}_n - \mathbf{p}_0)), \quad (7)$$

где \mathbf{p}_n – n -е приближение к решению обратной задачи, $\mathbf{F}_n = (d\mathbf{f}/d\mathbf{p})_{\mathbf{p}=\mathbf{p}_n}$ – матрица из частных производных от функций (4) по модельным параметрам.

Предложенный метод можно использовать для восстановления оптических и микрофизических параметров слоисто-неоднородных сред в предположении, что качественные микрофизические характеристики компонентов аэрозоля (КПП, средний размер и дисперсия размеров) неизменны в пределах каждого слоя. При этом метод не требует калибровки лидара на основе сопутствующих измерений, поскольку калибровочные константы наряду с МФП аэрозоля подбираются путем минимизации невязки между расчетными и экспериментальными данными. Единственное условие, необходимое для решения обратной задачи, – это превышение количества спектрально-пространственных отсчетов лидарного сигнала над количеством неизвестных параметров прямой модели.

2. Численный эксперимент по лидарному зондированию атмосферы

Рассмотрение особенностей предлагаемого метода обращения лидарных сигналов проведем на примере лидарной системы с Nd:YAG³⁺-лазером в качестве источника излучения, измеряющей сигналы упругого обратного рассеяния аэрозолем и молекулами воздуха на $\lambda_0 = 0,355, 0,532, 1,064$ мкм.

КПП и параметры спектра размеров (a_v, σ_v) частиц моделируемой среды брались из базы данных AERONET [4] и полагались неизменными по трассе зондирования. Высотные распределения объемных концентраций мелкодисперсной $C_1(r)$ и

грубодисперсной $C_2(r)$ фракций аэрозоля соответствовали реальной ситуации в атмосфере [5].

КПП частиц и параметры их распределения по размерам, при которых выполнен расчет представленных сигналов, соответствовали одному из наблюдений на станции AERONET в Минске. Высотные профили $C_v(r)$, КПП и параметры распределения аэрозольных частиц по размерам восстанавливались из лидарных сигналов по итерационной формуле (7). При анализе сигналов упругого рассеяния алгоритм сходился за 16 итераций, обеспечивая среднеквадратическое отклонение между фактическими и подобранными сигналами $\sim 0,29\%$.

Фактические и восстановленные профили объемных концентраций мелко- и грубодисперсной фракций аэрозоля представлены на рис. 1. Средние по высоте погрешности восстановления C_1 из данных трехволнового лидарного зондирования – $5,4\%$. При любых других МФП аэрозоля, зафиксированных на станции AERONET в Минске, аналогичные погрешности также не превышают единиц процентов. Что касается объемных концентраций грубодисперсных частиц аэрозоля C_2 , то средняя по высоте погрешность восстановления из сигналов упругого рассеяния составляет $20,6\%$. Однако, такие погрешности связаны не с особенностями предложенного метода решения обратной задачи, а со слабым влиянием грубодисперсных частиц аэрозоля на рассматриваемые лидарные сигналы.

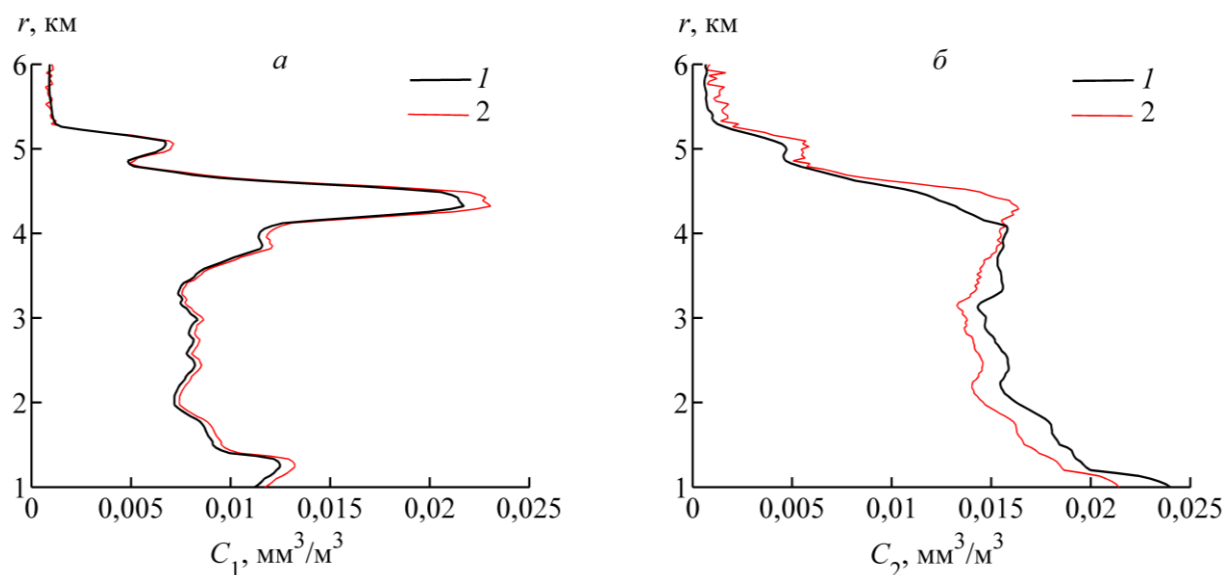


Рис. 1. Результаты восстановления высотных профилей объемных концентраций мелкодисперсной (а) и грубодисперсной (б) компонент аэрозоля из сигналов упругого рассеяния, 1 и 2 – фактические и восстановленные профили.

Помимо возможности определения $C_v(r)$ на зондируемой трассе разработанный метод решения обратной задачи многочастотного лидарного зондирования позволяет также получать оценки параметров распределения аэрозольных частиц по размерам.

Для оценки вклада аэрозоля в атмосферный энергетический баланс необходимо также знать его оптические характеристики. При известных микрофизических параметрах аэрозоля на трассе зондирования расчет всех его необходимых оптических характеристик не представляет особой сложности по теории Ми.

Заключение

В данной работе предложен метод восстановления оптических и микрофизических характеристик многокомпонентных аэрозолей из сигналов многочастотного лидарного зондирования атмосферы без использования каких-либо дополнительных данных для установления калибровочных констант лидара на его рабочих длинах волн и для доопределения обратной задачи. Метод основан на предположении о постоянстве качественных характеристик аэрозольных компонентов (КПП, средних размеров и дисперсий размеров частиц) на трассе зондирования и итерационной подгонке расчетных лидарных сигналов к соответствующим экспериментальным данным. При количестве длин волн оптического зондирования, превышающем количество аэрозольных фракций, система уравнений для спектрально-пространственных отсчетов лидарного сигнала оказывается переопределенной, что позволяет включить калибровочные константы лидара в число параметров, определяемых из решения обратной задачи. В результате можно получать оценки пространственных профилей концентраций аэрозольных компонентов, интегрального по трассе распределения частиц по размерам и комплексного показателя преломления частиц.

Литература

1. Silva R.A., et. al. // Environ. Res. Lett. 2013. V. 8. N. 3. P. 034005.
2. Зуев В.Е., Наац И.Э. Обратные задачи лазерного зондирования атмосферы. Новосибирск: Наука, 1982. 240.
3. Jun L., Daren L. Nonlinear retrieval of atmospheric ozone profile from solar backscatter ultraviolet measurements: Theory and simulation // Adv. Atmos. Sci. 1997. V. 14, N 4. P. 473–480.
4. Goddard Space Flight Center, AERONET, <http://aeronet.gsfc.nasa.gov>.
5. Binietoglou I., et. al. // methodology for the retrieval of aerosol volume concentration profiles through the synergy of lidar and photometer // ACCENT-Plus Symposium, Urbino, 17-20 September 2013. http://www.accent-network.org/accent_documents/ext_abs_2013/binietoglou.pdf.

Technique for determining optical and microphysical characteristics of the aerosol characteristics under conditions of information uncertainty from multifrequency lidar sounding data

V. V. Khomich, S. A. Lysenko

Belorussian State University, pr. Nezavisimosti 4, Minsk, 220030 Belarus

E-mail: vasili.khomich@gmail.com

A method for solving inverse problem of the multifrequency lidar sounding of atmospheric aerosol, which allows to retrieve spatial distribution of volume concentrations of aerosol components, integrated aerosol particle size distribution along the sensing path and complex refractive index of the particles, without any additional data for calibration of lidar and supplementary definition of the inverse problem, was proposed. The method is based on the assumption that the average sizes, the variance of sizes and the complex refractive index of the particles of each aerosol components do not change along the sensing path, and the number of lidar spectral channels more than the number of lidar aerosol components.

Keywords: aerosol, multifrequency sounding, inverse problem, method without calibration.

Лазерные диоды с GaInAsSb активными слоями, применяемые для детектирования угарного газа

Д.М. Кабанов, Е.В. Лебедек

ГНПО "Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника", 220072 Минск, Беларусь

E-mail: d.kabanau@ifanbel.bas-net.by

Настоящая работа направлена на определение параметров полупроводниковых структур на основе GaInAsSb, излучающих в среднем инфракрасном диапазоне, при температурах близких к комнатным. Проведены сравнения экспериментальных и теоретических спектров испускания. Рассчитаны коэффициент усиления, спектральная мощность.

Были установлены оптимальные режимы работы лазерных диодов с GaInAsSb активными слоями для детектирования оксида углерода.

Ключевые слова: резонатор Фабри-Перо, спектральная мощность спонтанного испускания, квадрат матричного элемента, оже-рекомбинация.

Введение

Создание приборов для детектирования и анализа угарного газа (CO) на сегодняшний день является одним из важным направлений в развитии медицины, экологии, промышленного мониторинга, изучении загрязнения окружающей среды [1]. К таким приборам предъявляются требования энергоэффективности, малых габаритов, высокой точности детектирования анализируемой среды. Для этих целей наиболее подходящими являются лазерные диоды, излучающие в среднем инфракрасном диапазоне спектра [2].

При выборе источников излучения для детектирования оксида углерода необходимо учитывать, что его характерные линии поглощения расположены в диапазоне длин волн 1.7, 2.3, 4.6 мкм [4]. Линия поглощения 2.3 мкм в настоящее время наиболее предпочтительна, так как она на 2 порядка интенсивнее, чем линия 1.7 мкм, а лазерные диоды, излучающие в диапазоне 4.6 мкм, пока малоэффективны или требуют сложного термоконтроля и стабильно работают только при температурах значительно ниже комнатных [3].

Таким образом, развитие полупроводниковых структур, имеющих линию генерации в диапазоне 2.3 мкм и работающих при комнатных температурах, имеет ключевое значение для создания анализаторов оксида углерода.

1. Характеристики лазерных диодов на основе GaInAsSb

В данной работе для детектирования характерных спектральных линий поглощения оксидом углерода в области 2.3 мкм используется лазерный диод с квантовым активным слоем GaInAsSb, генерирующим в диапазоне 2.30 – 2.35 мкм. Лазерный диод произведен в Физико-техническом институте имени А.Ф. Иоффе (Россия). В настоящей работе были детально исследованы спектральные характеристики указанного лазерного диода для целей детектирования оксида углерода.

Спектры генерации экспериментально исследовались в температурном диапазоне от минус 30 до плюс 25 °С. Лазерный диод работал в квазиимпульсном режиме, подаваемый ток изменялся в диапазоне 40 – 110 мА. Мощность оптического излучения при токе 100 мА составила 2 мВт при температуре окружающей среды 293 К.

Регистрация спектров излучения светодиодов выполнялась с помощью сканирующего монохроматора SolarTII MS2004i, обеспечивавшего в наших экспериментах спектральное разрешение не хуже 3 нм.

На рисунке 1 представлена перестройка спектра испускания лазерного диода при изменении температуры при токе 110 мА.

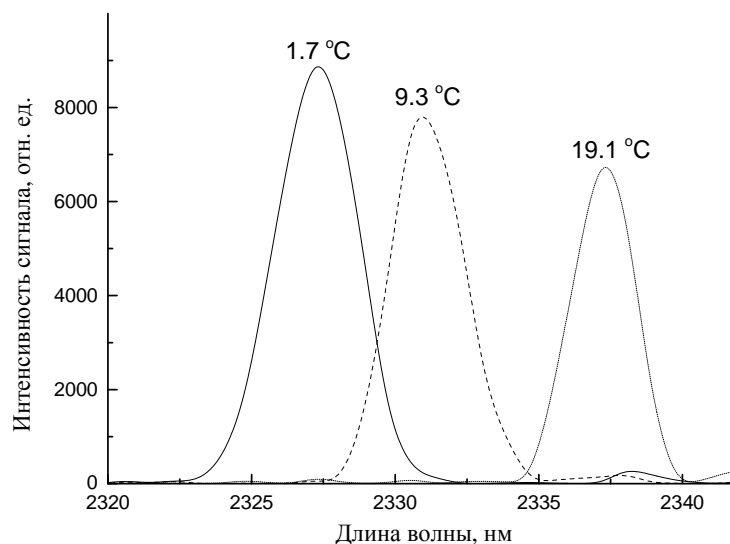


Рис. 1. Зависимость спектра испускания GaInAsSb лазерного диода от температуры

Перестройка температур лазера в диапазоне от минус 30 до плюс 25 °C позволяет сканировать спектральный диапазон от 2.30 до 2.35 мкм. Таким образом, можно добиваться попадания максимума линии испускания лазерного диода на максимум спектра поглощения анализируемой газовой среды, в нашем случае – оксида углерода.

Моделирование оптических переходов без выполнения правил отбора по волновому вектору электрона на основе формул работы [4] позволило рассчитать спектральный коэффициент усиления и спектральную мощность спонтанного испускания лазерного диода.

При расчетах были использованы следующие параметры: $E_g=0.44$ эВ - ширина запрещенной зоны; $m_e = 0.036 \cdot m_0$; $m_h = 0.524 \cdot m_0$ - эффективные массы электронов и дырок [6]; 500, 20, 20 мкм - длина/ширина/толщина полоски соответственно; фактор оптического ограничения 0.15; учитывались 3 энергетических уровня для электронов и 7 энергетических уровней легких и тяжелых дырок.

Результаты расчетов спектральной мощности испускания и коэффициента усиления в пороге генерации приведены на рисунке 2.

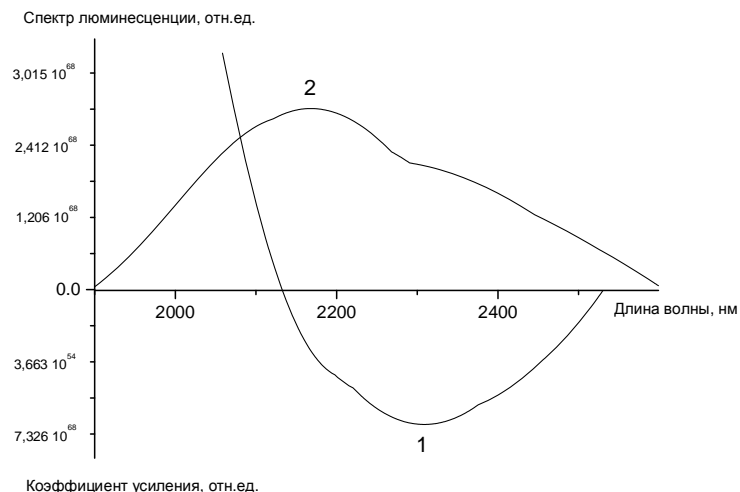


Рис. 2. Спектральный коэффициент усиления (1) и спектральная мощность спонтанного излучения (2)

2. Метод и условия детектирования

Чувствительность оптического абсорбционного метода определяется минимальным значением концентрации регистрируемого газа. На рисунке 3 представлены характерная линия поглощения СО в области 2.35 мкм и спектр испускания лазера при температуре 6.3 °С. Рассчитанное эффективное сечение молекул СО, участвующих в поглощении на линии 2.35 мкм, составляет $4.2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ [5].

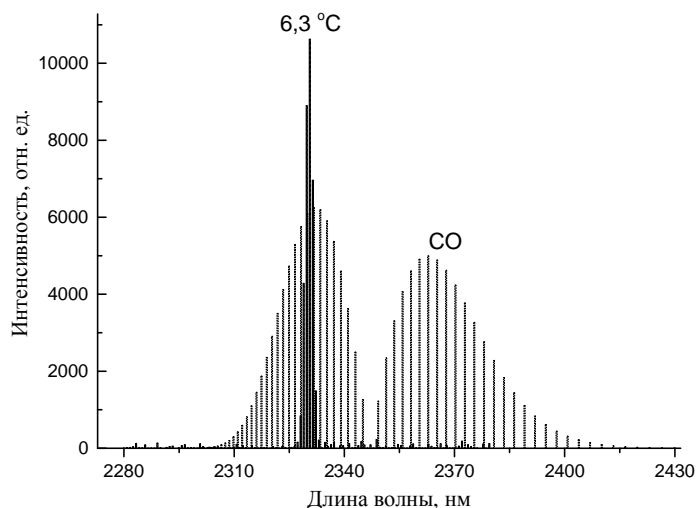


Рис. 3. Спектр испускания GaInAsSb лазерного диода при температуре 6.3 °С и спектр поглощения оксида углерода.

Использование лазерных диодов данного типа позволяет детектировать малые концентрации СО в газовых смесях с высокой эффективностью. При использовании лазерный диод должен быть температурно стабилизирован. Установлен наиболее эффективный температурный диапазон работы лазера для детектирования оксида углерода, который составляет 4 – 8 °С. При данных температурах достигается максимальное перекрытие спектров испускания и поглощения, так как спектр излучения лазера смещен на один из максимумов спектра поглощения оксида углерода. Также в данном температурном диапазоне интенсивность сигнала на 20 % выше, чем при комнатных температурах.

Заключение

Были определены оптические свойства лазерных структур, применяемых для детектирования угарного газа. Также установлены оптимальные режимы работы: как по температуре, так и по параметрам питающего тока. Наилучшее соотношение оптического сигнала, излучаемого и поглощенного, достигается при температурах 4 – 8 °С, питающем токе 80-100 мА в квазиимпульсном режиме работы лазера.

При температурах близких к комнатным, данные лазерные диоды достигают оптической мощности 2 мВт, что позволяет детектировать миллионные объемные доли оксида углерода в атмосфере.

Литература

1. S. Antonaroli, B. Crociani, C. Di Natale, S. Nardis, M. Stefanelli, R. Paolesse, "Palladium complexes based nanogravimetric sensors for carbon monoxide detection," Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 205, pp.334-338, 2015.
2. J. Niclas, A. Baranov, Y. Cuminal, Y. Rouillard, C. Alibert, "Tunable diode laser absorption spectroscopy of carbon monoxide around 2.35 μm ", Applied optics, vol. 37, pp. 7906-7911, 1998.
3. J. Wang, M. Mairov, D.S. Baer, D.Z. Garbuzov, J.C. Connolly, R.K.Hanson, "In situ combustion measurements of CO with diode-laser absorption near 2.3 μm ", Applied optics, vol. 39, pp. 5580-5589, 2000.
4. А.А. Афоненко, В.К. Кононенко, И.С. Манак, "Теория полупроводниковых лазеров", Минск: Белгосуниверситет, стр. 69-108, 1995.
5. <http://hitran.org>.
6. М.Р. Mikhailova, M. Levinshtein, S. Romyantsev, M. Shur, Handbook Series on Semiconductor Parameters, World Scientific, London, vol.2, pp. 180-205, 1999

Laser diodes with GaInAsSb active layers used for carbon monoxide detection

D.M. Kabanau, Y.V. Lebiadok

SSPA " Optics, Optoelectronics & Laser technology", 220072 Minsk, Belarus

E-mail: d.kabanau@ifanbel.bas-net.by

This work aimed to determine the parameters of semiconductor structures that emit in the middle infrared spectral range, at temperatures close to room. Comparisons of experimental and theoretical emission spectra. Was calculated the spectral power, the matrix element of interband optical transitions, the spectral rate of spontaneous recombination and non-radiative recombination rate.

It was established the optimal modes of laser diodes with GaInAsSb active layers for the detection of carbon monoxide.

Keywords: Fabry-Perot, spectral power of the spontaneous emission, the square of the matrix element, nonradiative and radiative recombination.

Эпитаксиальный рост и люминесцентные свойства гетероструктур AlN/GaN с тонкими слоями нитрида галлия для транзисторов с высокой подвижностью электронов

Н. В. Ржеуцкий^a, С. А. Николаенко^a, Е. В. Луценко^a, В. Н. Павловский^a,
Г. П. Яблонский^a, К. С. Журавлев^b

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

^b Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия

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

В работе исследовалась фотолюминесценция гетероструктур AlN/GaN с тонкими слоями нитрида галлия, выращенных в разных условиях формирования буферного слоя AlN. Показано, что для роста гетероструктур AlN/GaN предпочтительнее использовать низкотемпературный (850 °C) буферный слой AlN, способствующий формированию более сплошной и однородной гетерограницы AlN/GaN. При использовании высокотемпературного (1000 °C) буфера AlN вместо сплошного слоя GaN происходит формирование островков GaN либо материала AlGaIn, в результате чего для такой структуры наблюдается температурное поведение фотолюминесценции, типичное для структур с локализованными состояниями.

Ключевые слова: нитрид галлия, гетероструктура, транзистор с высокой подвижностью электронов, фотолюминесценция, буферный слой.

Введение

Нитрид галлия (GaN) является обещающим материалом приборов силовой и высокочастотной электроники, поскольку по величине теплопроводности, электрической прочности, дрейфовой скоростью электронов превосходит не только кремний, но и арсенид галлия. Кроме того, обладая более высоким значением запрещенной зоны (3.44 эВ [1]), нитрид галлия перспективен для приборов, работающих при высоких температурах. Одним из примеров использования GaN является применение гетероструктур AlGaIn/GaN для транзисторов с высокой подвижностью электронов, работа которых основана на управлении проводимости канала, образующегося на гетерогранице AlGaIn/GaN со стороны нитрида галлия за счет разницы спонтанных и пьезоэлектрических поляризации AlGaIn и GaN. Одним из путей повышения частотных характеристик таких транзисторов, получивших распространение в последнее время, является применение AlN вместо AlGaIn и переход к использованию более тонких барьерного слоя (AlN) и канального слоя (GaN). Такой подход позволяет, во-первых, снизить рассеяние электронов на неоднородностях состава AlGaIn, во-вторых – дает возможность использовать более короткий затвор транзистора, а также уменьшить явление коллапса тока за счет более сильного ограничения электронов в канале. Однако, получение тонких, порядка нескольких нанометров, эпитаксиальных слоев, имеющих при этом хорошую планарность, является довольно сложной задачей, поскольку начальные этапы роста материала от гетерограницы всегда представляют собой образование островков.

В данной работе исследовалось влияние условий роста буферного слоя на формирование гетерограницы AlN/GaN.

Результаты и обсуждение

Методом молекулярно-пучковой эпитаксии были выращены две гетероструктуры с квантовыми ямами (КЯ) AlN/GaN. Рост производился на сапфировой подложке, поверхность которой подвергалась нитридации. На поверхности нитридизированной подложки выращивался буферный слой AlN

толщиной 350 нм. Далее следовал рост активной структуры, представлявшей собой три пары КЯ/барьеров GaN/AlN толщиной 1.6 нм / 3 нм. Верхняя квантовая яма GaN зарастивалась покровным слоем AlN толщиной 30 нм. Были изготовлены две гетероструктуры при различных температурах роста буферного слоя AlN и активной структуры. В одном случае при росте буферного слоя температура подложки повышалась от 850 до 1000 °С (образец 1), в другом – выдерживалась фиксированной на уровне 850 °С (образец 2). Оценка качества полученных слоев GaN производилась по результатам измерения фотолюминесценции (ФЛ). Необходимость роста трех, а не одной КЯ была обусловлена потребностью обеспечения эффективного поглощения в GaN. Для возбуждения ФЛ использовалось излучение 5-й гармоники Nd:YAG лазера ($\lambda_{\text{возб}} = 213$ нм, $I_{\text{возб}} = 110$ кВт/см²). Измерения производились при различных температурах в диапазоне 10 – 300 К.

На Рис. 1, а и б приведены спектры ФЛ исследуемых образцов при различных температурах.

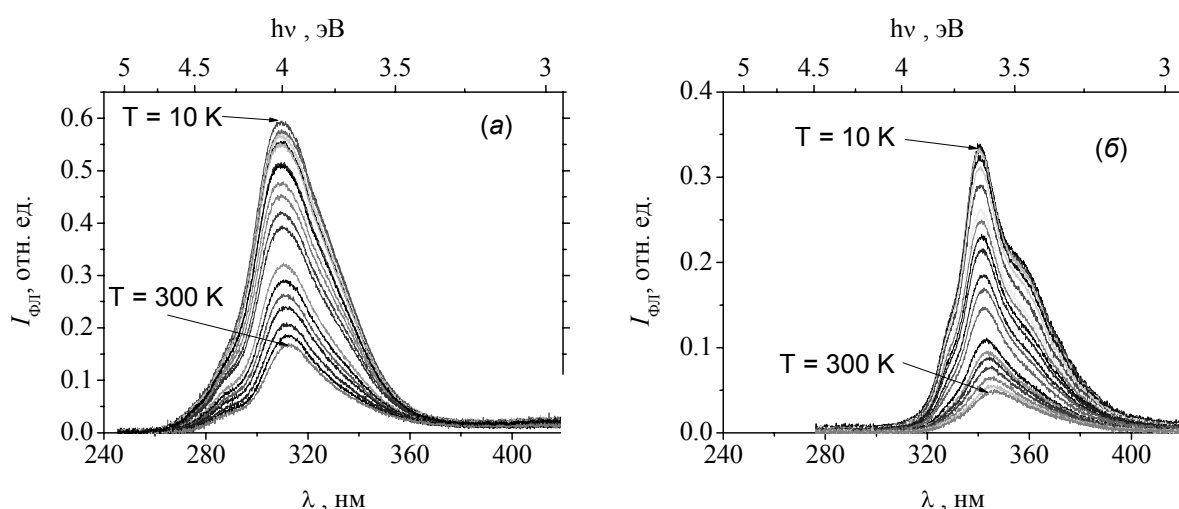


Рис. 1. Спектры ФЛ образца 1 (а) и образца 2 (б) при различных температурах.

На Рис. 2 приведены температурные зависимости спектрального положения пика полосы ФЛ для обоих образцов.

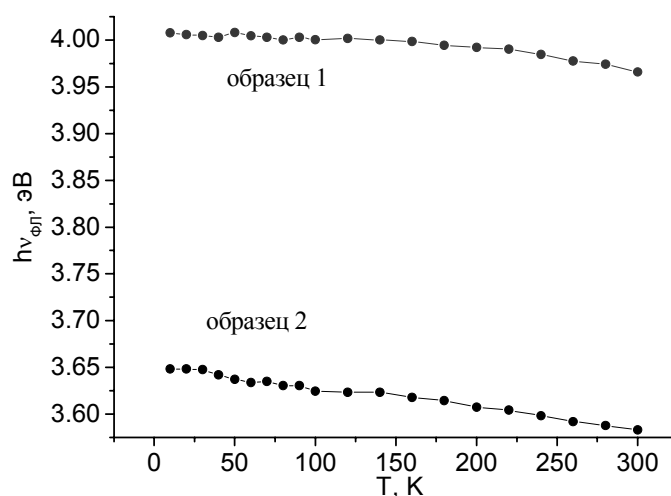


Рис. 2. Температурные зависимости спектрального положения ФЛ.

Спектры ФЛ для обоих образцов смещены в коротковолновую сторону относительно положения, соответствующего ширине запрещенной зоны объемного материала GaN. Для образца 1 смещение более значительное. При этом температурный сдвиг положения ФЛ для образцов 1 и 2 составил 41 и 65 мэВ. Следует отметить, что для объемного материала GaN температурное сужение ширины запрещенной зоны составляет около 60 мэВ [1]. Наблюдаемые для образца 1 нетипичные положение и температурное смещение положения спектра ФЛ позволяют сделать вывод, что в действительности вместо сплошного слоя GaN квантовой ямы произошло формирование островков GaN либо слоя AlGaN. При этом наличие различных локализованных состояний в такой структуре обуславливает перераспределение неравновесных носителей заряда при изменении температуры и S-образную температурную зависимость спектрального положения ФЛ [2], которое для образца проявилось в уменьшении температурного сдвига спектра ФЛ.

Для обоих образцов определялись параметры температурного тушения ФЛ согласно модели Аррениуса [3]. Результаты аппроксимации интегральной интенсивности ФЛ вместе с экспериментальными данными приведены на Рис. 3. Для образцов 1 и 2 было определено значение энергии активации центров безызлучательной рекомбинации, которое составило 35.7 ± 0.3 и 23.6 ± 0.2 мэВ соответственно. Более высокое значение для образца 1 подтверждает наличие в нем центров локализации неравновесных носителей заряда.

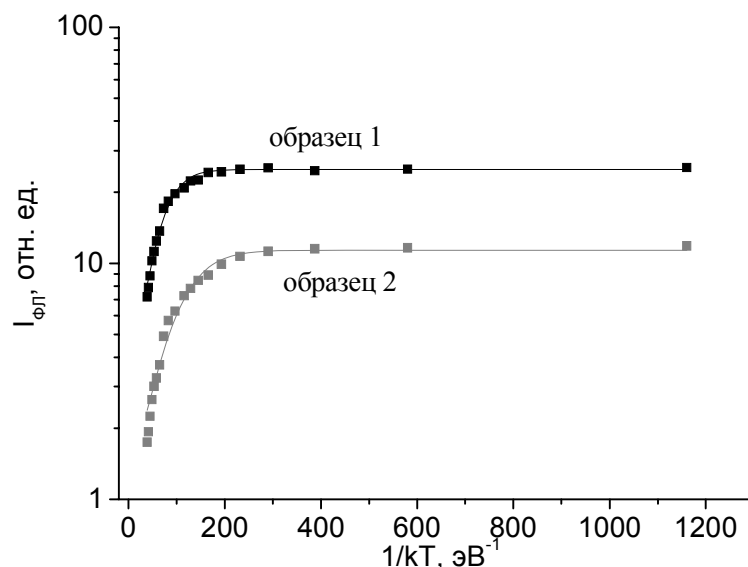


Рис. 3. Экспериментальные (точки) и теоретические (сплошные линии) температурные зависимости интегральной интенсивности ФЛ.

Таким образом, для роста гетероструктур AlN/GaN предпочтительнее использовать низкотемпературный рост буферного слоя AlN при неизменных условиях, способствующий формированию более сплошной и однородной гетерограницы AlN/GaN.

Заключение

В работе исследована люминесценция гетероструктур AlN/GaN, близких по дизайну к структурам транзисторов с высокой подвижностью электронов, выращенных в различных условиях формирования буферного слоя. Показано, что для формирования более сплошной и однородной гетероструктуры предпочтительнее использовать

низкотемпературный (850 °C) буферный слой AlN. При использовании высокотемпературного (1000 °C) буфера AlN вместо сплошного слоя GaN происходит формирование островков GaN либо материала AlGa_N, которые служат центрами локализации неравновесных носителей заряда.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта БРФФИ (проект №Ф15СО-052).

Литература

1. Yablonskii, G. P. Optical Properties and Recombination Mechanisms in GaN and GaN:Mg Grown by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy / G. P. Yablonskii, A. L. Gurskii, E. V. Lutsenko, I. P. Marko, B. Schineller, A. Guttzeit, O. Schön, M. Heuken, K. Heime, R. Beccard, D. Schmitz, H. Juergensen // Journal of electronic materials - 1998. - Vol. 27, No4. - P. 222-228.
2. Li, Q. Origin of the 'S-shaped' temperature dependence of luminescent peaks from semiconductors / Q. Li, S. J. Xu, M. H. Xie, S. Y. Tong // J. Phys.: Condens. Matter. – 2005. – Vol. 17. – P. 4853 – 4858.
3. Chtchekine, D.G. Temperature dependence of bound exciton emissions in GaN / D. G. Chtchekine, G. D. Gilliland, Z. C. Feng, S. J. Chua, D. J. Wolford, S. E. Ralph, M. J. Schurman, I. Ferguson // MRS 1998 Proceedings. – 1998. – v. 537. – G6.47.

Epitaxy and photoluminescence of AlN/GaN heterostructures with thin GaN layers for high electron mobility transistors

M. V. Rzhetski^a, E. V. Lutsenko^a, V. N. Pavlovskii^a, G. P. Yablonskii^a,
K. S. Zhuravlev^b

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

^b*A.V. Rzhanov Institute of Semiconductor Physics SB RAS, Novosibirsk 630090, Russia*
E-mail: m.rzhetski@ifanbel.bas-net.by

In the work, photoluminescence of AlN/GaN heterostructures with thin GaN layer grown using different buffer layers, was investigated. It was shown, that the using of low-temperature (850 °C) AlN buffer layer is more preferable for a growing of uniform and smooth AlN/GaN heterointerface. In contrast, using of high-temperature (1000 °C) AlN buffer layer results in formation of AlGa_N or GaN islands resulting in a stronger localization of photogenerated carriers. The stronger localization results in higher activation energy of temperature quenching of photoluminescence and weaker dependence of photoluminescence spectral position on temperature.

Keywords: gallium nitride, heterostructure, high electron mobility transistor, photoluminescence, buffer layer.

Модуль лазерной подсветки на основе мощной матрицы лазерных диодов AlGaAs/GaAs

Д.В. Шабров, В.В. Кабанов, Е.В. Лебедок, И.Н. Пучковский

Институт физики НАН Беларуси 220072 Минск, Беларусь

E-mail: d.shabrov@ifanbel.bas-net.by

Настоящая статья направлена на разработку мощного излучателя коротких лазерных импульсов с высокой частотой повторения, заданной диаграммой направленности и стабилизированными параметрами излучения.

Ключевые слова: активно-импульсная система видения, матрица лазерных диодов.

Введение

Перспективы создания мощных, высокоэффективных полупроводниковых лазерных источников открывают новые возможности в разработке оптоэлектронной техники нового поколения, в частности, полностью твердотельных лазеров, высокоэффективных систем видения и мониторинга окружающей среды [1, 2]. В работе представлены результаты экспериментальных исследований мощного импульсного модуля подсветки на базе матрицы лазерных диодов (МЛД). Наряду с созданием МЛД с заданными параметрами и высоким рабочим ресурсом, были разработаны блоки силовой и управляющей электроники, в том числе термостабилизации, обеспечивающие надежную и стабильную работу полупроводникового лазерного модуля подсветки.

Работа направлена на получение мощного излучения коротких лазерных импульсов с высокой частотой повторения, заданной диаграммой направленности и стабилизированными параметрами излучения.

1. Характеристики матрицы лазерных диодов

МЛД модели СЛМП-6НП-845Н (ОАО «НПП «Инжест») создана на основе гетероструктуры AlGaAs/GaAs (Рис. 1), с длиной волны в максимуме спектра излучения 846 нм, температурой в рабочем режиме $30^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ и спектральной шириной излучения по полувысоте 6 нм.

Передний фронт импульса лазерного излучения МЛД (рис. 2) достигает 83 % своей максимальной интенсивности за первые 12 нс и 100 % – за 30 нс. На стадии его выключения интенсивность резко падает примерно через 15 нс. Описанное поведение реализуется для импульсов с длительностью на полувысоте t_{ipl} от 35 нс до 100 нс. Полная средняя мощность лазерного излучения МЛД линейно возрастает с увеличением частоты повторения импульсов F . Так при изменении частоты повторения импульсов в диапазоне от 0.5 кГц до 10 кГц полная средняя мощность P_m изменяется: от 0.114 Вт до 2.28 Вт при длительности импульса $t_{ipl} = 50$ нс, и от 0.259 Вт до 5.19 Вт при $t_{ipl} = 100$ нс соответственно. Пиковая мощность P_{ins} в импульсе лазерного излучения при этом лежит в пределах 4.56 – 5.19 кВт.

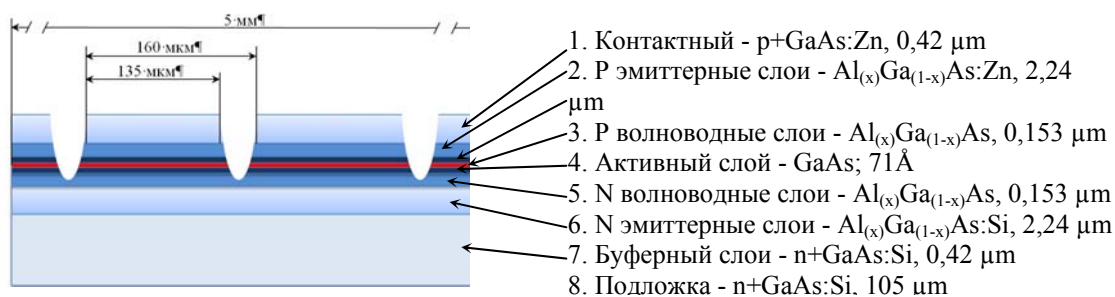


Рис. 1. Гетероструктура лазерных диодов МЛД

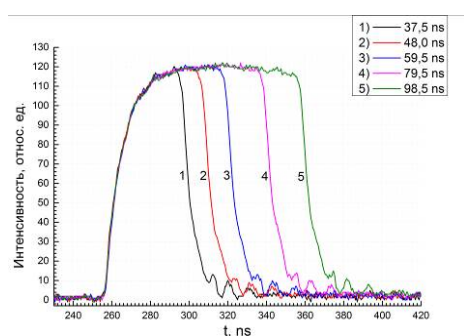


Рис. 2. Формы импульса лазерного излучения СЛМП-6НП-845Н, $F = 1$ кГц

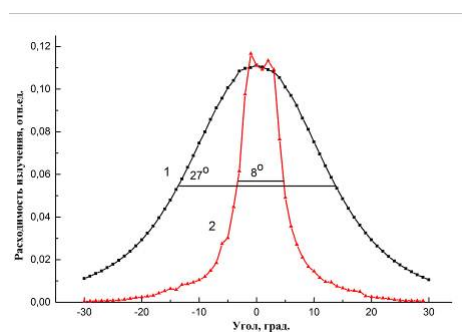


Рис. 3. Расходимость лазерного излучения СЛМП-6НП-845Н по быстрой (1) и медленной (2)

Концентрация лазерного излучения в заданном телесном угле реализована без применения дополнительной оптики. Расходимость излучения вдоль быстрой и медленной осей на полувысоте интенсивности излучения составила 27° и 8° , соответственно (см. рис. 3).

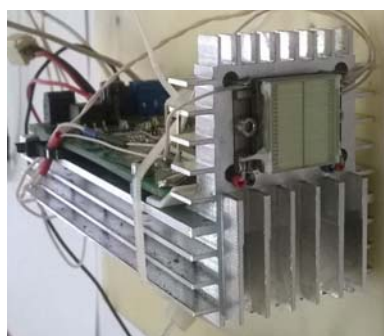


Рис. 4. Импульсный лазерный модуль

Показано, что повышение частоты повторения импульсов лазерного излучения в диапазоне от 0,5 кГц до 10 кГц и соответствующее изменение мощностного режима работы не влияет на заданную диаграмму направленности. Полученный результат позволяет использовать разработанный на основе МЛД модуль подсветки в широком диапазоне изменения мощностных характеристик при концентрации излучения в заданном телесном угле.

Показано, что при частоте повторения импульсов лазерного излучения $F = 10$ кГц и длительности импульса лазерного излучения 50 нс, модуль лазерной подсветки на основе МЛД с активным охлаждением (температура окружающей среды $t_0 = 18^\circ\text{C}$) выходит в рабочий режим спустя 10 минут (см. рис. 5).

На модуле лазерной подсветки устанавливается равновесное распределение температуры и практически не меняется на протяжении 2 часов непрерывной работы. Температура на поверхности матрицы (на обоих стеках равна $t_m = 27,5^\circ\text{C}$ – точка 2 и 3 см. рис. 5) и температура радиатора ($t_{rad} = 22,5^\circ\text{C}$ – точка 1 см. рис. 5) различаются на 5°C , что свидетельствует о стабильной работе элементов Пельтье. Однако основной вклад в разогрев радиатора и окружающего воздуха вносили два резистора ($t_{rez} = 38,4^\circ\text{C}$), подключенные к обоим стекам матрицы последовательно, что не влияет на стабильную работу модуля лазерной подсветки.

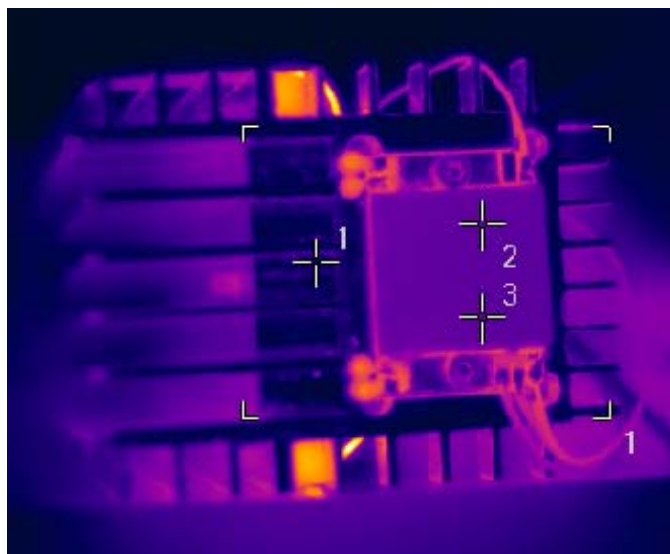


Рис. 5. Равновесное распределение температуры на модуле подсветки при частоте повторения импульсов лазерного излучения $F = 10$ кГц, длительность импульса лазерного излучения 50 нс и активное охлаждение (кулер включен)

Заключение

Таким образом, для эффективной работы модуля подсветки необходима посадка резисторов и матрицы на общий радиатор, для снижения температурного градиента вблизи матрицы, и внешнее охлаждение всего блока подсветки, для повышения эффективной работы элементов Пельтье.

Литература

1. Kabanau D. M., Kabanov V. V., Lebiadok Y. V. at al., "Powerful Laser Diode Matrixes for Active Vision Systems", Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, Vol. 8, № 12, p. 1892–1895.
2. Горобец В. А., Кабанов В. В., Кабашников В. П. и др., "Закономерности формирования изображения и определение расстояния до объекта при его движении относительно активно-импульсной системы видения", ЖПС, 2015, Т. 82, № 1, с. 68–75

Laser diodes GaInAsSb active layers used for the detection of carbon monoxide

D.V. Shabrov, V.V. Kabanov, Y.V. Lebiadok, I.N. Puchkouski

B.I. Stepanov Institute of Physics, 220072 Minsk, Belarus

E-mail: d.shabrov@ifanbel.bas-net.by

The present paper is aimed to development of the powerful illuminator for active pulse vision system.

Keywords: active pulse vision system, laser diode matrix.

Физика наноструктур

Динамика распада экситона в коллоидных квантовых точках CdS в желатине с участием локализованных состояний

М. С. Смирнов ^a, О. В. Буганов ^b, Е. В. Шабуня-Клячковская ^b, С. А. Тихомиров ^b,
О. В. Овчинников ^a, А. С. Перепелица ^a, А. С. Мацукович ^b

^a Воронежский государственный университет, 394006 Воронеж, Россия

^b Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь
E-mail: Smirnov_M_S@mail.ru

Исследована динамика $1S_c-1S_{3/2}$ экситона в квантовых точках CdS в желатине диаметром от 3.1 нм до 4.5 нм с участием локализованных состояний, методами фемтосекундной спектроскопии поглощения, термостимулированной люминесценции (ТСЛ). Обнаружено, что при возбуждении фемтосекундными лазерными импульсами возникает полоса отбеливания в области энергий основного состояния экситона. Сложная динамика восстановления поглощения обусловлена захватом электрона на локализованные состояния, обнаруженные методом ТСЛ. Предложена статистическая модель, описывающая динамику восстановления поглощения. Показано, что низкая эффективность экситонной люминесценции обусловлена быстрым захватом дырок на центры люминесценции.

Ключевые слова: коллоидные квантовые точки CdS, термостимулированная люминесценция

Введение

В последние десятилетия сформировался устойчивый интерес к исследованиям динамики электронных возбуждений в полупроводниковых коллоидных квантовых точках (КТ). Интерес к КТ определяется перспективами их применений в излучающих диодах, фотокатализе, в люминесцентном мечении т.д. Выбор технологий синтеза определяет состояние интерфейса и свойства коллоидных КТ. Важную роль играют локализованные состояния – излучающие и не излучающие, которые возникают на интерфейсах. Вопросы динамики электронных возбуждений в коллоидных КТ с учётом локализованных состояний имеют принципиальное значение для эффективного применения КТ. В данной работе представляются результаты исследований КТ CdS, с использованием метода фемтосекундной спектроскопии поглощения и ТСЛ.

1 Методика эксперимента и образцы

Спектры стационарного поглощения и люминесценции исследовали с помощью спектрофотометра USB2000 с источником излучения USB-DT. Возбуждение образцов при исследовании люминесценции осуществляли полупроводниковым лазером 405 нм 100 мВт. Температуру образца изменяли от 80 до 320 К с точностью 0.1 К. Динамику электронных возбуждений исследовали методом фемтосекундной спектроскопии поглощения с временным разрешением 230 фс. Накачку КТ осуществляли второй гармоникой титан-сапфирового лазера. Пробным лучом было излучение фемтосекундного континуума, генерируемого в кювете с H_2O . Диапазон изменения задержек пробного луча составлял от – 0.6 до 1600 пс. Локализованные состояния исследовали методом термостимулированной люминесценции (ТСЛ), при постоянном возбуждении, для чего измерялись спектры люминесценции при охлаждении и нагревании образца. Разность интенсивностей люминесценции для нагревания и охлаждения обусловлена локализованными носителями заряда. Моделируя процесс охлаждения и нагрева, определяли глубины ловушек. Синтез КТ CdS, в желатине осуществляли сливанием водных растворов $CdBr_2$ и Na_2S в реактор, содержащий 3% водный раствор фотографической желатины при температуре 40° С, с последующим выдерживанием при 95 С для изменения размера КТ. Морфологические исследования

на дифрактометре ARL X'TRA и ПЭМ исследования на LEO 912 AB OMEGA показали кубическую кристаллическую структуру нанокристаллов, с размером от 3.1 до 4.5 нм.

2 Экспериментальные результаты

2.1 Стационарное поглощение и люминесценция

Спектры поглощения КТ CdS – широкие полосы с особенностью в области от 2.73 до 3.06 эВ (рис. 1). Уширение экситонного максимума определяется распределением по размерам наночастиц ~ 22 %. Энергия экситонного перехода смещена в коротковолновую сторону относительно массивного CdS (2.36 эВ). Это проявление квантового ограничения. Энергия экситона, размер КТ и энергия максимума полосы люминесценции представлены в табл.1. На врезке к рис. 2. приведён спектр поглощения КТ CdS (3.8 нм) и рассчитанное положение оптических переходов. Для всех КТ, кроме крупных (4.5 нм), возбуждение осуществляется в основное состояние электрона $1S_e$ и возбуждённое состояние дырки $2S_{3/2}$.

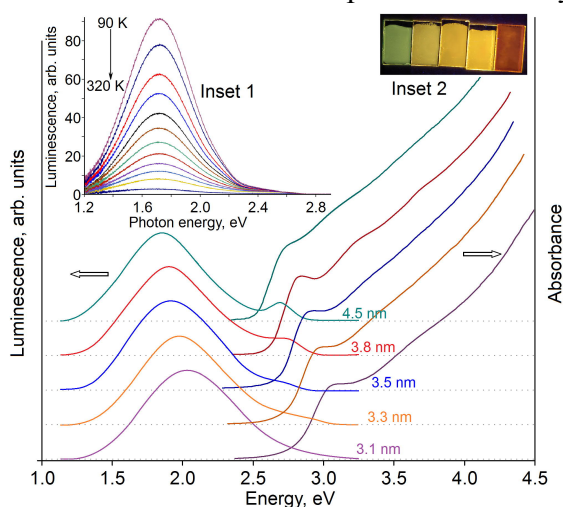


Рис. 1. Спектры оптического поглощения и люминесценции CdS КТ различного размера.

При возбуждении КТ CdS УФ излучением (365 нм) возникает люминесценция от жёлто-зелёной, для КТ диаметром 3.1 нм, до красно-оранжевой, для КТ диаметром 4.5 нм. Полосы люминесценции имеют полуширину ~ 0.7 эВ и сдвинуты более чем на 1 эВ в длинноволновую сторону от экситонного перехода. Стоксов сдвиг позволяет заключить донорно-акцепторный характер люминесценции.

Таблица 1. Энергии экситона в поглощении и максимум ДАП люминесценции CdS КТ

Время термообработки образцов, мин	10	20	60	180	600
$\langle d \rangle$, нм	3.1	3.3	3.5	3.8	4.5
$E_{\text{экситон}}$, эВ	3.08	2.98	2.88	2.83	2.74
$E_{\text{ДАП люмин}}$, эВ	1.98	1.93	1.89	1.74	1.68

2.2 Наведённое поглощение и отбеливание в КТ CdS

Спектры наведённого поглощения КТ CdS с задержкой в 2.2 пс после импульса возбуждения (2 мкДж), представлены на рис. 2. В спектре присутствует полоса отбеливания в области от 405 нм до 455 нм, для КТ различных размеров. Сравнение положения максимумов полос отбеливания со спектрами поглощения показывает, что наблюдаемая полоса обусловлена экситоном ($1S_e-1S_{3/2}$) в основном состоянии. При возбуждении КТ в высшее состояние экситона из-за быстрой релаксации, спустя 1 пс экситон оказывается в основном состоянии. На рис. 3 представлены временные зависимости спектров наведённого поглощения для КТ CdS диаметром 3.5 нм. Это типичные зависимости для всех КТ. Для времени задержки 600 фс возникает полоса отбеливания в области основного состояния экситона, которая затем исчезает. При этом, отсутствуют изменения в положении и полуширине полосы отбеливания. На врезках к рис. 3 представлена динамика восстановления поглощения в максимуме экситонной полосы. Она неэкспоненциальна.

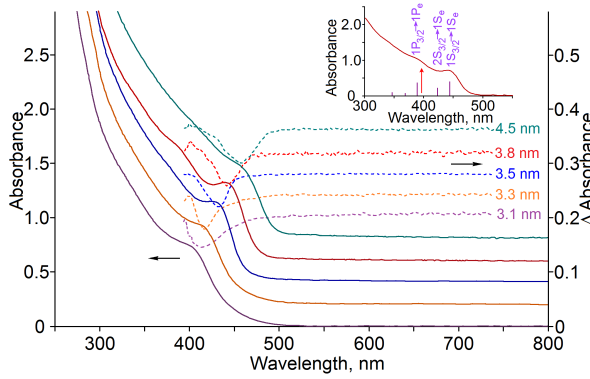


Рис. 2. Спектры стационарного и наведённого поглощения с задержкой 2.2 пс.

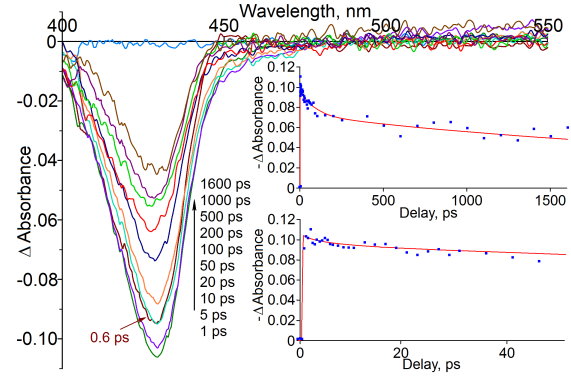


Рис. 3. Спектры отбеливания в зависимости от задержки для КТ CdS 3.5 нм. На врезке - динамика восстановления поглощения в полосе отбеливания (точки – эксперимент).

2.3 Локализованные состояния

В диапазоне температур 90 – 320 К полосы люминесценции испытывают сильное температурное тушение. Для ДАП полосы с $E_{max} = 1.68$ эВ оно достигало 25 раз. Для КТ CdS остальных размеров температурная зависимость аналогична. Однако величина температурного тушения уменьшается с уменьшением размера КТ CdS. Так, для КТ CdS размером 3.1 нм интенсивность ДАП люминесценции при повышении температуры уменьшилась в 7.5 раза. На рис. 4 изображены нормированные температурные зависимости люминесценции в полосах ДАП и экситонной флуоресценции.

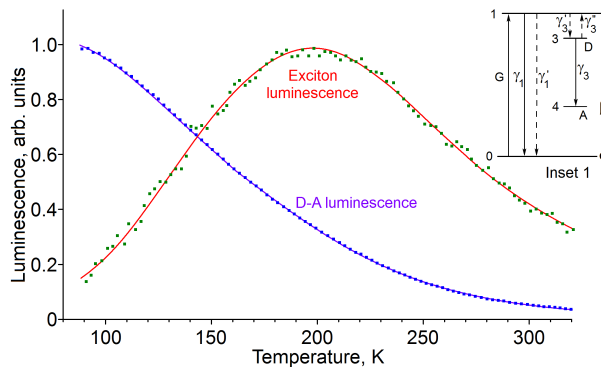


Рис. 4. Температурные зависимости в максимуме полос донорно-акцепторной рекомбинации и экситонной люминесценции для КТ CdS $\langle d \rangle = 4.5$ нм.

Для определения энергетических параметров состояний центра люминесценции, воспользуемся моделью (врезка рис.4). Эта модель содержит: излучательную аннигиляцию экситона γ_1 ;

$\gamma'_1(T) = \gamma'_1(0) \cdot \exp[-\Delta E_1 / kT]$; захват электрона γ'_3 ; 4 - освобождение электрона $\gamma''_3(T) = \gamma''_3(0) \cdot \exp[-\Delta E_3 / kT]$, вероятность обнаружить дырку на акцепторе β ; $\alpha = 1 - \beta$ вероятность обнаружить дырку на уровне 0. n_i заселённость i -го уровня электроном, G - интенсивность возбуждения КТ. Тогда

$$\begin{cases} \dot{n}_1 = G - n_1(\alpha\gamma_1 + \alpha\gamma'_1 \cdot \exp(-\Delta E_1 / kT) + \gamma'_3) + \gamma'_3(0) \cdot \exp(-\Delta E_3 / kT) \cdot n_3 \\ \dot{n}_3 = n_1\gamma'_3 - n_3 \cdot (\gamma_3\beta + \gamma''_3(0) \cdot \exp(-\Delta E_3 / kT)) \\ \alpha + \beta = 1 \end{cases} \quad (1)$$

Тогда интенсивность экситонной и ДАП люминесценции будет

$$I_{exc} = G\alpha\gamma_1 \left[\alpha[\gamma_1 + \gamma'_1 \cdot \exp(-\Delta E_{nonrad} / kT)] + \gamma'_3 \left[\frac{\gamma_3\beta}{\gamma_3\beta + \gamma''_3(0) \cdot \exp(-\Delta E_3 / kT)} \right] \right]^{-1} \quad (2)$$

$$I_{DA} = \beta n_3 \gamma_3 = \beta \gamma_3 n_1 \gamma'_3 \left[\gamma_3\beta + \gamma''_3(0) \cdot \exp(-\Delta E_3 / kT) \right]^{-1} \quad (3)$$

Таблица 2. Параметры фитирования экспериментальных данных.

<d>, нм	Температурное тушение		Локализованные состояния	
	E ₁ , эВ	E ₃ , эВ	E ₂ , эВ	E ₄ , эВ
3.1	0.048	0.123	0.084	0.180
3.3	0.053	0.120	0.081	0.168
3.5	0.052	0.118	0.086	0.125
3.8	0.045	0.115	0.083	0.180
4.5	0.047	0.115	0.082	0.150

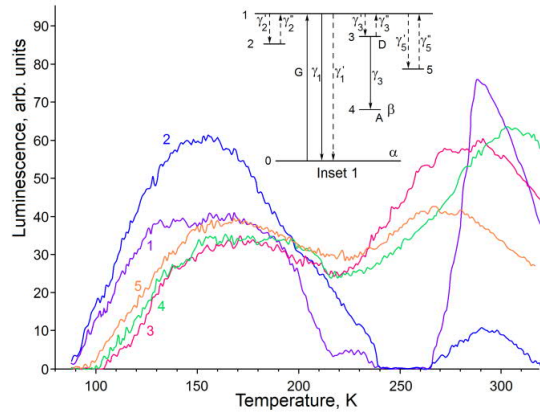


Рисунок 5. Разностные кривые температурных зависимостей интенсивности ДАП люминесценции в максимуме полосы для КТ CdS размерами: 1 – 3.1 нм, 2– 3.3 нм, 3 – 3.5 нм, 4 – 3.8 нм, 5 – 4.5 нм. На врезке схема уровней в КТ.

Для процесса нагревания система уравнений будет (схема на рис. 4.)

$$\begin{cases}
 \dot{n}_1 = G - n_1 \alpha \cdot (\gamma_1 + \gamma_1') - n_1 (\gamma_3' + \gamma_5' + \gamma_2') + n_2 \gamma_2'' + n_5 \gamma_5'' + n_3 \gamma_3'' \\
 \dot{n}_2 = n_1 \gamma_2' - n_2 \gamma_2'' \\
 \dot{n}_5 = n_1 \gamma_5' - n_5 \gamma_5'' \\
 \dot{n}_3 = n_1 \gamma_3' - n_3 (\gamma_3 \beta + \gamma_3'') \\
 \alpha + \beta = 1
 \end{cases} \quad (4)$$

Систему уравнений решали численно, с учётом того, что ловушки считаем хорошо заполненными, при повышении температуры освобождается преимущественно один тип ловушек, разность интенсивности люминесценции между охлаждением и нагреванием обусловлена выбросом электронов из ловушки. Результаты численного решения приведены в табл.2.

3. Обсуждение

При используемой интенсивности возбуждения реализован одноэкситонный режим возбуждения КТ и можно пренебречь генерацией биэкситона, а динамика возбуждения имеет одноэкситонный режим. В недавних работах в КТ CdSe показано, что полоса отбеливания $1S_e-1S_{3/2}$ обусловлена только динамикой электрона. Начиная с 1 пс после импульса возбуждения, электрон находится в $1S$ состоянии. Т.к. число локализованных состояний распределены по КТ по Пуассону, то воспользуемся подходом, реализованным нами для динамики люминесценции. Скорость захвата электрона одной ловушкой будет k , а для n ловушек будет $n \cdot k$. $dN_n / dt = -(1/\tau_{rad} + nk)N_n$, где N_n – вероятность обнаружить электрон в $1S$ состоянии в КТ, содержащей n ловушек, τ – время жизни электрона в КТ при отсутствии ловушек. Тогда $N_n(t) = N_n(0)\exp[-(t/\tau + nk)]$. Для всего образца – $\Delta D \sim \sum N_n(t)$. Тогда $-\Delta D \propto N(0) \cdot \exp[-t/\tau - \langle n \rangle [1 - \exp(-kt)]]$. На начальном временном участке в сигнале восстановления поглощения присутствует быстрая компонента в ΔD , обусловленная захватом электронов ловушками. Чем больше ловушек в КТ, тем быстрее захват электронов. Для больших времён останутся электроны только в тех КТ, в которых отсутствуют ловушки и выражение для ΔD упростится до

$\Delta D \propto N(0) \cdot \exp[-t/\tau - \langle n \rangle]$, и ΔD будет экспоненциально зависеть от времени, а амплитуда сигнала будет меньше в $\exp[\langle n \rangle]$ раз. Результаты фитирования экспериментальных данных полученным выражением для ΔD , приведены в таблице 3. Итак, $\Delta D \propto N(0)/\exp[\langle n \rangle]$ – это амплитуда сигнала отбеливания от КТ, в которых отсутствуют ловушки, а $1/\exp[\langle n \rangle]$ доля КТ в которых отсутствуют ловушки. Сравнение амплитуды сигнала отбеливания с интенсивностью ДАП и экситонной люминесценции позволяет заключить, что низкая эффективность экситонной люминесценции, обусловлена быстрой локализацией дырок на центры ДАП люминесценции.

Таблица 3. Параметры фитирования экспериментальных данных выражением $\Delta D \propto N(0) \cdot \exp[-t/\tau - \langle n \rangle]$

$\langle d \rangle$, нм	τ , пс	$\langle n \rangle$	k , пс ⁻¹	$1/\exp(\langle n \rangle)$
3.1	2800	0.58	0.042	0.55
3.3	3670	0.352	0.062	0.7
3.5	5080	0.398	0.017	0.67
3.8	2590	0.486	0.028	0.62
4.5	3280	1.03	0.0275	0.36

Заключение

В работе исследуется динамика захвата носителей заряда в коллоидных КТ CdS. Сложная динамика восстановления поглощения обусловлена захватом электронов ловушками. Учёт распределения числа ловушек по Пуассону в КТ приводит к описанию сложной динамики восстановления отбеливания. Сравнение амплитуды медленной компоненты в отбеливании с интегральной интенсивностью экситонной и примесной люминесценции приводит к выводу о существовании быстрого канала захвата дырок на центр ДАП люминесценции.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ проект №15-52-04078 бел_мол_а и БРФФИ № Ф15PM-067.

Dynamics of electronic excitations relaxation in hydrophilic colloidal CdS quantum dots in gelatin with involvement of localized states

M.S. Smirnov^a, Oleg V. Buganov^b, E.V. Shabunya-Klyachkovskaya^b, S.A. Tikhomirov^b, O.V. Ovchinnikov^a, A.S. Perepelitsa^a, A. S. Matsukovich^b

^a Voronezh State University, Voronezh 394006, Russia

^b Institute of Physics NASB, 220072 Minsk, Belarus

E-mail: Smirnov_M_S@mail.ru

Dynamics of the $1S_e-1S_{3/2}$ exciton in colloidal CdS quantum dots with diameter of 3.1÷4.5 nm in gelatin with involvement of localized states was studied by means of femtosecond absorption, thermally stimulated luminescence (TSL). It was found that the bleaching band occurs in the energy region of exciton ground state under excitation by femtosecond laser pulses of 230 fs. The complex dynamics of bleaching recovery is caused by the capture of electron on localized states, found using TSL. The statistical model describing the dynamics of bleaching recovery is discussed. It is shown that the low efficiency of exciton luminescence is caused by the rapid capture of holes by luminescence centers.

Keywords: colloidal CdS quantum dots, thermally stimulated luminescence.

Усиление спектров комбинационного рассеяния света квантовыми точками CdS

А.С. Мацукович^а, Е.В. Шабуня-Клячковская^а, О. С. Кулакович^а, М. С. Смирнов^б, А. С. Перепелица^б, С. В. Гапоненко^а

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

^б *Воронежский государственный университет, 394006 Воронеж, Россия*

E-mail: a_matsukovich@tut.by

Исследована возможность усиления комбинационного рассеяния света квантовыми точками CdS, расположенными в различных конфигурациях относительно плазмонных пленок серебра. Показано, что при нанесении квантовых точек на серебряные подложки наблюдается усиление сигнала комбинационного рассеяния на 3 порядка. Расположение квантовых точек между наночастицами серебра (т.н. конфигурация «сэндвич») обеспечивает дополнительное увеличение интенсивности сигнала в 2 раза.

Ключевые слова: гигантское комбинационное рассеяние, квантовые точки, CdS, «сэндвич»

Введение

Многообразие практических применений коллоидных квантовых точек в излучающих диодах LED [1], активных лазерных средах [2,3], сенсibilизаторах солнечных элементов к видимому диапазону [4, 5], как элементы водородной энергетики [6] и т.п. обусловил устойчивый интерес к их всестороннему исследованию.

Отдельное место занимают разработки высококонтрастных люминесцентных меток и маркеров [7, 8] на основе коллоидных QDs, в том числе обладающих одновременно свойством фотосенсибилизации активных форм кислорода. Это важно для борьбы с тяжелыми заболеваниями человека [9,10].

В работе [11] было предложено использовать вместо флуоресцентных меток небольшие органические молекулы с характерным спектром комбинационного рассеяния света. В отличие от спектров флуоресценции, спектр комбинационного рассеяния не требует резонансного возбуждения излучения определенного спектрального состава и характеризуется набором очень узких полос. Эти свойства облегчают обнаружение меток и позволяют проводить так называемое мультиплексирование, т.е. раздельное детектирование нескольких типов меток, одновременно находящихся в биопробах (при анализе *in vitro*) или биотканях (при анализе *in vivo*) [12]. Так, в работе [13] было продемонстрировано обнаружение клеток белка при помощи гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света на квантовых точках ZnO. Также для определения белка применялось гигантское комбинационное рассеяние в нанокристаллах ZnS [14].

В настоящее время активно исследуются возможности применения нанокристаллов CdS в качестве биомаркеров. Так, в работах [15, 16] было показано, что при взаимодействии квантовых точек CdS с серебряными наночастицами наблюдается усиление сигнала КР на порядок. Следует отметить, что величина фактора усиления может зависеть от различных условий, таких как природа металлических наночастиц, их размеры, взаимное расположение наночастиц и квантовых точек. Однако систематического изучения таких зависимостей до сих пор не проводилось.

На сегодняшний день учеными всего мира предложено огромное количество ГКР-активных наноструктур [17]. В работе [18] для усиления комбинационного рассеяния фенолом было предложено поместить аналит между двумя слоями золотых наночастиц.

В данной работе проведены исследования влияния взаимного расположения нанокристаллов CdS и наночастиц серебра на интенсивность сигнала комбинационного рассеяния.

1. Экспериментальная часть

Для исследования использовались водные растворы квантовых точек CdS в тиогликолевой кислоте (ТГК), которые характеризуются размером наночастиц 3 нм в диаметре, и поглощением в ультрафиолетовой области, край которого наблюдается в области 450 нм (рис.1).

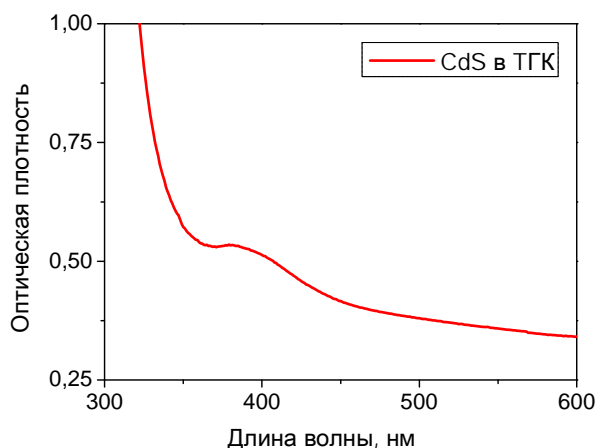
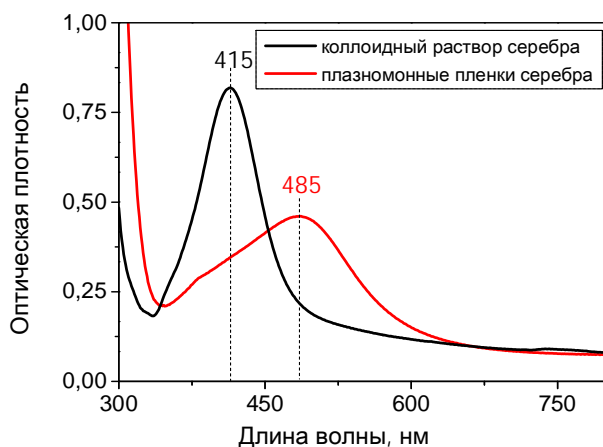


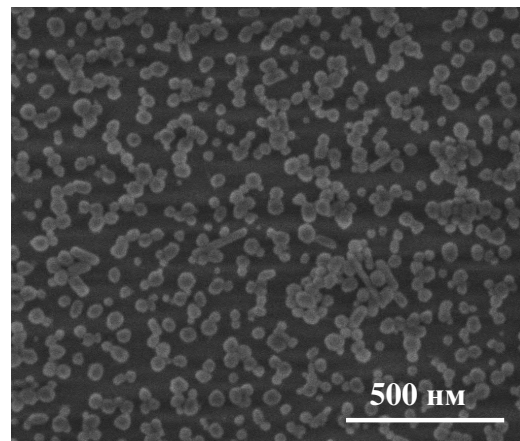
Рис.1. Спектр оптической плотности нанокристаллов CdS.

Растворы нанокристаллов CdS ($C=3 \cdot 10^{-7}$ моль/л) наносились непосредственно на стекло и на плазмонные пленки серебра, сформированные на стеклянной поверхности, после чего высушивались в горизонтальном положении при комнатной температуре. Кроме этого, были приготовлены образцы в конфигурации «сэндвич». Для этого растворы нанокристаллов CdS наносились сначала на плазмонную пленку серебра, а после высыхания покрывались дополнительным слоем наночастиц серебра.

Наночастицы серебра получали по методике восстановления нитрата серебра цитратом натрия [19]. Полученные наночастицы серебра характеризуются преимущественно сферической формой и размерами 50-70 нм. В спектре оптической плотности проявляется полоса локального поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) с максимумом в области 415 нм (Рис. 2а).



а)



б)

Рис. 2. СЭМ изображение (а) и спектр оптической плотности (б) иммобилизованных на стекле наночастиц серебра

Для иммобилизации наночастиц серебра на поверхности стекла, применялся метод послойного электростатического осаждения. В качестве поликатиона использовался полидиаллидиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ), $M=200000$ г/моль, Aldrich. Полученные пленки были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью SEM микроскопа Nova NanoSEM (USA). Видно, что пленки представляют собой сплошной слой плотноупакованных наночастиц сферической формы (Рис. 2б). В спектре оптической плотности ЛППР-полоса уширяется, а её максимум на 50 нм (относительно его положения в спектре оптической плотности золя наночастиц серебра) смещается в длинноволновую область (Рис. 2а).

Спектры гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света регистрировались по схеме обратного рассеяния с помощью спектрометра Nanoflex (Solar LS, Беларусь), оснащенного аргоновым лазером, излучающем на длине волны 488 нм (мощность 0,2 мВт), оптическим микроскопом и дифракционной решеткой 1200 шт/мм. Время накопления сигнала составляло 30 с.

2. Результаты и обсуждение

Спектры нанокристаллов CdS, зарегистрированные как на плазмонных пленках серебра, так и в конфигурации «сэндвич» (рис. 3), характеризуются интенсивной полосой в области 294 см^{-1} . Данная полоса обусловлена проявлением в спектрах LO фононов, локализованных в квантовых точках [15]. Кроме этого, на удвоенной и утроенной частоте LO фонона (593 и 892 см^{-1} соответственно) проявляются полосы обертонов первого и второго порядка (2LO и 3LO) меньшей интенсивности. Следует отметить, что при использовании плазмонных пленок серебра в качестве ГКР-активной подложки интенсивность полосы LO фононов в области 294 см^{-1} достигает ~ 3000 отн.ед., в то время как на стекле спектры комбинационного рассеяния нанокристаллами CdS в данной концентрации зарегистрировать не удалось. Таким образом, можно говорить об усилении комбинационного рассеяния света нанокристаллами CdS на 3 порядка.

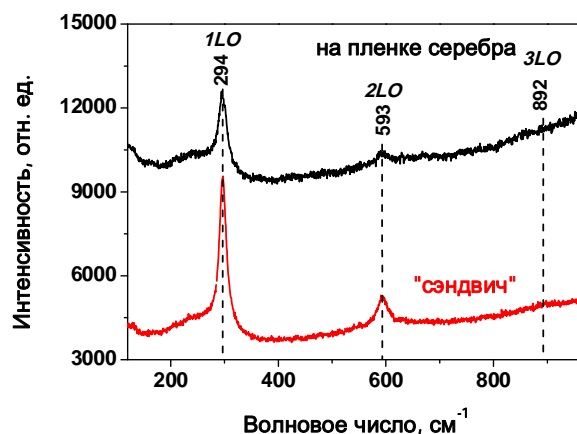


Рис. 3. ГРП спектры нанокристаллов CdS в TGA на плазмонных пленках серебра и в конфигурации «сэндвич»

При использовании конфигурации «сэндвич» интенсивность полосы LO фононов на частоте 294 см^{-1} достигает ~ 6000 отн. ед., что в 2 раза превышает интенсивность этой полосы при использовании плазмонных пленок серебра. Кроме этого, заметно снижается люминесцентный фон и увеличивается соотношение сигнал-шум.

Как было отмечено в [20], пространственное перераспределение электромагнитного поля может происходить как на частоте падающего излучения, так и на частоте рассеянного. Последнее приводит к изменению плотности фотонных состояний и соответствующему изменению вероятности комбинационного рассеяния. Теоретические расчеты, выполненные для двух близко расположенных сферических наночастиц серебра, предсказывали, что при нормальной ориентации дипольного момента плотность фотонных состояний в области между наночастицами может быть в 5 раз выше, чем вблизи одной изолированной наночастицы. В других случаях ориентации дипольного момента в области между наночастицами плотность фотонных состояний может быть минимальной [21]. В нашем эксперименте формирование конфигурации «сэндвич» происходило по принципам самоорганизации, поэтому ориентация дипольных моментов, вероятно, носит случайный характер. Тем не менее, повышение интенсивности полосы LO фононов в ГРП-спектрах нанокристаллов CdS в 2 раза для сэндвич-структур может рассматриваться как экспериментальный результат, согласующийся с теоретическим предсказанием.

Заключение

Таким образом, было показано, что при расположении образца на пленках серебряных наночастиц наблюдается усиление сигнала комбинационного рассеяния не менее, чем на 3 порядка. Кроме того, применение конфигурации «сэндвич» обеспечивает дополнительное усиление сигнала комбинационного рассеяния в 2 раза, которое сопровождается также значительным уменьшением люминесцентного фона и увеличением соотношения сигнал-шум. Данный результат свидетельствует о перспективности сэндвич-конфигурации в высокочувствительном молекулярном анализе.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Белорусскому республиканскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку данной работы (проект Ф15РМ-067)

Литература

1. M.C. Schlamp, X.Peng, A.P. Alivisatos. / Improved efficiencies in light emitting diodes made with CdSe(CdS) core/shell type nanocrystals and a semiconducting polymer. // J. Appl. Phys. – 1997. – V. 82, №11. – P. 5837-5842.
2. Yu. V. Vandyshev, V.S. Dneprovski, V.I. Klimov, D.K. Okorokov./ Lasing on transition between quantum-well levels in a quantum dots // JETP Lett. - 1991. – V. 54, №8. – P. 442-445.
3. V. S. Dneprovskii, V. I. Klimov, D. K. Okorokov, Y. V. Vandyshev. / Strong Optical Nonlinearities and Laser-Emission of Semiconductor Microcrystals // Solid State Commun. – 1992. – V. 81, №3. – P. 227-230.
4. H. Choi, R. Nicolaescu, S. Paek, J. Ko and P. V. Kamat/ Supersensitization of CdS quantum dots with a near-infrared organic dye: toward the design of panchromatic hybrid-sensitized solar cells // ASC Nano – 2011. - V.5, №11. – P. 9238-9245.
5. B. O'Regan, M. Grätzel / A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. // Nature. – 1991. – V. 353, № 6346. – P. 737-740.
6. M. Berr, A. Vaneski, A. Susha, J. Rodríguez-Fernández, M. Döblinger, F. Jäckel, A. Rogach, J. Feldmann. / Colloidal CdS nanorods decorated with subnanometer sized Pt clusters for photocatalytic hydrogen generation // Appl. Phys. Lett. – 2010. – V. 97. - 093108.
7. M. Jr. Bruchez Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. Alivisatos. / Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. // Science. – 1998. – V. 281, №5385. – P. 2013-2016.
8. W.C.W. Chan, S.M. Nie. / Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection. // Science. – 1998. – V. 281, № 5385. – P. 2016-2018.
9. B.R. Singh, B. N. Singh, W. Khan, H. B. Singh, and A. H. Naqvi / ROS-mediated apoptotic cell death in prostate cancer LNCaP cells induced by biosurfactant stabilized CdS quantum dots. // Biomaterials. 33(23), 5753-5767 (2012)
10. S. A. Ibrahim, W. Ahmed, T. Youssef. / Role of ZnS shell on stability, cytotoxicity. // J. Nanophotonics. – 2015. – V. 9, № 1. - 093090.
11. S. Schlucker, B. Kustner, A. Punge, R. Bonfig, A. Marx, P. Strubel / Immuno-Raman Microspectroscopy: In Situ Detection of Antigens in Tissue Specimens by Surface-Enhanced Raman Scattering. // J. Raman Spectrosc. – 2006. – V. 37. – P. 719–721.
12. A. Rummyantseva, S. Kostcheev, Pierre-Michel Adam, S.V. Gaponenko, S.V. Vaschenko, O.S. Kulakovich, A. A. Ramanenka, D.V. Guzatov, D. Korbutyak, V. Dzhagan, A. Stroyuk, V. Shvalagin. / Nonresonant surface-enhanced Raman scattering of ZnO quantum dots with Au and Ag nanoparticles. // ACS Nano. – 2013. – V. 7, № 4. – P. 3420-3426.
13. G. Shan, L. Xu, G. Wang, Y. Liu / Enhanced Raman Scattering of ZnO Quantum Dots on Silver Colloids.// J. Phys. Chem. – 2007. – V. 111. – P. 3290–3293.
14. X. Chu, X. Hong, P. Zou, J. Men, Y. Liu. / Ultrasensitive Protein Detection in Terms of Multiphonon Resonance Raman Scattering in ZnS Nanocrystals. // Appl. Phys. Lett. – 2011. – V. 98. - 253703.
15. А.Г. Милёхин, Л. Л. Свешникова, Т. А. Дуда, Н. В. Суровцев, С. В. Адищев, Д.Р. Т.Цан / Гигантское комбинационное рассеяние света квантовыми точками CdS // Письма ЖЭТФ. – 2008. – Т. 88, №12. – С. 918-921.

16. I. Honma, T. Sano, H. Komiyama / Surface-enhanced Raman scattering (SERS) for semiconductor microcrystallites observed in silver-cadmium sulfide hybrid particles. // J. Phys. Chem. -1993. – V. 97. – P. 6692-6695.
17. A. X. Wang, X. Kong / Review of Recent Progress of Plasmonic Materials and Nano-Structures for Surface-Enhanced Raman Scattering // Materials. – 2015. – V. 9. – 3024-3052.
18. L. Rodriguez-Lorenzo, R. A. Alvarez-Puebla, F. J. Garcia de Abajo, L. M. Liz-Marzan / Surface enhanced Raman scattering using star-shaped gold colloidal nanoparticles // J. Phys. Chem. – 2010. – V. 114. – P. 7336–7340.
19. P. C. Lee, D. Meisel / Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols. // J. Phys. Chem. – 1982. – V. 86, № 17. – P. 3391–3395.
20. S. Gaponenko. Introduction to Nanophotonics: Cambridge / S. Gaponenko. – Cambridge, 2010.
21. Д.В. Гузатов. Спонтанное излучение атомов и молекул вблизи нанообъектов сложной конфигурации: кандидатская диссертация, Институт физики П.И. Лебедева, Москва, 2007.

The Raman scattering enhancement of CdS quantum dots

A.S. Matsukovich ^a, E.V. Shabunya-Klyachkovskaya ^a, O. S. Kulakovich^a, M. S. Smirnov ^b, A. S. Perepelitsa ^b, S.V. Gaponenko ^a

^a *B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, 22072 Minsk, Belarus*

^b *Voronezh State University, 394006 Voronezh, Russia*
E-mail: a_matsukovich@tut.by

In the present work, the enhancement of Raman scattering (RS) by CdS quantum dots in various „analyte-plasmonic silver film“ configurations have been studied. In the case of CdS deposition on silver film the RS enhancement on three orders of magnitude is observed. When CdS nanocrystals are located between two layers of silver nanoparticles (“sandwich” configuration) provides the additional Raman scattering enhancement in 2 times.

Keywords: surface enhanced Raman scattering, quantum dots, CdS, “sandwich”.

Особенности донорно-акцепторной люминесценции гидрофильных коллоидных квантовых точек CdS

Н. В. Королев^а, М. С. Смирнов^а, О. В. Овчинников^а, А. В. Черных^б

^а Воронежский государственный университет, 394006 Воронеж, Россия

^б ВУНЦ ВВС «ВВА имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»,
394064 Воронеж, Россия
E-mail: korolevn33@yandex.ru

Исследованы свойства рекомбинационной фотолюминесценции диспергированных в желатине ансамблей гидрофильных коллоидных квантовых точек CdS со средними диаметрами 2.4 – 4.4 нм. Установлена размерная зависимость положения максимума люминесценции в диапазоне 1.65 – 2.27 эВ. Выполнен анализ полуширины и формы наблюдаемых полос люминесценции квантовых точек CdS с учетом распределения нанокристаллов по размерам, а также кулоновского взаимодействия донора и акцептора при условии их равномерного распределения в объеме квантовой точки. Сделано заключение о необходимости учета распределения доноров и акцепторов по глубине энергии залегания их состояний в пределах эффективной ширины запрещенной зоны.

Ключевые слова: квантовая точка, фотолюминесценция, донор, акцептор.

Введение

Полупроводниковые коллоидные квантовые точки (КТ) обладают особыми люминесцентными свойствами, которые существенны для большинства приложений нанофотоники [1-2]. Фотолюминесценция полупроводниковых коллоидных КТ, наряду со значительным квантовым выходом и длительной стабильностью характеристик во времени, обладает размерной зависимостью параметров соответствующих спектральных полос.

Фотолюминесцентные свойства в значительной степени определяются избранной технологией синтеза КТ [1,3-5]. В рамках высокотемпературного металлоорганического синтеза формируются КТ, обладающие преимущественно экситонной люминесценцией [1,3,6]. Полосы экситонного свечения отличает высокая интенсивность и селективность, а также малый стоксов сдвиг. Природу стоксового сдвига связывают с расщеплением экситона на «светлое» и «темное» состояния. Оптически разрешённые состояния (светлый экситон) участвуют в поглощении, а запрещенное в дипольном приближении состояние (темный экситон) с меньшей энергией – в люминесценции [7]. Наряду с экситонной люминесценцией, как правило, наблюдают широкую бесструктурную полосу рекомбинационной люминесценции [3-6,8-11]. Она возникает в результате излучательной рекомбинации на уровнях, образованных структурно-примесными дефектами КТ [3-6,8]. Для систем, реализуемых на основе коллоидных техник в водной среде со стабилизацией в инертном полимере, характерно усиление рекомбинационной составляющей свечения по сравнению с экситонной. Основная причина указанных закономерностей состоит в формировании дефектов внутри КТ, с заметно большей концентрацией, чем в условиях высокотемпературного синтеза [3,5,6,8]. Такими характерными люминесцентными свойствами обладают коллоидные КТ CdS.

Чаще всего механизмы рекомбинации рассматривают в рамках донорно-акцепторной модели [3,10]. Однако обоснование модели механизма люминесценции приходится делать для каждого типа КТ. Кроме того, требуется прояснение механизма размерного эффекта в рекомбинационной люминесценции через примесные состояния, обусловленного природой центров люминесценции.

Данная работа посвящена анализу размерного эффекта в рекомбинационной люминесценции гидрофильных коллоидных растворов ансамблей КТ CdS со средним размером 2.4 – 4.4 нм, стабилизированных в желатине. Используя известные модельные представления, нами выполнен анализ влияния распределения КТ по размерам в ансамбле и кулоновского взаимодействия между донором и акцептором на положение, полуширину и форму наблюдаемых полос их свечения.

1. Экспериментальная часть

Для исследуемых образцов наблюдались характерные для полупроводниковых КТ широкие полосы оптического поглощения с перегибом в области от 2.68 до 3.45 (± 0.01) эВ (рис. 1). Форма спектров поглощения с отсутствием ярко выраженного максимума преимущественно определяется распределением наночастиц по размерам в ансамбле, с дисперсией, составляющей от 8 до 22 %. Для синтезированных коллоидных КТ край поглощения всех исследуемых размеров значительно превышал ширину запрещенной зоны кубического монокристалла CdS, составляющую 2.36 эВ [11], что свидетельствует о проявлении квантового ограничения.

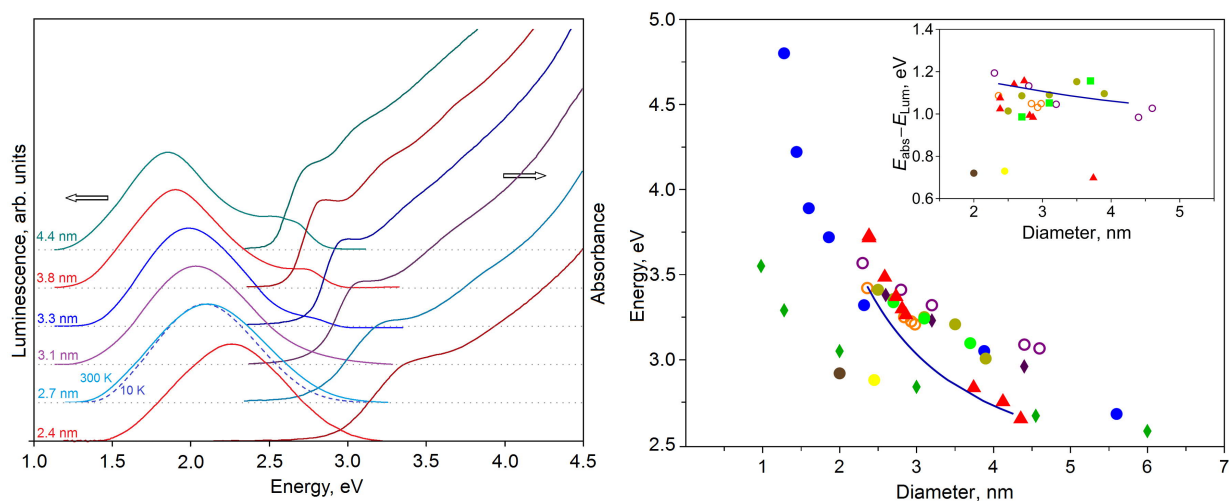


Рис. 1. Спектры оптического поглощения и фотолюминесценции коллоидных КТ CdS (слева) и размерная зависимость энергии экситонного перехода в сравнении с экспериментальными данными (справа). На вставке показана размерная зависимость величины стоксового сдвига.

При возбуждении УФ излучением все образцы проявляли интенсивную люминесценцию от сине-зелёной до красной области спектра. Для всех образцов коллоидных КТ CdS наблюдали широкую (FWHM ~ 0.8 эВ) интенсивную полосу люминесценции, характеризующую длинноволновым сдвигом максимума люминесценции на величину ~ 1.0 эВ относительно экситонного перехода в поглощении (рис. 1, вставка).

Значительный стоксов сдвиг позволяет связать наблюдаемую люминесценцию с состояниями структурно-примесных дефектов. Полосы люминесценции, также как и спектр оптического поглощения, сдвигались в сторону больших энергий при уменьшении размера КТ CdS. Эта закономерность также является проявлением размерного эффекта, но уже в люминесценции.

3. Теоретическая часть

В рамках модели донорно-акцепторной (ДА) люминесценции КТ CdS было оценено влияние распределения нанокристаллов по размеру и распределения доноров и акцепторов в объеме КТ на полуширину спектра люминесценции. Предполагалось равномерное распределение донора и акцептора в объеме КТ диаметром D . Функция распределения $f(r)$ независимых центров в шаре по расстоянию $r = |\mathbf{r}_d - \mathbf{r}_a|$ между ними дается выражением [11]:

$$f\left(\frac{r}{D}\right) = 12\left(\frac{r}{D}\right)^2\left(1 - \frac{r}{D}\right)^2\left(2 + \frac{r}{D}\right), \quad (1)$$

где \mathbf{r}_d и \mathbf{r}_a – расстояние от центра КТ до донора и акцептора, соответственно.

Используя выражение для энергии кулоновского взаимодействия донора и акцептора в водородоподобной модели $E_Q = e^2/\varepsilon r$, где ε – диэлектрическая постоянная КТ, можно получить плотность вероятности $f(E_Q)$ обнаружить донор и акцептор с энергией кулоновского взаимодействия E_Q :

$$f(E_Q) = 12\left(\frac{e^2}{\varepsilon D E_Q}\right)^2\left(1 - \frac{e^2}{\varepsilon D E_Q}\right)^2\left(2 + \frac{e^2}{\varepsilon D E_Q}\right)\frac{e^2}{\varepsilon D E_Q}. \quad (2)$$

Распределения (2) для КТ диаметрам 2.5, 3.0 и 3.5 нм имеют полуширины 129, 108 и 91 мэВ, соответственно. Наблюдаемая в эксперименте полуширина спектра люминесценции значительно больше и составляет величину порядка 0.8-1.0 эВ.

На основе размерной зависимости максимумов спектров люминесценции $|E_{lum}(D) + E_Q(D)|$ (Рис. 1, вставка) в качестве целевой функции и выражения (2) был восстановлен спектр люминесценции ансамблей КТ с распределением нанокристаллов по диаметру $f(D)$ (Рис. 2):

$$E_{Lum}^{ens}(E) \propto 2 \int f(D) [E_{lum}(D) + E_Q(D)] f(E_Q) dD \quad (4)$$

При восстановлении использованы ассиметричные распределения КТ по диаметру, предложенные в [12] (вставка к рис. 2). Полученные теоретические ширины спектров люминесценции (0.45, 0.42 и 0.33 эВ) оказались меньше экспериментальных в среднем на величину 0.4 эВ (Рис. 2). Для сравнения было использовано нормальное распределение КТ по размеру (штрих-пунктирная линия, рис. 2). В этом случае расхождение между теорией и экспериментом в значении полуширины спектра люминесценции составило более 40-50 %. Отметим, что рассматриваемый подход не учитывает возможности различного расположение энергетических уровней донора и акцептора относительно «валентной зоны» и «зоны проводимости» КТ.

Следует заметить отсутствие значительного вклада в уширение фотолюминесценции температурных эффектов. На рис. 1 для КТ CdS средним диаметром 2.7 нм пунктиром приведён спектр люминесценции, измеренный при 10 К. Понижение температуры образца вплоть до гелиевой не привело к наблюдению новых полос. Отмечено лишь малозаметное длинноволновое смещение полосы и уменьшение FWHM от 0.81 эВ до 0.74 эВ.

Заключения

В работе выполнено исследование люминесцентных свойств гидрофильных коллоидных КТ CdS средним размером от 2.4 до 4.4 нм, диспергированных в желатиновую матрицу. Показано, что в рамках предложенной статистической модели

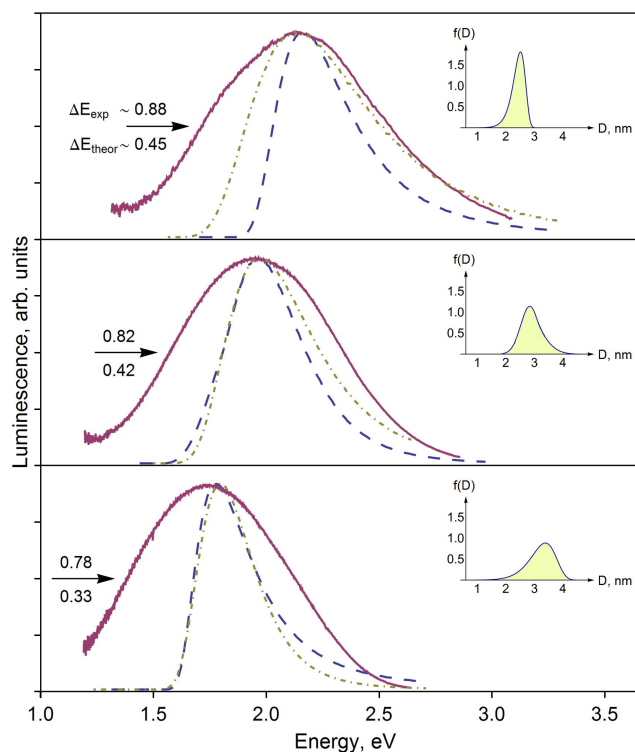


Рис. 2. Спектры люминесценции КТ CdS в желатине: экспериментальные данные (сплошная линия), теоретическая зависимость для асимметричного (пунктирная линия) и нормального (штрих-пунктирная линия) распределений нанокристаллов по размеру.

На вставке приведены профили ассиметричных распределений.

механизма люминесценции посредством рекомбинации на донорно-акцепторных парах, может быть описана только часть спектрального контура люминесценции. Несоответствие между теоретической и экспериментальной полушириной спектра свечения указывает на наличие дополнительных физических причин, которые вызывают изменение энергетического положения донора и акцептора по глубине для КТ одного размера, что приводит к увеличению полуширины спектра люминесценции. Одной из таких причин является зависимость положения энергии уровня донора и акцептора от их геометрического расположения в объеме КТ. Для описания данного эффекта необходимо учитывать различную степень локализации волновой функции донора и акцептора, а также квантово-размерный эффект в их энергетическом спектре.

Литература

1. Bera D., Qian L., Tseng T.-K., Holloway P. H. / Quantum dots and their multimodal applications: A review // Materials. - 2010. - Vol. 3. - P. 2260–2345.
2. Pons T., Mattoussi H. / Investigating biological processes at the single molecule level using luminescent quantum dots // Ann. Biomed. Eng. - 2009. - Vol. 37. - P. 1934–1959.
3. Ekimov A. I., Kudryavtsev I. A., Ivanov M. G., Efros A. L. / Spectra and decay kinetics of radiative recombination in CdS microcrystals // J. Lumin. - 1990. - Vol. 46. - P. 83–95.

4. Fernandez J. R. L., de Souza-Parise M., Morais P. C. / Optical investigation of the red band emission of CdS nanoparticles // *Surf. Sci.* - 2007. - Vol. 601. - P. 3805–3808.
5. Rayevska O. E., Grodzyuk G. Y., Dzhagan V. M., Stroyuk O. L., Kuchmiy S. Y. / Synthesis and characterization of white-emitting CdS quantum dots stabilized with polyethylenimine // *J. Phys. Chem. C.* - 2010. - Vol. 114. - P. 22478–22486.
6. Katsaba A. V., Ambrozevich S. A., Vitukhnovsky A. G., Fedyanin V. V., Lobanov A. N., Krivobok V. S. / Surface states effect on photoluminescence of CdS colloidal nanocrystals // *J. Appl. Phys.* - 2013. - Vol. 113, № 18. - P. 184306.
7. Nirmal M., Norris D. J., Kuno M., Bawendi M. G., Efros A. L., Rosen M. / Observation of the “dark exciton” in CdSe quantum dots // *Phys. Rev. Lett.* - 1995. - Vol. 75. - P. 3728–3731.
8. Kim D., Mishima T., Tomihira K., Nakayama M. / Temperature dependence of photoluminescence dynamics in colloidal CdS quantum dots // *J. Phys. Chem. C.* - 2008. - Vol. 112. - P. 10668–10673.
9. Y. Wang, A. Suna, J. McHugh, E.F. Hilinski, P.A. Lucas, R.D. Johnson, Optical transient bleaching of quantum-confined CdS clusters: The effects of surface-trapped electron-hole pairs, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 6927–6939.
10. Wuister S. F., Meijerink A. / Synthesis and luminescence of (3-mercaptopropyl)-trimethoxysilane capped CdS quantum dots // *J. Lumin.* - 2003. - Vol. 102. - P. 338–343.
11. Kendall, E.N. Geometrical probability / E.N. Kendall, P.A.P. Moran. - London: Hafner Pub. Co., 1963. – 136 p.
12. Korolev N. V., Smirnov M. S., Ovchinnikov O. V., Shatskikh T. S. / Energy structure and absorption spectra of colloidal CdS nanocrystals in gelatin matrix // *Phys. E: Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* - 2015. - Vol. 68. - P. 159–163.

Specific of the trap-state luminescence of hydrophilic colloidal quantum dots CdS

N. V. Korolev^a, M. S. Smirnov^a, O. V. Ovchinnikov^a, A. V. Chernykh^b

^a*Voronezh State University, 394006 Voronezh, Russia*

^b*MESC AF-Academy named Pr. N. Zhukovsky and Y. Gagarin, 394064 Voronezh, Russia*
E-mail: korolevn33@yandex.ru

The recombination photoluminescence (PL) properties of hydrophilic colloidal CdS quantum dots (QDs) dispersed in gelatin were investigated. The average size of QDs varies from 2:4 to 4:4 nm. The size dependence of the emission peak position is defined in the range from 1.65 to 2.27 eV. The analysis of the half-width and shape of the observed PL spectra was performed taking into account the QDs size distribution and the Coulomb interaction of donor and acceptor uniformly distributed in QD volume. It is concluded that to describe the PL spectra of CdS QDs it is necessary to consider a different degree of localization of the wave functions and the variation of the binding energy of the donor and acceptor versus their depth in the QD volume.

Keywords: quantum dot, photoluminescence, donor, acceptor.

Люминесцентные свойства гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ с молекулами метиленового голубого

Т. С. Кондратенко^а, О. В. Овчинников^а, М. С. Смирнов^а, Я.В. Винокур^а, С.В. Асланов^а

^аФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», 394006 Воронеж, Россия

E-mail: tamara-shatskikh@rambler.ru

Исследованы люминесцентные свойства гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек (КТ) $\text{Zn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$ с катионами метиленового голубого (MB^+). Проанализированы их спектры фотолюминесценции и пикосекундной кинетики люминесценции, записанной в рамках метода времякоррелированного счета одиночных фотонов. Обнаружен рост эффективности возбуждения флуоресценции MB^+ на длине волны 405 нм, приходящейся на область поглощения КТ $\text{Zn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$. С ростом соотношения концентраций $[\text{n}_{\text{КТ}}]:[\text{n}_{\text{MB}^+}]$ в ассоциатах наблюдали снижение интенсивности люминесценции в полосе КТ $\text{Zn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$ и ее возрастание в полосе MB^+ . Одновременно найдено сокращение среднего времени жизни люминесценции КТ $\text{Zn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$ и его возрастание для MB^+ . Сделан вывод о динамическом тушении за счет безызлучательного резонансного переноса энергии электронного возбуждения. Эффективность этого процесса составила $\phi_{\text{ET}}^{\text{kin}} = 0.69$.

Ключевые слова: гибридный ассоциат, коллоидная квантовая точка, метиленовый голубой, люминесценция.

Введение

В последние годы большое внимание исследователей привлекают такие объекты наноиндустрии как полупроводниковые коллоидные квантовые точки (КТ) и их ассоциаты с органическими молекулами. Одним из перспективных материалов для построения гибридных ассоциатов является органический краситель тиазинового ряда – метиленовый голубой (МВ). Его свойства позволяют использовать его для различных приложений, в том числе в качестве химических индикаторов и маркеров, а также для систем спектральной сенсibilизации в элементах фотовольтаики и фотокатализа [1-3]. В гибридных ассоциатах донорами выступают, как правило, фотовозбужденные КТ, а акцепторами органические молекулы.

На сегодняшний день известны работы, посвященные конструкции гибридных ассоциатов с КТ ZnSe и CdS [1-5]. В этих работах продемонстрирована гибридная ассоциация КТ с катионной формой молекулы MB^+ . Однако, ввиду высокой токсичности КТ указанных составов необходима разработка приемов снижения токсичности. Одним из способов выхода из такой ситуации является наращивание на люминесцирующем ядре нетоксичной оболочки, либо создание КТ смешанного состава, путем замены части атомов токсичного вещества на нетоксичные. Одной из таких систем являются гибридные конструкции на основе КТ $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ с молекулами МВ. Выбор доминирующего канала обмена электронным возбуждением в гибридных ассоциатах КТ-МВ требует его детального обоснования в каждом конкретном случае. В данной работе представлены результаты исследований люминесцентных свойств гидрофильных гибридных ассоциатов из полупроводниковых коллоидных КТ $\text{Zn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$ средним диаметром 3 нм и катионов MB^+ .

1. Исследуемые образцы

Исследуемыми образцами служили коллоидные квантовые точки (КТ) $\text{Zn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$, сопряженные с молекулами метиленового голубого. Для получения $\text{Zn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$ использовали растворы $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ и Na_2S , синтез проводили по

аналогичной методике, что и в случае CdS [4,5]. Сопряжение данных систем с молекулами MB осуществляли путем введения водного раствора красителя в желатиновый золь на завершающей части активной стадии роста оболочки. В работе использован MB высокой чистоты фирмы Sigma–Aldrich. Концентрация определялась из расчета $10^{-2} \div 10^{-1}$ моль MB на 1 моль КТ (далее моль.д.), содержащихся в данном объеме желатинового золя. Готовые желатиновые золи коллоидных КТ наносились на кварцевые пластинки размером $2 \times 2 \text{ см}^2$ и высушивались.

Аттестация готовых образцов с целью определения распределений КТ по размерам проводилась с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) LEO 912 AB OMEGA с ускоряющим напряжением 100 кВ. В результате цифрового анализа электронных фотографий (рис. 1, врезка) получены гистограммы распределения КТ по размеру (рис.1).

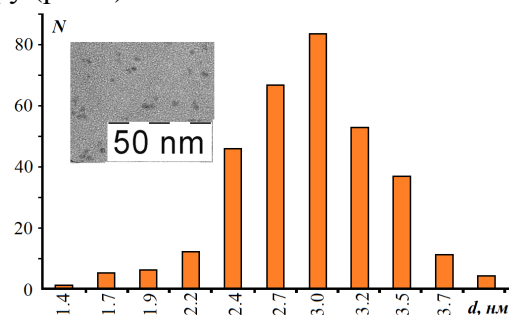


Рис. 1. ПЭМ изображение и гистограммы распределения по размеру КТ $\text{Zn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$.

2. Методы исследования

Исследования проводились с помощью люминесцентных и абсорбционных методик. Спектры стационарного поглощения приготовленных образцов исследовались с помощью абсорбционного спектрофотометра USB2000 (Ocean Optics, USA). Представляемые результаты получены при комнатной температуре. Исследование спектров люминесценции и постоянной времени затухания осуществляли с помощью Ocean Optics Maya 100 TCSPC. Возбуждение люминесценции осуществляли полупроводниковым импульсным лазером PicoQuantum PDL 800-B с длиной волны 405 нм, длительностью импульса 75 пс и частотой следования импульсов 100 кГц. Представляемые результаты получены при комнатной температуре.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Спектры поглощения и люминесценции ассоциатов КТ $\text{Zn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$ - MB⁺

На рис. 2а представлены спектры поглощения ассоциатов коллоидных КТ с молекулами MB и их отдельных компонентов. Для синтезированных золь-гель методом ансамблей КТ $\text{Zn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$ наблюдается особенность в области 3.26 эВ. Эта особенность является результатом вклада в поглощение наиболее вероятного экситонного перехода.

Спектры поглощения красителя катиона MB⁺ в желатине имеют две полосы поглощения. Длинноволновый максимум расположен в области 664 нм. Он соответствует разрешенному $S_0 \rightarrow S_1^*$ переходу MB⁺ типа $\pi \rightarrow \pi^*$ [6]. Второй менее интенсивный максимум в области 610 нм соответствует поглощению димерами MB.

Для смесей КТ-MB результирующий спектр поглощения не является простой суммой спектров поглощения КТ и MB⁺. Наряду с полосами поглощения мономера и димера появляется полоса в области 530-540 нм. Эту полосу отнесли к формированию

ион-ассоциированного комплекса красителя с металлом ($[MB^+-Zn]$ - комплекс) [7], образующегося за счет взаимодействия избыточного количества молекул MB^+ в желатине с ионами цинка. Указанный комплекс является побочным, существенно искажающим спектральную картину конъюгации. Синий сдвиг полосы поглощения к 657 нм MB^+ на 7-10 нм по сравнению со спектром красителя в желатине 664 нм указывает на взаимодействие и участие в нем π электронов MB^+ .

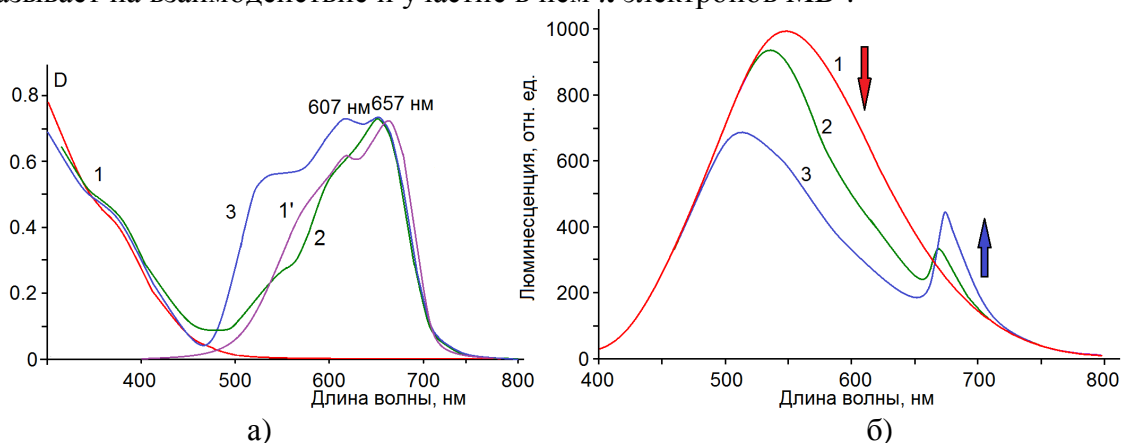


Рис.2. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) гибридных ассоциатов коллоидных КТ $Zn_{0.3}Cd_{0.7}S$ с молекулами МВ: 1 - КТ $Zn_{0.3}Cd_{0.7}S$; 1' – МВ (10^{-2} моль.д.); 2 - КТ $Zn_{0.3}Cd_{0.7}S$ + МВ (10^{-2} моль.д.); 3 - КТ $Zn_{0.3}Cd_{0.7}S$ + МВ (10^{-1} моль.д.).

На рис. 2б представлены спектры люминесценции ассоциатов КТ- MB^+ , для которых выше исследовали спектры поглощения. Для КТ характерно наличие одной широкой полосы люминесценции с максимумом в области 520 нм. Она имеет значительную полуширину, сильный стоксов сдвиг (200 нм) относительно экситонного пика в поглощении, что позволяет отнести наблюдаемое свечение к донорно-акцепторной рекомбинации. Значительный вклад в ширину полосы люминесценции вносит распределение КТ по размерам, которое в нашем случае составляет около 20%.

В присутствии молекул МВ люминесцентные свойства КТ $Zn_{0.3}Cd_{0.7}S$ претерпевают существенные изменения. В длинноволновой части спектра при сопряжении КТ с молекулами МВ регистрировалась полоса люминесценции. Ее максимум располагался в области свечения мономеров МВ, вблизи 685 нм (рис. 2б (2,3)). При этом для всех типов ассоциатов имела одинаковая закономерность. Интенсивность полосы свечения КТ $Zn_{0.3}Cd_{0.7}S$ снижалась по всему спектру, а люминесценция красителя МВ становилась ярко выраженной. Особо выражено снижение интенсивности свечения КТ в области поглощения МВ, там наблюдается «провал» кривой люминесценции.

Значительное увеличение интенсивности люминесценции MB^+ при ассоциации с КТ (рис. 2б) совместно с тушением люминесценции КТ позволяет предположить, что возбуждение молекул MB^+ осуществляется путём переноса электронного возбуждения от КТ.

3.2. Затухание люминесценции

На рис. 3 представлена нормированная пикосекундная кинетика затухания люминесценции КТ $Zn_{0.3}Cd_{0.7}S$ и ассоциатов КТ- MB^+ для различных соотношений между компонентами для двух длин волн. Первая длина волны 575 нм приходится на пик люминесценции КТ. Вторая приходится на пик флуоресценции MB^+ (и край свечения КТ). Наиболее веским аргументом в пользу заключения о резонансном

переносе электронного возбуждения в ассоциатах КТ-МВ⁺ является ярко выраженное ускорение кинетики затухания люминесценции КТ при сопряжении КТ с молекулами МВ⁺. Эти закономерности усиливаются с ростом концентрации [МВ⁺] в ассоциатах КТ-МВ⁺ (рис. 3). Наиболее заметное ускорение кинетики затухания люминесценции для ассоциатов Zn_{0.3}Cd_{0.7}S+МВ⁺ (рис. 3) наблюдается на длине волны 650-660 нм, соответствующей наибольшему провалу в спектре люминесценции ассоциатов. Эта область соответствует максимальному поглощению мономеров молекул МВ⁺.

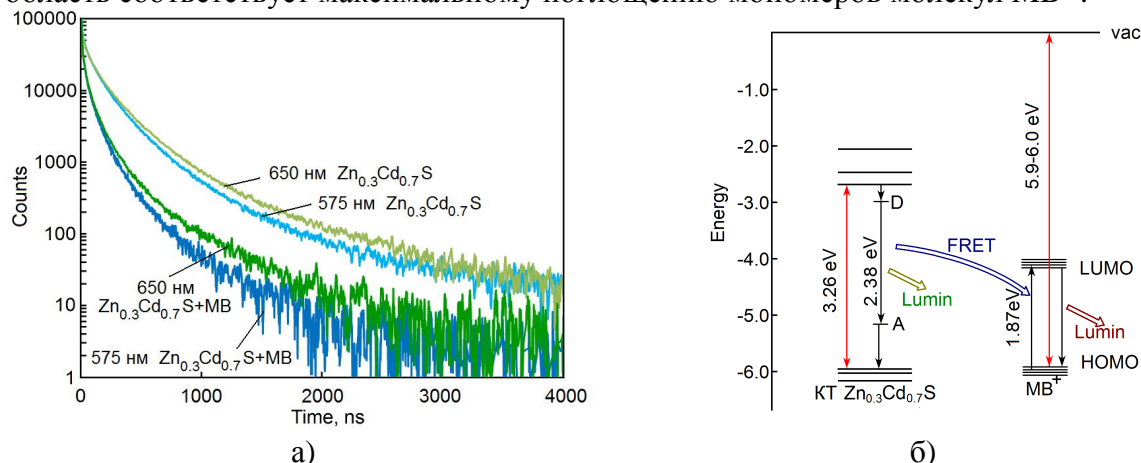


Рис.3. Кинетика затухания люминесценции (а) и модель безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от донора к акцептору (б) в гибридных ассоциатах КТ Zn_{0.3}Cd_{0.7}+МВ⁺.

Для количественного описания эффективности переноса энергии электронного возбуждения кинетику затухания люминесценции раскладывали на сумму 5 экспонент. Данные внесены в таблицу 1 для КТ Zn_{0.3}Cd_{0.7}S. Среднее время затухания люминесценции определяли с помощью выражения

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum a_i \tau_i}{\sum a_i}, \quad (1)$$

где a_i – амплитуда и τ_i – время затухания люминесценции i -той компоненты. Тогда эффективность переноса энергии электронного возбуждения в ассоциате от коллоидной квантовой точки к молекулам МГ с использованием выражения

$$\phi_{ET}^{kin} = 1 - \frac{\langle \tau_{DA} \rangle}{\langle \tau_D \rangle}, \quad (2)$$

где $\langle \tau_{DA} \rangle$ – среднее время затухания люминесценции донора энергии (квантовая точка) в присутствии акцептора (молекула МВ⁺), $\langle \tau_D \rangle$ среднее время затухания донора в отсутствии акцептора, измеренное на той же длине волны, что и $\langle \tau_{DA} \rangle$.

Эффективность безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в ассоциатах КТ Zn_{0.3}Cd_{0.7}S+МВ⁺ для двух длин волн составила $\phi_{ET}^{kin}(575\text{нм}) = 0.65$ и $\phi_{ET}^{kin}(650\text{нм}) = 0.73$. Результат хорошо согласуется с данными по спектрам люминесценции. Действительно, максимальное уменьшение люминесценции донора (КТ Zn_{0.3}Cd_{0.7}S) наблюдается для длины волны 650 нм, для которой максимальна эффективность переноса энергии электронного возбуждения. Таким образом, совокупность экспериментальных данных позволяет сделать заключение в пользу резонансного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от КТ (донор) к молекулам красителя (акцептор), схематически изображенному на рис.3б. Эффективность этого процесса составила $\phi_{ET}^{kin} = 0.69$.

Табл. 1. Разложение кинетики затухания люминесценции на сумму 5 экспонент и среднее время затухания люминесценции $\text{Zn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$

Образ.	λ , нм	a_1	τ_1 , нс	a_2	τ_2 , нс	a_3	τ_3 , нс	a_4	τ_4 , нс	a_5	τ_5 , нс	$\langle \tau \rangle$ я, нс
$\text{Zn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$	575	0.0035	1300	0.14	280	0.33	103	0.25	21.3	0.43	2.9	73
	650	0.01	1000	0.2	255	0.3	82	0.19	13.5	0.3	2.9	89
$\text{Zn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$ +MB	575	0.00024	1500	0.016	270	0.14	90	0.25	26	0.59	3.3	25.8
	650	0.0006	1300	0.012	370	0.12	112	0.24	32	0.85	3.6	24.0

Заключение

Исследованы люминесцентные свойства гибридных ассоциатов коллоидных КТ $\text{Zn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$ средним размером 3 нм с MB^+ . Обнаружен рост эффективности возбуждения флуоресценции MB^+ на длине волны 405 нм, приходящейся на область поглощения КТ $\text{Zn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$. при одновременном снижении интенсивности люминесценции в полосе КТ $\text{Zn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$. Данный эффект усиливается с увеличением концентрации красителя в ассоциате. Полученные данные о люминесцентных свойствах ассоциата свидетельствуют о наличии динамического тушения за счет безызлучательного резонансного переноса энергии электронного возбуждения от КТ в молекулу MB. Эффективность этого процесса составила $\phi_{ET}^{kin} = 0.69$.

Благодарности

Работа поддержана грантами Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014–2016 гг. (проект № 1230).

Литература

1. Medintz I.L. / Quantum dots bioconjugates for imaging, labeling and sensing // Nature Materials. – 2005. – V. 4. – P. 435–446.
2. Kairdolf B.A. / Semiconductor Quantum Dots for Bioimaging and Biodiagnostic Applications // Annual Review of Analytical Chemistry. – 2013. – V. 6. – P. 143–62.
3. Олейников В.А. / Флуоресцентные полупроводниковые нанокристаллы в биологии и медицине // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – С. 160–172.
4. Овчинников О.В. / Спектральные проявления гибридной ассоциации коллоидных квантовых точек CdS с молекулами метиленового голубого // Оптика и спектроскопия. – 2013. – Т.115, №3. – С. 389–397.
5. Ovchinnikov O.V. / Spectroscopic Investigation of Colloidal CdS Quantum Dots-Methylene Blue Hybrid Associates // J. of Nanoparticle Research. – 2014. – V. 16. – P. 2286–2304.
6. Tafulo P.A.R. / On the “concentration-driven” methylene blue dimerization // Spectrochimica Acta Part A. – 2009. – V.73. – No.2. – P.295–300.
7. Pouretedal H. R. / Nanoparticles of zinc sulfide doped with manganese, nickel and copper as nanophotocatalyst in the degradation of organic dyes // J. Hazardous Materials. – 2009. – V. 162. P. 674–681.

Luminescent properties of hybrid associates of colloidal $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ quantum dots with methylene blue molecules

T.S. Kondratenko^a, O.V. Ovchinnikov^a, M.S. Smirnov^a, S.A. Ambrozevich^b, A.G. Vitukhnovskiy^{b,c}

^a*Voronezh State University, 394006 Voronezh, Russia*

^b*P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia*

^c*Moscow Institute of Physics and Technology, 141700 Dolgoprudniy, Russia*
E-mail: tamara-shatskikh@rambler.ru

Luminescent properties of hybrid associates of colloidal $\text{Zn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$ quantum dots (QDs) with methylene blue cations (MB^+) were studied. Their photoluminescence spectra and luminescence decay spectra, recorded using the time correlated single photon counting techniques were analyzed. Increasing of efficiency of MB^+ fluorescence excitation at 405 nm was found. It corresponds to the absorption region of $\text{Zn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$ QDs. When $[\text{n}_{\text{QDs}}]:[\text{n}_{\text{MB}^+}]$ concentrations ratio increases the decrease in the intensity of QDs luminescence band and its increase for MB^+ band were observed. At the same time it was found that the average lifetime of $\text{Zn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{S}$ QDs luminescence is shortened and the lifetime of MB^+ luminescence becomes significant longer. It was concluded that dynamic quenching due to non-radiative resonance energy transfer takes place. The efficiency of this process is $\phi_{ET}^{kin} = 0.69$.

Keywords: hybrid associate, colloidal quantum dots, methylene blue, luminescence.

Люминесцентные и нелинейно-оптические свойства гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек Ag_2S с J-агрегатами триметинцианинового красителя

И.Г. Гревцева, Т.С. Кондратенко, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», 394018 Воронеж, Россия
E-mail: grevtseva_ig@inbox.ru

Установлен эффект фотосенсибилизации ИК люминесценции (1190-1200 нм) коллоидных квантовых точек (КТ) Ag_2S средними размерами 2.5 ± 0.3 нм в желатине в присутствии cis-J-агрегатов пиридиниевой соли 3,3'-ди-(γ -сульфопропил)-9-этил-4,5,4',5'-дibenзо-тиакарбоцианинбетаина (DEC). Фотосенсибилизация процесса возбуждения люминесценции коллоидных КТ Ag_2S объяснена резонансным безызлучательным переносом энергии электронного возбуждения от cis - J-агрегатов DEC к центрам рекомбинационной люминесценции КТ Ag_2S . Так же установлено усиление нелинейно-оптического отклика, выражающегося в обратном насыщающемся поглощении при ассоциации КТ Ag_2S с J-агрегатами DEC.

Ключевые слова: коллоидные квантовые точки, гибридные ассоциаты, J-агрегат красителя, фотолюминесценция, методика Z-сканирования.

Введение

В последнее время в области оптики и фотоники, растет интерес к специфичным органо-неорганическим гибридным системам, в которых объединяются коллоидные полупроводниковые квантовые точки (КТ) и J-агрегаты органических красителей. Такие системы обладают уникальными характеристиками, возникающими при комбинировании свойств коллоидных КТ и J-агрегатов органических красителей. Они основываются на процессах обмена электронного возбуждения между КТ и J-агрегатами и проявляются в трансформации люминесцентных свойств. Благодаря этому сформировался определенный интерес к использованию таких систем в качестве люминесцентных маркеров биообъектов. Для ряда биомедицинских приложений требуется создание меток у которых возбуждение и излучение люминесценции происходит в ближней ИК области, приходящейся на терапевтическое окно прозрачности биологических тканей (650-1300 нм) [1]. Для этих целей интерес представляют люминесцирующие в ближней ИК области коллоидные КТ Ag_2S (1190-1200 нм). Для них известна возможность возбуждения ИК люминесценции как из области собственного поглощения (350-450 нм), так и за ее краем в области 550-900 нм [2]. В свою очередь, J-агрегаты органических красителей могут стать потенциальными фотосенсибилизаторами ИК люминесценции КТ, в силу их уникальных свойств. Полосы оптического поглощения и фотолюминесценции упорядоченных J-агрегатов приходятся на область 600-700 нм и обладают высокой интенсивностью и селективностью ($\Delta\lambda \sim 5-15$ нм). Кроме того, для J-агрегатов триметинцианиновых красителей характерны большие значения тензора нелинейно-оптической восприимчивости в частности $|\chi^{(3)}| \approx 10^{-7} - 10^{-8}$ ед. СГС [3]. Данная работа посвящена исследованию закономерностей фотофизических процессов в смесях коллоидных КТ Ag_2S с J-агрегатами агрегатами пиридиниевой соли 3,3'-ди-(γ -сульфопропил)-9-этил-4,5,4',5'-дibenзо-тиакарбоцианинбетаина (DEC) в желатине. Основное внимание обращено на закономерности возникновения люминесценции и низкопрогового нелинейно-оптического отклика в таких системах.

1. Исследованные образцы

Ансамбли коллоидных КТ Ag_2S приготавливали в рамках водного синтеза, стабилизатором служила инертная фотографическая желатина. Технология получения ансамблей гидрофильных коллоидных растворов КТ Ag_2S определенного размера подробно описана в работе [2]. Смеси коллоидных КТ Ag_2S с молекулами DEC приготавливали введением этанольного раствора красителя в желатиновый золь в концентрациях $3 \cdot 10^{-2}$, 10^{-2} моль DEC/моль КТ Ag_2S (далее м.д.).

2. Методы исследования

Структурные исследования коллоидных КТ Ag_2S осуществляли с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) LEO 912 AB OMEGA (Carl Zeiss, Germany) и дифрактометра (XRD) ARL X'TRA (Termo Fisher Scientific, Switzerland) для излучения $K_{\alpha 1}$ меди. Спектры оптического поглощения КТ Ag_2S , молекул DEC и их смесей записывали на спектрофотометре USB2000+ с источником излучения USB-DT (OceanOptics, USA). Исследования люминесцентных свойств образцов проводили с помощью автоматизированного спектрального комплекса на базе дифракционного монохроматора МДР-23 (ЛОМО). В качестве фотоприемника в ближней ИК области использовали высокостабильный малощумящий фотодиод PDF10C/M (ThorlabsInc., USA) с встроенным усилителем. Управление работой комплекса осуществляли автоматически PC Celeron-433 с помощью блока сопряжения. Источниками возбуждения фотолюминесценции служили лазерный диод LPC-826 (Mitsubishi, Japan) с излучением на длине волны 660 нм, а так же лазерный модуль KLM-G-635-6-5 (ФТИ-ОПТРОНИК, Россия), работающий на длине волны 635 нм. Исследование нелинейно-оптических свойств осуществляли с использованием стандартной методики z-сканирования в варианте с закрытой апертурой. Для настоящего исследования в качестве источника света использовали лазерный диод LPC-826 с длиной волны 660 нм и мощностью 230 мВт. С помощью вращающегося обтюратора создавали импульсы длительностью 10 мс и периодом в 720 мс. Лазерный луч, проходя через линзу с фокусным расстоянием 15 см, фокусировался на образце. Перетяжка лазерного пучка составляла в фокусе 22 мкм. Излучение, прошедшее через образец, регистрировали кремниевым фотодиодом FDS10X10 (Thorlabs, США), расположенным за ограничивающей диафрагмой (диаметр отверстия 3 мм) на расстоянии от фокуса линзы 50 см, и работающим в режиме измерения фототока. Регистрацию сигналов осуществляли с помощью запоминающего осциллографа DC1102C (Rigol, China).

3. Результаты и обсуждения

3.1. Структурные и абсорбционные свойства

Данные ПЭМ и XRD согласуются с предыдущими исследованиями [2]. Анализ ПЭМ изображений показал, что образуются КТ Ag_2S средним размером $2,5 \pm 0,3$ нм. Рентгеновская дифракция также указывает на формирование нанокристаллов Ag_2S с моноклинной решеткой (пространственная группа $P 2_1/c$). Рентгеновские рефлексы оказались уширенным за счет размерного эффекта.

В спектре оптического поглощения ансамблей КТ Ag_2S в желатине наблюдали характерную особенность в области 2.90-3.00 эВ (Рис. 1а, 1). Ее появление - результат преобладания в собственном оптическом поглощении переходов, характерных для испытывающих конфайнмент носителей заряда в нанокристаллах такого состава [4]. Значение энергии экситонного перехода для исследованных образцов, установленное по второй производной спектра поглощения КТ Ag_2S по энергии $d^2D/d(\hbar\omega)^2$, составило 2.90 ± 0.02 эВ. Оно значительно превышает ширину запрещенной зоны монокристалла

Ag₂S с моноклинной кристаллической решеткой, составляющую 1.0 эВ [4]. Эту закономерность интерпретировали как проявление размерного эффекта.

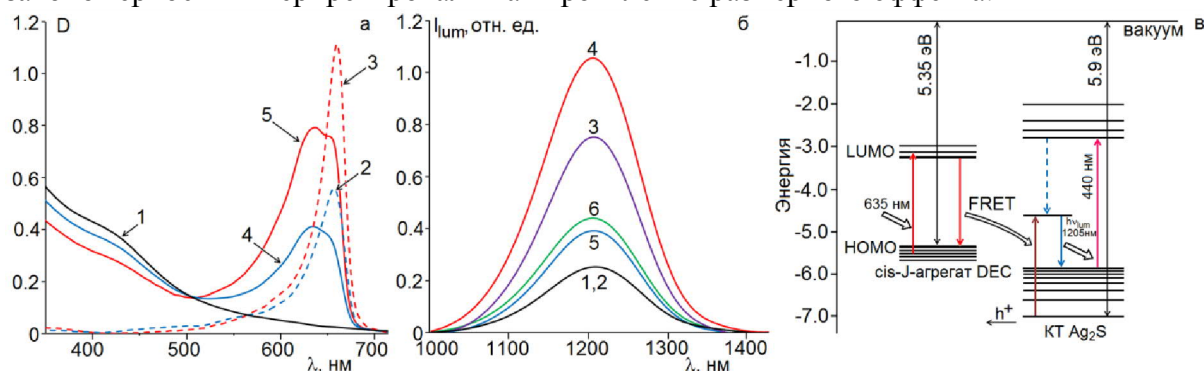


Рис. 1а. Спектры оптического поглощения ансамблей коллоидных КТ Ag₂S в желатине – 1; молекул Кр в желатине в концентрациях: 10⁻² м.д. – 2; 3·10⁻² м.д. – 3; смесей КТ Ag₂S – Кр (3·10⁻² м.д.) – 4; КТ Ag₂S – Кр (10⁻² м.д.) – 5.

Рис. 1б. Спектры фотолюминесценции для ансамблей коллоидных КТ Ag₂S (кривые 1,2) и их смесей с J-агрегатами Кр (C_{Кр}= 3·10⁻² м. д.) – (кривые 4, 6), (C_{Кр}=10⁻² м. д.) – (кривые 3,5), возбуждаемой излучением с длинами волн 635 нм (кривые 1,3,4), 660 нм (кривые 2,5,6).

Рис. 1в. Схема фотосенсибилизации ИК люминесценции в гибридных ассоциатах коллоидных КТ Ag₂S и J-агрегатов DEC при различном возбуждении.

В спектрах поглощения желатиновых пленок DEC наблюдали исключительно узкие и интенсивные полосы поглощения в области 660 нм, соответствующие trans-J-агрегатам DEC (Рис. 1а, 2,3). Для смесей КТ Ag₂S с молекулами красителя DEC результирующий спектр поглощения не является простой суммой спектров поглощения КТ и молекул красителя в желатине. В оптических спектрах поглощения смесей КТ Ag₂S с молекулами DEC наблюдали два пика поглощения 635±1 нм и 660±1 нм, относящиеся к cis-J- и trans-J-агрегатам, соответственно (Рис. 1а, 4,5). Образование J-агрегатов двух изомерных форм в смеси с коллоидными КТ Ag₂S является проявлением взаимодействия между КТ и молекулами красителя. Вероятно, часть молекул DEC в результате взаимодействия с КТ Ag₂S формируется в виде cis-J-агрегатов, а образование trans-J-агрегатов происходит преимущественно при взаимодействии красителя с желатиной.

3.2. Люминесцентные свойства

Наиболее существенные проявления взаимодействия КТ Ag₂S и молекул DEC наблюдали в спектрах фотолюминесценции первых (Рис. 1б), возбуждаемой излучением, приходящим как на область прямого возбуждения центра рекомбинационной люминесценции КТ, так и cis- и trans-J-агрегатов DEC (635 нм и 660 нм). Для исследуемых образцов КТ Ag₂S обнаружено возбуждения ИК люминесценции указанными квантами (Рис. 1б, 1,2), что, по-видимому, обусловлено возможностью прямого возбуждения центров люминесценции с участием глубоко расположенных уровней размерного квантования электронов (возбуждённых состояний дырок) [2]. Полоса люминесценции детектируется в области 1100–1300 нм и имеет полуширину 0.14-0.17 эВ.

При возбуждении смесей КТ Ag₂S с J-агрегатами DEC наблюдали ту же полосу люминесценции, что и в ансамблях КТ в отсутствии красителя (Рис.1б, 3-6). При этом обнаружили увеличение интенсивности пика свечения при 1205 нм по сравнению с коллоидными растворами, содержащими только КТ Ag₂S. В случае возбуждения люминесценции ассоциатов излучением λ=635 нм, интенсивность люминесценции

существенно увеличивается (Рис.1б, 3,4). Интенсивность свечения, возбуждаемого $\lambda=660$ нм, также возрастает, но в меньшей степени, и с ростом концентрации красителя практически не изменяется (Рис.1б, 5,6). Наблюдаемые закономерности подтверждают предположение о том, что *trans*-J-агрегаты, выстраиваются в желатиновом слое и не взаимодействуют с КТ Ag_2S .

Эмпирическая схема процессов, объясняющая наблюдаемые закономерности, показана на рис. 1в. При сопряжении КТ Ag_2S и J-агрегатов DEC энергетические уровни НОМО-LUMO красителя расположены в пределах эффективной запрещенной зоны КТ Ag_2S . Энергия фотоионизации J-агрегата DEC составляет около 5.35 эВ [5]. Для кристаллов сульфида серебра значение энергии фотоионизации превышает 5.24 эВ [6], вследствие размерного эффекта оно увеличивается и для исследуемых в работе частиц по оценкам составляет 5.9 эВ. При таком взаимном расположении энергетических состояний J-агрегата и КТ Ag_2S при возбуждении первого возможен обмен электронным возбуждением только за счет безызлучательного резонансного переноса энергии электронного возбуждения. При этом возбужденные *cis*- J- агрегаты DEC сенсibiliзируют имеющие более низкую вероятность оптические переходы, приводящие к возбуждению центров люминесценции.

3.3. Нелинейно-оптические свойства

Еще одним особым результатом гибридной ассоциации КТ Ag_2S с J-агрегатами DEC является формирование нелинейно-оптических свойств на длине волны излучения 660 нм, приходящегося как на область примесного поглощения КТ Ag_2S , так и на область поглощения красителя. На рисунке 2 представлены нормированные на единицу коэффициенты пропускания в зависимости от расстояния между фокальной плоскостью линзы и образцом.

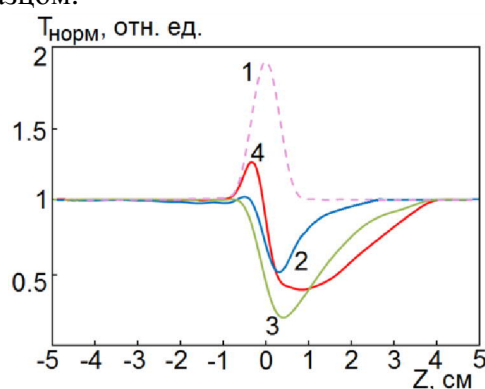


Рис. 2. Z-сканы в режиме закрытой апертуры для J-агрегатов DEC (1), коллоидных КТ Ag_2S (2) и их ассоциатов с DEC в концентрации 10^{-2} м.д. (3) и $3 \cdot 10^{-2}$ м.д. (4).

Необходимо отметить, что общий вид Z-скана в режиме закрытой апертуры для образцов, содержащих только J-агрегаты красителя, соответствует просветлению экситонного пика поглощения J-агрегатов (Рис.2, 1). Наблюдаемый эффект можно объяснить на основе трехуровневой модели переходов экситона в агрегате с учетом дополнительного канала релаксации [7]. В этом случае поведение системы представляет собой эффект «оптической накачки», который благодаря накоплению заселенности на дополнительном уровне (уровень автолокализованных экситонов) приводит к просветлению среды. В свою очередь, Z-скан коллоидных КТ Ag_2S показывает обратное насыщаемое поглощение, обусловленное двухфотонными переходами в КТ Ag_2S с участием уровней центров люминесценции (Рис.2, 2) [8]. Асимметричная форма провала на Z-сканах, относительно фокуса линзы, указывает на возникновение в образце нелинейной рефракции вследствие самодефокусировки,

возникающей при формировании тепловой динамической линзы. При сопряжении КТ Ag_2S с J-агрегатами DEC наблюдается усиление нелинейно-оптического отклика, выражающегося в обратном насыщающемся поглощении (Рис.2, 3). В случае рассматриваемой системы этот эффект может быть вызван процессами переноса энергии электронного возбуждения от J-агрегатов DEC на уровни центров локализации электронов в запрещенной зоне КТ Ag_2S . С увеличением красителя в смеси наблюдается явное проявление отрицательной динамической линзы. Ее формирование можно отнести к повышению тепловой нелинейной рефракции вследствие увеличения эффективного сечения поглощения ассоциата. А так же появление отрицательной динамической линзы может быть обусловлено эффектом заполнения зон («band filling»), который может быть вызван процессом перелокализации носителей заряда в ходе возбуждения люминесценции.

Заключение

Показано усиление ИК люминесценции КТ Ag_2S средними размерами 2.5 ± 0.3 нм в желатине в присутствии J-агрегатов DEC. Обнаружена зависимость этого эффекта от пространственно изомерных форм J-агрегатов красителя DEC, возникающих при взаимодействии с КТ Ag_2S . Основным механизмом фотосенсибилизации люминесценции является резонансный безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения от cis-J-агрегатов DEC непосредственно на центры излучательной рекомбинации в КТ Ag_2S . Так же для ассоциатов КТ Ag_2S с J-агрегатами установлено формирование нелинейно-оптических свойств на длине волны излучения 660 нм.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ СП-1161.2015.4.

Литература

1. Jiang P. et. al. / Water-soluble Ag_2S quantum dots for near-infrared fluorescence imaging in vivo // *Biomaterials*. - 2012. - V. 33. - P. 5130-5135.
2. Овчинников О.В. и др. / Оптические и структурные свойства ансамблей коллоидных квантовых точек Ag_2S в желатине // *ФТП*. - 2015. - Т. 49, № 3. - С. 385-392.
3. Марков Р.В. и др. / Резонансный поглотитель на основе тонких пленок J-агрегатов псевдоизоцианина // *Квантовая электроника*. – 2011. – Т. 31, №12. – С. 1063-1066.
4. Lin S. et. al. / Theoretical and Experimental Investigation of the Electronic Structure and Quantum Confinement of Wet-Chemistry Synthesized Ag_2S Nanocrystals // *J. Phys. Chem.* - 2015. - V. 119. - P. 867-872.
5. Белоус В.М. и др. / Люминесцентные исследования электронно-дырочных процессов в галогенсеребряных микрокристаллах с адсорбированными красителями // *Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии*. - 1998. - Т. 43, № 1. - С. 3-10.
6. Tubtintae A. et. al. / Ag_2S quantum dot-sensitized WO_3 photoelectrodes for solar cells // *J. Solid State Electrochem.* – 2014. – 18, №6. – С. 1627-1633.
7. Марков Р.В. и др. / Усиление резонансного просветления J-агрегатов при удлинении импульса возбуждающего излучения // *ЖЭТФ*. – 2004. – Т. 126, №3(9). – С. 549 - 557.
8. Овчинников О.В. и др. / Ограничение оптической мощности в ансамблях коллоидных квантовых точек из Ag_2S // *Квантовая электроника*. – 2015. – Т. 45, № 12. – С. 1143-1150.

Luminescent and nonlinear optical properties of hybrid associates of colloidal Ag₂S quantum dots with J-aggregates of trimethyncianine dye

I.G. Grevtseva, T.S. Kondratenko, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov

Voronezh State University, 394018 Voronezh, Russia

e-mail: grevtseva_ig@inbox.ru

The effect of photosensitization of IR luminescence excitation (1190-1200 nm) of colloidal Ag₂S quantum dots (QDs) with average size of 2.5 ± 0.3 nm in gelatin by cis-J-aggregates of 3,3'-di-(γ -sulfopropyl)-4,4',5,5'-dibenzo-9-ethylthiacarbocyanine betaine pyridinium salt (DEC) was found. The photosensitization of luminescence excitation of colloidal Ag₂S QDs was interpreted by resonance non-radiation transfer of electronic excitation energy from cis-J-aggregates of DEC to centers of recombination luminescence of Ag₂S QDs. The increase of nonlinear optical response during association of Ag₂S QDs with J-aggregates of DEC was found. It is manifested by the reverse saturable absorption (RSA).

Keywords: colloidal quantum dots, hybrid associates, dye J-aggregate, photoluminescence, Z-scan technique.

Оптические свойства наноконусов Ag в двумерном массиве на стеклянной подложке

Е.П. Микитчук, К.В. Козадаев^а

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

E-mail: helenay@yandex.ru

В работе проведено теоретическое исследование взаимодействия между оптическим излучением и наночастицами Ag конической формы в двумерном массиве на стеклянной подложке в атмосфере воздуха. Моделирование спектра экстинкции проводилось с помощью метода конечных интегралов. Исследовано влияние аспектного отношения наночастиц серебра в двумерном массиве на стеклянной подложке на максимумы спектров экстинкции.

Ключевые слова: двумерный массив наночастиц на подложке; оптический спектр экстинкции; поверхностный плазмонный резонанс.

Введение

Физико-технические применения поверхностных наноструктур можно разделить на две основные группы. Во-первых, это применения, связанные с электромагнитными взаимодействиями в ближнем поле: например, оптические биосенсоры на основе эффекта гигантского комбинационного рассеяния, которые позволяют осуществлять детектирование сверхмалых количеств вещества обширной номенклатуры различных соединений [1]. Во-вторых, это применения, основанные на анализе характеристик рассеянного излучения в дальнем поле. Так, наночастицы (НЧ) Ag конической формы на подложке твердого тела нашли применение в биохимических сенсорах, использующих спектроскопию поверхностного плазмонного резонанса, из-за сильной локализации поля на вершинах НЧ [2], а также технологичности синтеза таких наноструктур [3].

Следует отметить, что именно параметры спектра экстинкции во многом определяют возможность применения конкретных наноструктур в качестве чувствительных элементов сенсоров. Однако, многообразие возможных типов поверхностных наноструктур настолько велико, что прогнозирование параметров спектров экстинкции возможно только на основе данных моделирования. Для двумерных массивов наночастиц простых геометрических форм на плоских твердых поверхностях существующие численные методы моделирования показывают хорошее соответствие с экспериментальными данными [4].

Наиболее важным параметром спектра экстинкции, определяющим номенклатуру детектируемых химических/биохимических объектов, является максимум пика поверхностного плазмонного резонанса (ППР), который в свою очередь, применительно к наноструктурам на основе конических НЧ, сильно зависит от аспектного отношения (отношения высоты НЧ к радиусу ее основания) [2]. В данной работе проведено исследование влияния аспектного отношения конических НЧ и степени заполнения поверхности на максимум пика ППР в спектре экстинкции.

1. Моделирование оптических свойств двумерного слоя конических наночастиц на подложке

В качестве наиболее простой модели поверхностной наноструктуры использован двумерный массив монодисперсных НЧ Ag, расположенных периодически в 2-х измерениях на поверхности подложки в атмосфере воздуха.

Оптические свойства двумерного слоя металлических наночастиц на стеклянной подложке моделировались методом конечных интегралов в программном пакете CST Microwave Studio. Элементарная ячейка такой наноструктуры состоит из двух соприкасающихся параллелепипедов, один из которых содержит подложку, второй – наночастицу и окружающую ее атмосферу воздуха. Наночастица располагается на границе двух параллелепипедов, причем весь ее объем погружен в атмосферу воздуха.

На рис. 1 приведен пример графического представления моделируемой части наноструктуры. Бесконечно плоская структура в направлениях x и y реализуется с помощью граничных условий элементарной ячейки, полубесконечные слои подложки и воздуха моделируются с помощью портов Флоке [5]. Граничные условия элементарной ячейки являются частным случаем периодических граничных условий, трансляция структуры осуществляется в двух измерениях до бесконечности [6]. При расчетах использовалась прямоугольная сетка дискретизации на элементарной ячейке, которая является наиболее точной при использовании прямоугольных элементарных ячеек, а алгоритмы уточнения сетки дискретизации позволяют точно дискретизировать уравнения даже на криволинейных поверхностях.

В предложенной схеме моделирования исследовалось рассеяние электромагнитного поля в дальней зоне. В целом для моделирования требуются следующие входные данные: тип материала НЧ, размеры НЧ, тип материала подложки и атмосферы, а также степень заполнения поверхности – величина равная отношению площади горизонтальной проекции НЧ (для основания конуса – πr^2) к площади основания ячейки $((a + r)^2)$. Отметим, что в данной работе приведены результаты моделирования для НЧ Ag с радиусом основания конуса $r = 25$ нм.

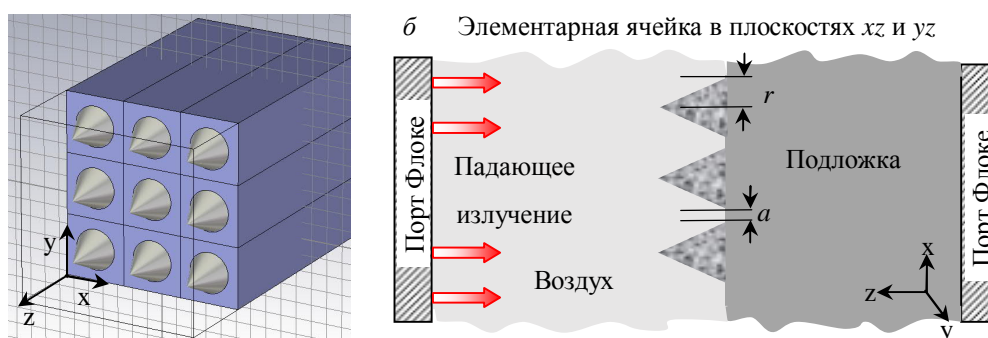


Рис. 1. Схема моделирования двумерного слоя конических металлических НЧ на стеклянной подложке в атмосфере воздуха: a – пространственный вид, b – вид сбоку.

2. Зависимость параметров пика ППР от аспектного отношения НЧ

В наноструктурах на основе конических НЧ происходит сильная локализация электромагнитного поля на вершинах конусов, что позволяет создавать чувствительные элементы сенсоров с высокой селективностью. При этом, как показывает моделирование, величина резонансного усиления поля растет с уменьшением объемной доли металла вблизи крайней точки НЧ (телесного угла при вершине конуса), что удобно численно описывать с помощью аспектного отношения. На рис. 2 приведены типичные оптические спектры для наноконусов Ag в двумерном массиве на стеклянной подложке в атмосфере воздуха.

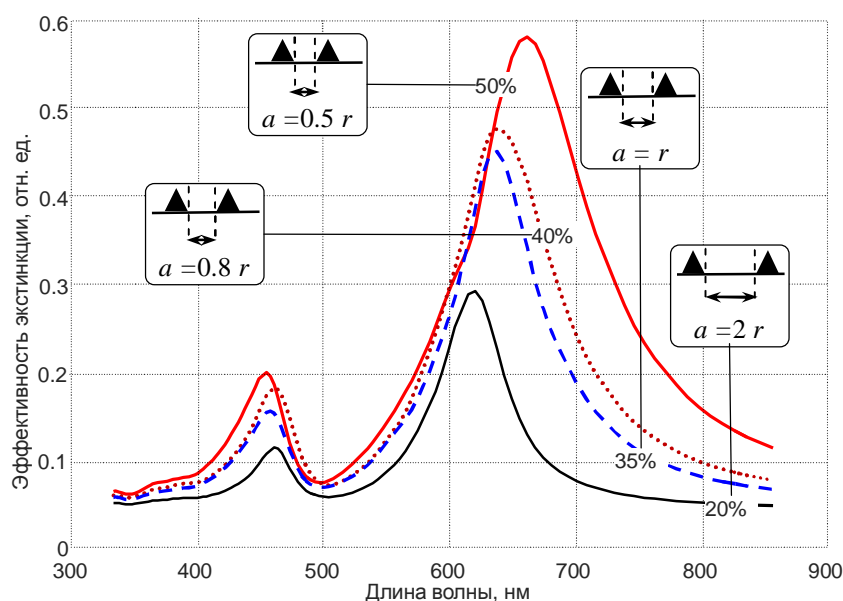


Рис. 2. Типичные оптические спектры для наноконусов Ag (радиус основания НЧ $r = 25$ нм, высота конуса $h = r$) в двумерном массиве на стеклянной подложке в атмосфере воздуха.

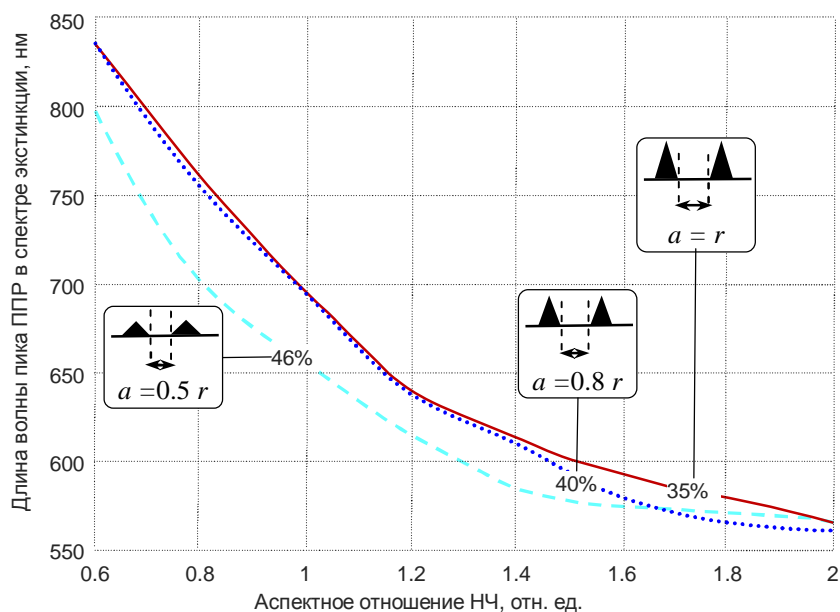


Рис. 3. Зависимость длины волны пика ППР в спектре экстинкции от аспектного отношения НЧ для различных величин плотности заполнения поверхности. На ставках схематично приведено сечение наноструктур, соответствующих указанным точкам на графике.

На рис. 3 приведена зависимость длины волны пика ППР в спектре экстинкции от аспектного отношения НЧ для различных величин плотности заполнения поверхности. Из анализа данного рисунка видно, что в общем случае при увеличении аспектного отношения НЧ Ag конической формы происходит уменьшение длины волны максимума пика ППР в спектре экстинкции. Большей степени заполнения

поверхности соответствует более резкое уменьшение длины волны максимума пика ППР, что, вероятно, связано с коллективными взаимодействиями электронной плазмы отдельных НЧ в составе наноструктуры. При этом, однако, для аспектных отношений менее 1.4 максимумы пиков ППР оказываются очень близкими для степеней заполнения поверхности до 40%. Это в свою очередь связано с тем, что НЧ слабо взаимодействуют друг с другом. По этой причине, наноструктуры с длиной волны пика ППР в спектре экстинкции от 620 нм до 840 нм могут быть синтезированы путем подбора аспектного отношения конических НЧ, образующих данную структуру, в пределах 0.6 – 1.4, при этом степень заполнения поверхности должна составлять менее 40%.

Заключение

В данной работе теоретически исследовано влияние аспектного отношения наночастиц Ag в двумерном массиве на стеклянной подложке на максимумы спектра экстинкции. Установлено, что в общем случае при увеличении аспектного отношения НЧ Ag конической формы происходит уменьшение длины волны максимума пика ППР в спектре экстинкции. Показано, что наноструктуры с длиной волны пика ППР в спектре экстинкции от 620 нм до 840 нм могут быть синтезированы путем подбора аспектного отношения конических НЧ, образующих данную структуру, в пределах 0.6 – 1.4, при этом степень заполнения поверхности должна составлять менее 40%.

Литература

1. Мамичев, Д. А. Оптические сенсоры на основе поверхностного плазмонного резонанса для высокочувствительного биохимического анализа / Д. А. Мамичев [и др.] // Молекулярная медицина. – 2012. – № 6. – С. 19–27.
2. Spada, L.L. Conical nanoparticles for blood disease detection / L.L. Spada [et al.] // Advances in nanoparticles. – 2013. – Vol. 2, №3. – P. 259–265.
3. Sun, Yugang Shaped gold and silver nanoparticles / Yugang Sun, Changhua An // Frontiers of materials science. – 2011. – Vol. 5, Iss. 1. – P. 1–24.
4. Nanotechnology and nanomaterials // Application of nanocomposites for supercapacitors: characteristics and properties / D. Yang ; Intech ; ed. F. Ebrahimi. – Rijeka, 2012. – Ch. 12. – P. 299–329.
5. Голованов, О.А. Автономные блоки с виртуальными каналами Флоке и их применение для решения прикладных задач электродинамики / О. А. Голованов // Радиотехника и электроника. – 2006. – Т. 51, №12. – С. 1423–1430.
6. Fritzen, F. Influence of the type of boundary conditions on the numerical properties of unit cell problems / F. Fritzen, T. Bohlke // Technische mechanik. – 2010. – Vol. 30, №4. – P. 354– 363.

Optical properties of Ag nanocones within the 2D-array on the glass substrate

*^aBelarusian State University, 220045 Belarus, Minsk, Belarus
E-mail: helenay@yandex.ru*

The theoretical investigation of the interaction between nanoparticles and optical radiation within the 2D nanoparticle array on the glass substrate is performed. The simulation of the extinction spectrum is provided by means of finite integral technique. The influence of the silver nanocones aspect ratio on the surface plasmon resonance peak is studied.

Keywords: 2D-array; Ag nanoparticles; optical extinction spectrum; surface plasmon resonance.

Оптические свойства поляризационных пленок полиенового типа на основе нанокомпозитов поливиниловый спирт-гетерополикислота

А. Б. Малый, Н. И. Сушко

Институт физики НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

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

Изучены оптические свойства (степень поляризации, дихроизм) поляризационных пленок полиенового типа на основе нанокомпозитов поливиниловый спирт-гетерополикислота в зависимости от режимов их получения. Показана высокая устойчивость поляризационных характеристик пленок к воздействию повышенных температур (до 60°C) при высокой относительной влажности воздуха (90%)

Ключевые слова: поливиниловый спирт, фосфорно-вольфрамовая кислота, полиены, поляризационные пленки, оптические свойства.

Введение

Используемые в поляризаторах ЖК-дисплеев и индикаторов поляризационные пленки на основе полийодидных комплексов поливинилового спирта (ПВС) имеют низкую термо- и влагостойкость, что ограничивает их применимость при повышенных температурах и влажностях внешней среды. Повышенной термовлагостойкостью отличаются поляризационные пленки из ПВС, содержащего в своей структуре полиены, образующиеся при кислотно-катализированной термической дегидратации этого полимера. Однако при их получении в качестве катализаторов используются сильные жидкие минеральные кислоты, что делает производство таких поляризационных пленок сложным, опасным, дорогим и, соответственно, невыгодным.

Нами предложены ПВС-полиеновые поляризационные пленки нового типа [1,2]. Катализатором образования полиенов в этих пленках служит фосфорно-вольфрамовая кислота (ФВК) – соединение, относящееся к гетерополикислотам, известное как экологичный и безопасный твердый катализатор. Из водного раствора формируется нанокомпозитная пленка ПВС-ФВК, которая затем подвергается одноосной вытяжке. При последующей термообработке наночастицы ФВК катализируют образование одноосно-ориентированных полиенов в структуре ПВС и, благодаря отсутствию собственного поглощения в видимой области и малым размерам (~10 нм), не влияют на оптические свойства получаемой поляризационной пленки [3].

Цель работы – изучение зависимости оптических свойства (степень поляризации, дихроизм) поляризационных пленок на основе нанокомпозитов ПВС-ФВК от степени и условий ориентационной вытяжки пленок, а также анализ стойкости этих свойств к воздействию повышенных температур при высокой влажности среды.

1. Экспериментальная часть

Водный раствор ПВС, содержащий 10 масс.% ФВК, выливали на дно чашки Петри и сушили 24 ч при 20-25 °С. Полученную пленку толщиной 35-50 мкм фиксировали в лабораторном механическом устройстве для одноосной вытяжки полимерных пленок и вытягивали в заданное число раз на воздухе при требуемых температуре и относительной влажности. Ориентированную пленку, по-прежнему зафиксированную в устройстве для вытяжки, отжигали в термощкафу в течение 6 мин при 140°C и измеряли ее спектры пропускания для света, поляризованного перпендикулярно и параллельно оси вытяжки пленки.

Характеристики поляризационных пленок ПВС-полиены-ФВК рассчитывали из полученных спектров по формулам:

$$\text{степень поляризации} \quad k (\%) = (T_{\perp} - T_{\parallel}) / (T_{\perp} + T_{\parallel}) \times 100 \quad (1)$$

$$\text{дихроичное отношение} \quad R_d = D_{\parallel} / D_{\perp} \quad (2)$$

где T_{\perp} , T_{\parallel} , D_{\perp} , D_{\parallel} – соответственно пропускание (T) и поглощение (D) пленки при перпендикулярном и параллельном расположении электрического вектора линейно поляризованного света, падающего на образец, и оси ориентации пленки. Количественное сравнение пленок по дихроичному отношению, степени поляризации и светопропусканию проводили при $\lambda = 465$ нм, отвечающей максимуму полосы поглощения света полиенами с числом сопряженных связей равным 10.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 (а, б) представлены поляризационные спектры электронного поглощения (а) и пропускания (б) пленки ПВС-полиены-ФВК, полученной ориентационной вытяжкой при 20°C, а также рассчитанные из этих спектров кривые дихроичного отношения и степени поляризации. Относительная влажность воздуха составляла 90%.

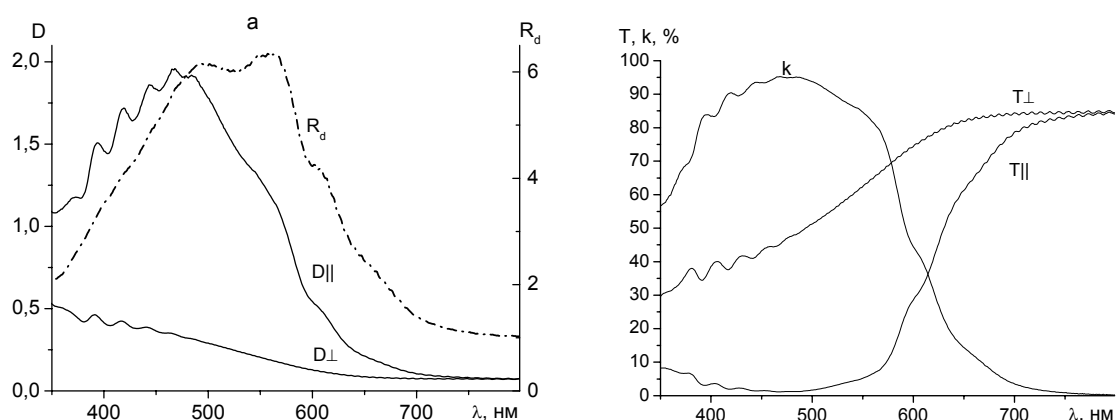


Рис. 1. Спектральные характеристики поляризационной пленки ПВС-полиены-ФВК, полученной одноосной вытяжкой в 4 раза при 20°C и влажности 90%:

(а) – спектры поглощения при перпендикулярной и параллельной поляризации света (D_{\perp} , D_{\parallel}) и дихроичное отношение (R_d), (б) – спектры пропускания при перпендикулярной и параллельной поляризации (T_{\perp} , T_{\parallel}) и степень поляризации света пленкой (k)

Из данных рис. 1 видно, что для пленки ПВС-полиены-ФВК, полученной вытяжкой при 20°C, достигнута степень поляризации $k_{465} = 95.2$ % при достаточно высоком светопропускании перпендикулярно поляризованного света ($T_{\perp}^{465} = 44.6$ %). Оптические характеристики дихроичных пленок ПВС-полиены-ФВК, полученных вытяжкой при разных температурах на воздухе с относительной влажностью 90%, и последующим отжигом при 140°C приведены в табл. 1. Зависимость дихроичного отношения от температуры вытяжки пленок представлена на рис. 2. Видно, что максимальное дихроичное отношение дает вытяжка при 20°C. Увеличение температуры приводит к быстрому снижению значений данной характеристики. Это

можно объяснить тем, что повышение температуры вытяжки в диапазоне 20–50°C при влажности воздуха 90% увеличивает подвижность полимерных цепей настолько, что по мере вытяжки они начинают проскальзывать друг через друга и релаксировать в исходное неориентированное состояние.

Таблица 1. Оптические характеристики при $\lambda = 465$ нм поляризационных пленок ПВС-полиены-ФВК, полученных вытяжкой в 4 раза при различных температурах и относительной влажности 90%

Температура вытяжки, °C	R_d	T_{\perp} , %	k , %
20	5.6	44.6	95.2
25	5.2	40.3	95.7
30	4.8	38.1	94.9

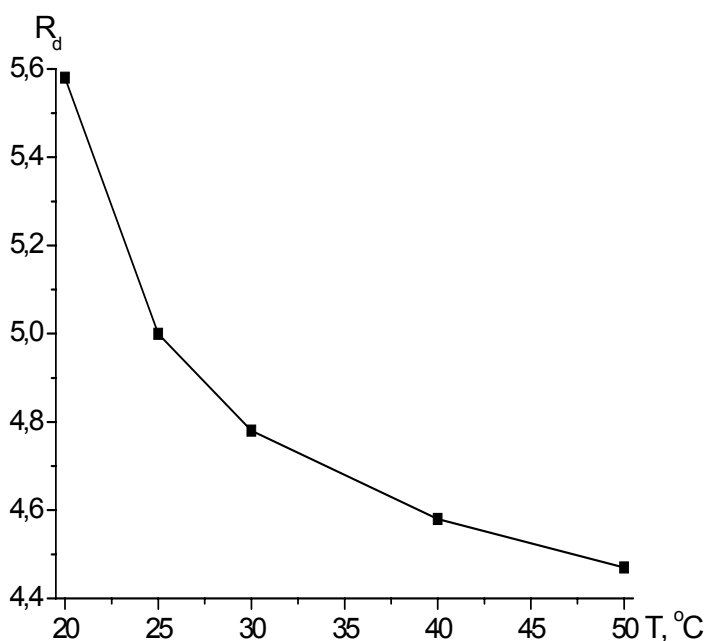


Рис. 2. Зависимость дихроичного отношения поляризационных пленок ПВС-полиены-ФВК от температуры вытяжки при влажности 90%

Очевидно, что поляризационные характеристики одноосно вытянутых ПВС-полиеновых пленок будут тем выше, чем выше степень ориентации полиенов, достигаемая в результате одноосной вытяжки пленок, а значит – чем выше дихроичное отношение пленок. В табл. 2 представлены оптические характеристики пленок ПВС-полиены_ФВК, степень вытяжки которых изменялась от 3 до 6 раз. Остальные условия получения пленок были идентичными. Зависимость дихроичного отношения исследуемых пленок от степени их вытяжки приведена на рис. 3.

Таблица 2. Зависимость оптических характеристик поляризационных пленок ПВС-полиены-ФВК, ориентированных при температуре 30°C и относительной влажности 90%, от степени вытяжки

Степень вытяжки	R_d	T_{\perp} , %	k , %
3	3.7	26	94.8
5	5.9	48.2	93.6
5.7	6.7	56.4	92.7
6	6.9	56.3	93,4

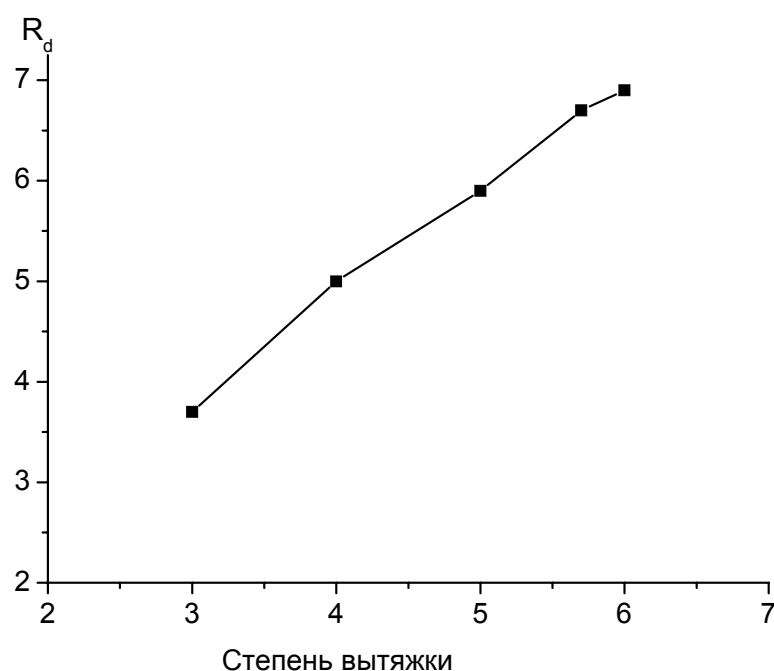


Рис. 3. Зависимость дихроичного отношения поляризационных пленок ПВС-полиены-ФВК от степени вытяжки

Из представленных данных следует, что дихроичное отношение растет с увеличением степени вытяжки пленок, что обеспечивает достижение более высоких значений светопропускания для перпендикулярно поляризованного света при сохранении высокой степени поляризации.

На рис. 4 показаны зависимости пропускание света с перпендикулярной поляризацией (T_{\perp}) и степень поляризации света (k) на $\lambda = 465$ нм поляризационной пленки ПВС-полиены-ФВК от времени ее нахождения в воздушной среде с температурой 60°C и относительной влажностью 90%. Видно, что степень поляризации света пленкой лишь незначительно понижается, а прозрачность для перпендикулярно поляризованного света даже повышается, при нахождении в этих жестких условиях внешней среды в течение более 50 часов.

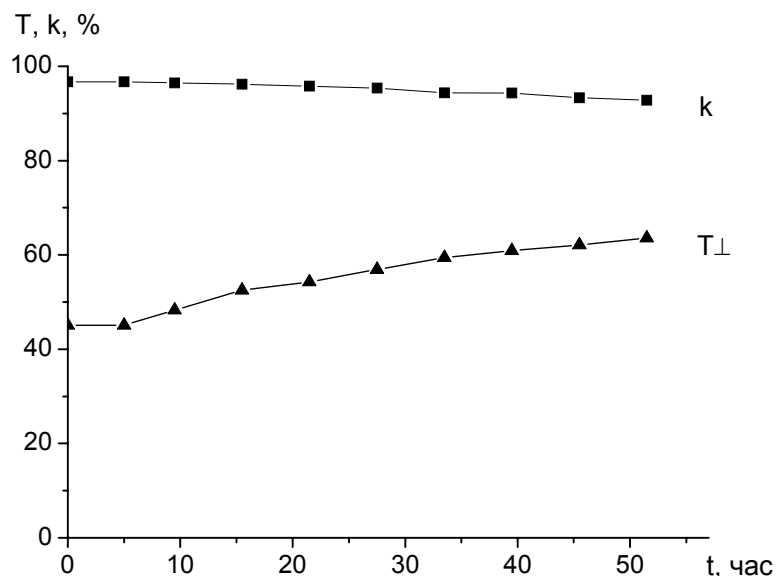


Рис. 4. Пропускание света с перпендикулярной поляризацией (T_{\perp}) и степень поляризации света (k) на $\lambda = 465$ нм поляризационной пленки ПВС-полиены-ФВК в зависимости от времени ее нахождения в воздушной среде с температурой 60°C и относительной влажностью 90%

Заключение

Исследовано влияние условий получения поляризационных пленок полиенового типа на основе нанокомпозитов ПВС-ФВК на их оптические свойства. Установлены режимы, позволяющие получать пленки с высокой поляризующей способностью ($k > 95\%$) при одновременном высоком светопропускании для перпендикулярно поляризованного света ($T_{\perp} \approx 50\%$). Показана высокая устойчивость поляризационных характеристик пленок к жестким условиям внешней среды.

Благодарности

Работа выполнена под научным руководством д.ф.-м.н. Третинникова О.Н. при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф15–099).

Литература

1. Пат. 2520938 Российская Федерация, Поляризационная пленка и способ ее получения / Третинников О.Н., Сушко Н.И.; заявл.13.02.2013; опубл. 27.06.2014.
2. Пат. 19759 Республика Беларусь, Поляризационная пленка и способ ее получения / Третинников О.Н., Сушко Н.И.; заявл.24.01.2013; опубл. 28.09.2015.
3. Третинников О.Н., Сушко Н.И. Образование линейных полиенов при термической дегидратации поливинилового спирта, катализированной фосфорно-вольфрамовой кислотой // Журн. прикл. спектр. – 2014 (81), № 6, 954–957.

OPTICAL PROPERTIES OF POLARIZING FILMS OF POLYENE TYPE ON THE BASIS OF NANOCOMPOSITES POLY(VINYL ALCOHOL) - HETEROPOLYACID

A. B. Maly, N. I. Sushko

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

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

The optical properties (degree of polarization, dichroism) of polarizing films a polyene type on the basis of nanocomposites poly(vinyl alcohol)-heteropolyacid depending on the modes of preparation was investigated. The high stability of the polarization characteristics of the films to influence of the increased temperatures (up 60°C) to at high relative humidity (90%) is shown.

Keywords: poly(vinyl alcohol), phosphotungstic acid, polyenes, polarizing films, optical properties

Влияние условий получения на структурные характеристики тонких пленок Cu_2O

А. В. Бакшинова^a, С. А. Башкиров^b, П. В. Исправникова^a

^a Белорусский Государственный Университет, Минск, Беларусь

^b НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

E-mail: a.bakshinova@mail.ru

Тонкие пленки Cu_2O получены на гибких металлических подложках из фольги молибдена путем электрохимического осаждения меди с её последующей термической обработкой в интервале температур от 150 до 450 °С. Методом дифракции рентгеновских лучей были охарактеризованы фазовый состав и кристаллическая структура полученных образцов в зависимости от условий отжига. Установлено содержание в составе пленок фаз Cu_2O , CuO и Cu . Оптимальным температурным интервалом для получения пленок с максимальным содержанием Cu_2O , является 325 – 375 °С. Установлено немонотонное изменение параметра элементарной ячейки Cu_2O в зависимости от температуры отжига.

Ключевые слова: тонкие пленки, Cu_2O , оксид меди, отжиг, фазовый состав.

Введение

Актуальным направлением современного материаловедения является разработка тонкопленочных полупроводниковых материалов для применения в приборах микро- и оптоэлектроники. Наряду с традиционными полупроводниками, такими как Si и Ge , внимание привлекают двухкомпонентные полупроводниковые материалы $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ (GaP , GaAs), $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ (CdS , CdSe , CdTe , ZnO , ZnS , ZnSe), $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ (PbS , PbTe , SnS), а также трех- и четырехкомпонентные материалы $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}$ (CuInSe_2), $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{D}^{\text{VI}}$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$).

Определенный интерес представляют материалы, пригодные для применения в качестве поглощающих слоев в солнечных элементах, поскольку солнечная энергия является наиболее доступным и экологически чистым возобновляемым энергоресурсом. В настоящий момент идет разработка третьего поколения солнечных элементов, которые должны прийти на смену существующим дорогостоящим материалам и технологиям, что в результате должно увеличить долю солнечной энергетики на открытом рынке энергоресурсов [1]. Предпочтение отдается материалам, не содержащим в своем составе редких и/или токсичных компонентов (In , Ga , Cd , As), а также материалам, для получения которых применяются не-вакуумные технологии, в том числе методы «мокрой химии» (химическое и электрохимическое осаждение, спин-коутинг, спрей-пиролиз и др.). Основным трендом развития третьего поколения солнечных элементов считается разработка халькогенидных полупроводников со структурой кестерита $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ [2], пленок аморфного кремния a-Si [3], а также различных органических и органо-неорганических солнечных элементов на основе фотосенсибилизированных красителем оксидов цинка и титана (в т.ч. так называемые «перовскитные» солнечные элементы и др.) [4]. Все указанные типы материалов к настоящему времени преодолели порог КПД фотопреобразования 10%, что является условным рубежом выхода на рынок. Однако ряд проблем, таких как неудовлетворительная воспроизводимость и нестабильность физических характеристик, невозможность получения элементов большой площади и др. пока препятствуют выходу солнечных элементов третьего поколения на промышленный масштаб.

Известен ряд материалов, не преодолевших порог КПД фотопреобразования 10%, однако перспективных для дальнейшей разработки ввиду доступности и низкой токсичности их компонентов, а также простоты технологии их получения. Интерес в этой связи представляют такие материалы, как SnS [5,6], FeS_2 [7], Cu_2S [8], MoS_2 [9], Cu_2O [10] и др.

Оксид меди (I) Cu_2O представляет особый интерес, поскольку фундаментальные физико-химические свойства кристаллов Cu_2O хорошо изучены, что упрощает процесс

разработки и характеристики тонких пленок Cu_2O и тонкопленочных приборов на основе данного материала. Максимальная эффективность солнечных элементов на основе Cu_2O составляет 5.38% при теоретической предельной эффективности 20% [10].

Цель настоящей работы – определить влияние условий получения на фазовый состав и структурные характеристики тонких пленок Cu_2O , полученных методом термического окисления электрохимически осажденных слоев меди на гибких металлических подложках. Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- 1) Путем электрохимического осаждения получить пленки меди на гибких металлических подложках (фольга Мо).
- 2) В различных режимах провести термическое окисление (отжиг) полученных слоев Cu на воздухе.
- 3) Методом дифракции рентгеновских лучей охарактеризовать фазовый состав и кристаллическую структуру полученных образцов в зависимости от условий отжига.

1. Методика получения тонких пленок Cu_2O и методы исследования их физических свойств

В качестве подложек использовано фольга молибдена толщиной 0.1 мм. Подложки были зашлифованы наждачной бумагой, обработаны до блеска коммерческим чистящим порошком на содовой основе (Na_2CO_3 +мрамор+поверхностно активные вещества) для удаления оксидного слоя, промыты дистиллированной водой, обезжирены спиртом и просушены горячим воздухом. Получение пленок Cu_2O проводилось в два этапа.

На первом этапе проводилось электрохимическое осаждение меди из раствора объемом 0.5 л, содержащего 0.02 М CuSO_4 и 0.25 М цитрата натрия (pH=6.3). В качестве анодов использованы пластины из гальванической фосфорной меди. Пленки меди осаждали при комнатной температуре электролита и катодной плотности тока 1 мА/см² при непрерывном перемешивании электролита магнитной мешалкой. Расчетная скорость роста пленки 20 нм/мин. Время осаждения составляло 30 мин для получения пленки меди 600 нм, что соответствует итоговой толщине Cu_2O порядка 1 мкм.

На втором этапе проводился отжиг полученных образцов в течение 10-60 мин на воздухе в электрической печи при температурах от 150 до 450 °С для выяснения влияния температуры и продолжительности отжига на фазовый состав материалов.

Кристаллическая структура и фазовый состав материалов исследовались методом дифракции рентгеновских лучей с использованием дифрактометров ДРОН-3М и Rigaku Ultima IV на излучении CuK_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) с измерением 2θ в диапазоне от 10 до 100° и шагом 0.01°. Анализ фазового состава производился с использованием базы данных Crystallography Open Database (COD). После определения фазового состава образцов проводилось уточнение параметров элементарной ячейки и других структурных параметров материала. С этой целью использовался пакет программного обеспечения «Material Analysis Using Diffraction (MAUD)», в основе которого заложен полнопрофильный анализ рентгенограмм по методу Ритвельда.

2. Результаты исследования микроструктуры тонких пленок Cu_2O в зависимости от условий их получения

На рисунке 1 представлены рентгенограммы пленок, полученных при различных температурах отжига. На рисунке 2 представлена зависимость фазового состава полученных пленок от температуры отжига.

В составе образцов наряду с основной фазой Cu_2O и фазой подложки Мо присутствуют такие фазы, как CuO и Cu. Формирование фазы Cu_2O возможно при температуре отжига не менее 270 °С. Эта фаза характеризуется кубической кристаллической структурой и представлена на рентгенограммах рефлексами 111, 200, 220.

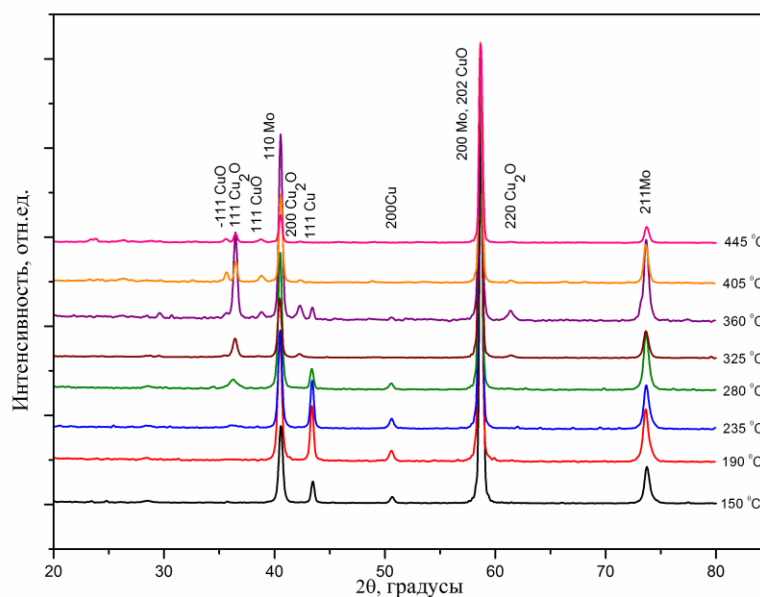


Рис. 1. Рентгенограммы пленок в зависимости от температуры отжига

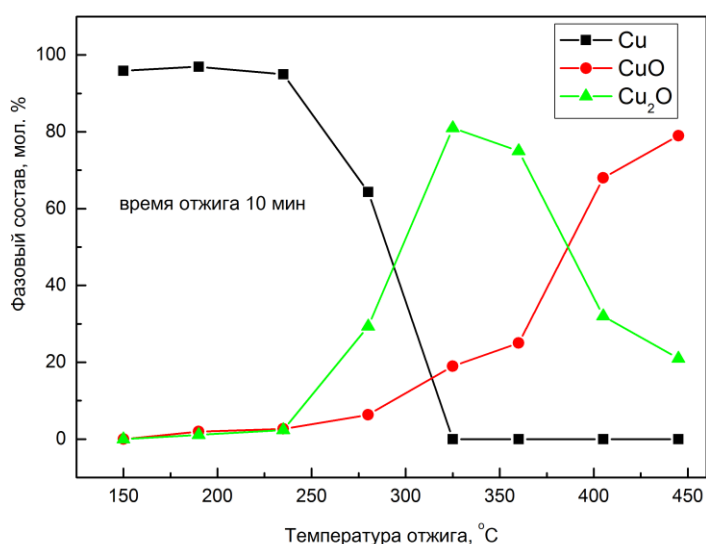


Рис 2. Зависимость фазового состава пленок от температуры отжига

По данным количественного фазового анализа, наибольшее количество Cu_2O наблюдается в составе образцов, полученных при температуре 360 °C. Фаза CuO характеризуется моноклинной структурой и представлена рефлексами -111, 202, 111. Содержание CuO в образцах с максимальным содержанием Cu_2O не превышает 20 мол. %. При температурах отжига более 400 °C CuO является основной фазой в составе материала. Наибольшее количество фазы Cu с рефлексами 111 и 200 содержится в составе материалов, полученных при температурах 150 – 280 °C. Согласно полученным данным, оптимальным температурным интервалом для получения пленок с максимальным содержанием Cu_2O , является 325 – 375 °C.

Согласно полученным результатам, изменение времени отжига в интервале 10-60 мин не оказывает существенного влияния на фазовый состав. Ключевую роль в процессе получения тонких пленок Cu_2O играет температура отжига.

На рисунке 3 представлена зависимость параметра элементарной ячейки a Cu_2O от температуры отжига.

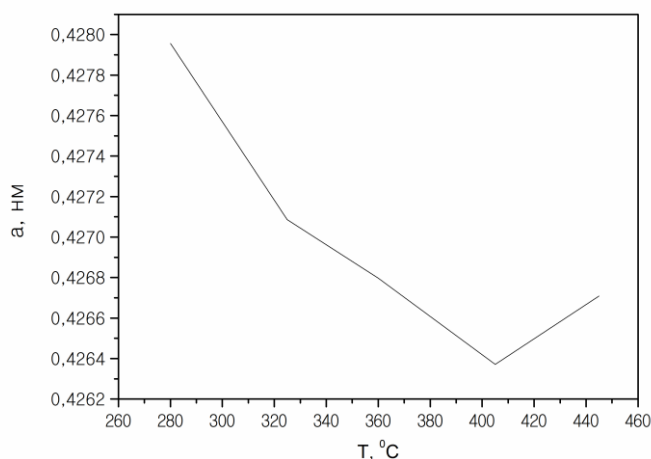


Рис. 3. Зависимость параметра элементарной ячейки Cu_2O от температуры

Как видно из рис. 3, при повышении температуры величина параметра элементарной ячейки a Cu_2O начинает уменьшаться. При достижении температуры $405\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается минимальное значение параметров элементарной ячейки a , которые затем повышаются, при повышении температуры. Значения параметра близки к литературному ($4,2685\text{ \AA}$ [10]), отличие составляет $\sim 0,5\%$. Отличия в параметрах элементарной ячейки a у пленок можно объяснить снятием микронапряжения, возникающих во время роста пленок, а также наличием вакансий в структуре материала, концентрация которых изменяется в зависимости от температуры отжига.

Заключение

В ходе работы была выявлена закономерность изменения фазового состава материала в зависимости от температуры отжига. Оптимальный температурный интервал для получения пленок с максимальным содержанием фазы Cu_2O составляет $325 - 375\text{ }^\circ\text{C}$. Установлено немонотонное изменение параметра элементарной ячейки Cu_2O в зависимости от температуры отжига.

В ходе дальнейшей работы планируется изучение морфологии поверхности пленок, получение пленок Cu_2O на прозрачных токопроводящих подложках с целью определения влияния условий получения на их оптические свойства, а также создание p - n -переходов $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ на основе пленок Cu_2O , полученных методом термического окисления.

Литература

1. Granqvist, C. G. Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review / C. G. Granqvist // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2007. – Vol. 91. – P. 1529 – 1598.
2. 9.0% efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells from selenized nanoparticle inks / C. K. Miskin [et al.] // Progress in photovoltaics: research and applications. – 2014. – Vol. 23. – P. 654 – 659.
3. Carlson, D. E. Amorphous silicon solar cell / D. E. Carlson, C. R. Wronski // American Institute of Physics. – 1976. – Vol. 28 (11) – P. 671 – 673.
4. Nanowire dye-sensitized solar cells / M. Law [et al.] // Nature materials. – 2005. – Vol. 4. – P. 455 – 459.

5. Burton, L. A. Band alignment in SnS thin-film solar cells: Possible origin of the low conversion efficiency / L. A. Burton, A. Walsh // *Applied Physics Letters*. – 2013. – Vol. 102. – P. 132111.
6. Synthesis and Properties of Semiconducting Iron Pyrite (FeS₂) Nanowires / M. Caban-Acevedo [et al.] // *Nano Letters*. – 2012. – Vol. 12. – P. 1977 – 1982.
7. Radich, J. G. Cu₂S Reduced Graphene Oxide Composite for High-Efficiency Quantum Dot Solar Cells / J. G. Radich, R. Dwyer, P. V. Kamat // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2011. – Vol. 2. – P. 2453–2460.
8. Monolayer MoS₂ heterojunction solar cells / M.-L. Tsai [et al.]// *ACS Nano*. – 2014. – Vol. 8 – P. 8317–8322.
9. Enhancing the efficiency of SnS solar cells via band-offset engineering with a zinc oxysulfide buffer layer / P. Sinsermsuksakul [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2013. – Vol. 102. – P. 053901.
10. Minami, T. High-efficiency Cu₂O-based heterojunction solar cells fabricated using a Ga₂O₃ thin film as n-type layer / T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata // *Applied Physics Express*. – 2013. – T. 6. – №. 4. – C. 044101.

Influence of preparation conditions on the structure characteristics of Cu₂O thin films

A.°V.°Bakshynava ^a, S. A. Bashkirov ^b, P.V. Ispravnikova ^a

^a *Белорусский Государственный Университет, Минск, Беларусь*

^b *НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь*

E-mail: a.bakshinova@mail.ru

Cu₂O thin films were obtained of flexible molybdenum foil substrates by the thermal treatment of electrochemically deposited copper layers at the temperatures in range from 150 to 450 °C. Phase composition and crystal structure were characterized by x-ray diffraction with respect to annealing conditions. Cu₂O, CuO and Cu phases were observed in the film composition. The optimal thermal treatment range to obtaine the films containtng maximal Cu₂O fraction is 325 – 375 °C. The Cu₂O lattice parameters change non-monotonically depending on the annealing temperature.

Key words: thin films, Cu₂O, copper oxide, annealing, phase cimposition.

Моделирование процессов лазерно-индуцированного возбуждения акустических импульсов в слоистых наноструктурах

Я.К. Штыков, О.Г. Романов

Белорусский государственный университет, 220030 Минск, Беларусь

E-mail: romanov@bsu.by

Представлены результаты численного моделирования пространственно-временной эволюции акустических импульсов, возбуждаемых в металлических нанослоях вследствие поглощения энергии сверхкоротких лазерных импульсов. Нагрев металлического слоя описывается в рамках двухтемпературной модели для электронного газа и ионной решетки. Пространственно-временная динамика возбуждения и распространения акустических колебаний исследуется на основе численного решения уравнений движения сплошных сред в форме Лагранжа. Показано, что нагрев металлических нанослоев под действием фемтосекундных лазерных импульсов приводит к возбуждению в них терагерцовых акустических колебаний. Исследованы закономерности распространения терагерцовых акустических импульсов в периодических наноструктурах типа «фононный кристалл».

Ключевые слова: наноструктуры, сверхкороткие лазерные импульсы, фононные кристаллы.

Введение

Развитие техники генерации сверхкоротких лазерных импульсов открывает широкие возможности исследования физических процессов, протекающих в наноструктурах на сверхкоротких временных масштабах. Так, методами спектроскопии пробного пучка было экспериментально установлено, что нагрев металлических наночастиц различной геометрии под действием фемтосекундных лазерных импульсов приводит к возбуждению их термоупругих колебаний [1], типичные частоты которых лежат в диапазоне 100 ГГц–1 ТГц. Распространение высокочастотных акустических импульсов через слоистые наноструктуры (фотонные, фононные кристаллы) может индуцировать когерентные изменения толщины слоев, что перспективно для разработки новых сверхбыстрых устройств нанофотоники [2] и наноакустики [3].

В данной работе рассматривается задача о возбуждении акустических импульсов при поглощении энергии фемтосекундных лазерных импульсов в металлических нанослоях. Нагрев металлического слоя рассматривается в рамках двухтемпературной модели для электронного газа и ионной решетки [4]. Процессы, протекающие в сплошной среде, описываются одномерными уравнениями движения среды в форме Лагранжа [5]. Такой подход позволяет описывать движение слоисто-неоднородных сред. Эволюция пространственно-временной формы акустического сигнала исследуется в многослойной структуре типа «фононный кристалл».

1. Теоретическая модель

Нагрев металлического слоя под действием короткого лазерного импульса будем рассматривать в рамках двухтемпературной модели для электронного газа и ионной решетки [4]:

$$\rho_e C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = k_{T_e} \frac{\partial^2 T_e}{\partial r^2} + Q_s - \gamma (T_e - T_i), \quad (1)$$

$$\rho_i C_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = \gamma (T_e - T_i). \quad (2)$$

Здесь величины ρ (плотность), C (теплоемкость), T (температура), k_T (коэффициент теплопроводности) с индексом “ e ” относятся к электронной подсистеме, с индексом “ i ” – к ионной. Параметр γ определяет скорость релаксации энергии от электронного газа к кристаллической решетке. Величина $Q_S = I(r, t)k$ в уравнении (1) определяется источником энерговыделения, где $I(t, r) = I_0 f_t(t) f_r(r)$ – интенсивность светового пучка, k – коэффициент поглощения металла.

Уравнения Лагранжа для плоского движения сплошной среды имеют вид [5]:

$$V = V_0 \frac{\partial R}{\partial r}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -V_0 \frac{\partial P}{\partial r}, \quad (4)$$

$$\frac{\partial R}{\partial t} = u, \quad (5)$$

где R, r – эйлерова и лагранжева координаты; t – время; P – давление; $V_0 = 1/\rho_0$, $V = 1/\rho$ – начальный и текущий удельные объемы, ρ_0, ρ – соответствующие плотности.

Для аппроксимации уравнения состояния металлической пленки будем использовать уравнение Ми – Грюнайзена, которое с учетом выделения двух подсистем (электронной и ионной) принимает вид [6]:

$$P = \rho_{i0} u_0^2 \left(1 - \frac{V_i}{V_{i0}} \right) + \Gamma_i \frac{C_i (T_i - T_0)}{V_i} + \Gamma_e \frac{C_e (T_e - T_0)}{V_e}, \quad (6)$$

где $\Gamma_{i,e}$ – коэффициенты Грюнайзена, u_0 – скорость звука в металле. В качестве уравнения состояния кристаллической подложки также использовалось уравнение Ми – Грюнайзена в его двучленном виде:

$$P = \rho_0 u_l^2 \left(1 - \frac{V}{V_0} \right) + \Gamma \frac{C(T - T_0)}{V}, \quad (7)$$

Γ – коэффициент Грюнайзена, u_l – скорость звука в кристалле.

Численное решение системы уравнений (1) – (7) позволило исследовать пространственно-временную эволюцию полей давления, температуры, плотности и скорости движения частиц среды как в металлическом нанослое, так и в кристаллической подложке.

2. Результаты моделирования и их обсуждение

Численное моделирование процессов возбуждения и распространения акустических импульсов в слоистых наноструктурах проводилось в предположении воздействия сверхкороткого лазерного импульса (интенсивность $I_0 = 10^8$ Вт/см², длительность $\tau_p = 10^{-13}$ с) на нанослой алюминия (или золота) толщиной $L = 10$ нм, коэффициент поглощения которого полагаем $k = 10^5$ см⁻¹, нанесенного на поверхность кристалла GaAs. Расчеты были проведены для типичных теплофизических параметров Al, Au и GaAs. При решении тепловой задачи все параметры материалов считались постоянными, без учета их температурной зависимости.

Как показывает численное решение уравнений (1) – (2), поглощение энергии сверхкороткого лазерного импульса электронами проводимости приводит к росту температуры электронного газа за времена порядка 100 фс с последующей передачей энергии ионам кристаллической решетки и ее нагревом. Выравнивание электронной и ионной температур происходит за время τ_{e-ph} порядка десяти пикосекунд. Далее, изменение температуры ионной решетки инициирует возникновение биполярных волн давления ΔP , плотности $\Delta \rho$ и скорости движения частиц среды u , распространяющихся со скоростью звука u_0 внутри металлического нанослоя и отражающихся от свободной поверхности $r=0$ и границы металла и подложки $r=L$. Причем, положительная фаза волны давления (волна сжатия) формируется вследствие распада градиента давления на границе металл-подложка $r=L$, а отрицательная фаза (волна разрежения) при отражении волны давления от свободной поверхности $r=0$. В дальнейшем распространяющаяся внутри слоя волна давления при отражении от границы раздела металлической пленки и подложки инициирует в последней возникновение колебаний давления, плотности, скорости движения частиц. При этом появление нескольких пиков в волне давления, распространяющейся в подложке (рис. 1, а) является результатом частичного прохождения волны сжатия-разрежения через границу раздела Al/GaAs. С течением времени, которое определяется отношением акустических импедансов граничащих материалов, амплитуда колебаний уменьшается. Отметим, что для рассмотренного случая Al/GaAs волна давления, выходящая в подложку GaAs, поочередно меняет свой знак (сжатие/разрежение – разрежение/сжатие), что связано с разным знаком амплитудного коэффициента отражения акустической волны $R = (\rho_2 u_{02} - \rho_1 u_{01}) / (\rho_2 u_{02} + \rho_1 u_{01})$ на границах Al/вакуум и Al/GaAs. Наличие волнообразного движения частиц металлической пленки можно также интерпретировать как возникновение ее колебаний как целого. Так, на рис. 1, б приведена временная зависимость относительного изменения толщины Al пластинки. Период возбуждаемых акустических колебаний определяется формулой $T = 2L/u_{Al}$ и составляет для рассматриваемого случая $T = 3.8$ пс, амплитуда колебаний прямо пропорциональна интенсивности возбуждающего лазерного импульса.

Аналогичные результаты были получены при моделировании структур типа Au/GaAs, в которых в качестве металлического покрытия используется золото. Основным отличием формы цуга акустических импульсов (рис. 1, в) является строгое чередование положительной и отрицательной фаз, что обусловлено одинаковыми знаками амплитудного коэффициента отражения акустической волны на границах Au/вакуум и Au/GaAs. Также наблюдаются четко выраженные изменения толщины металлической пленки (рис. 1, г) с периодом $T = 2L/u_{Au} = 6,2$ пс.

Были также исследованы закономерности распространения цуга акустических импульсов в многослойной наноструктуре типа «фононный кристалл». В качестве модельной была выбрана структура, состоящая из чередующихся слоев GaAs/AlAs [3]. Толщина каждого слоя полагалась равной $\lambda_i / 4$, где $\lambda_i = 2L(u_i/u_{Au})$ – длина волны акустических колебаний в слое GaAs или AlAs. На рисунке 2, а представлены рассчитанные частотные спектры: 1 – исходного акустического сигнала, 2-4 – сигналов, прошедших через структуру, состоящую из четырех, двенадцати и двадцати слоев GaAs/AlAs, соответственно. Рассчитанные частотные зависимости коэффициента пропускания многослойной структуры (рис. 2, б) явно демонстрируют эффект формирования фононных запрещенных зон в области несущей частоты и гармоник при увеличении количества слоев структуры GaAs/AlAs ($N=4$ (1), 12 (2), 20 (3)).

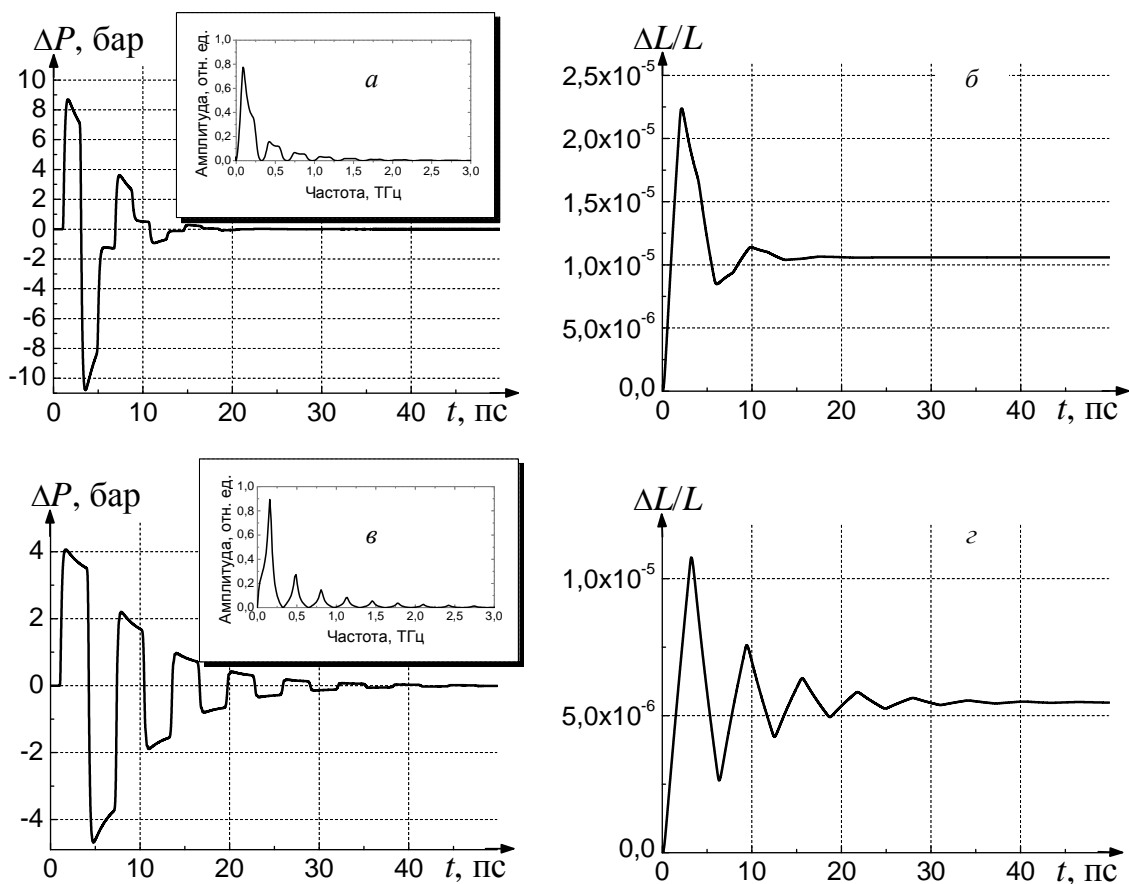


Рис. 1. Временные зависимости (а, в) – изменения давления в окружающей среде на расстоянии $r = 5$ нм от поверхности металлического слоя и (б, г) – относительного изменения толщины металлического слоя. Al/GaAs (а, б), Au/GaAs (в, г). На вставках – частотный спектр акустического сигнала.

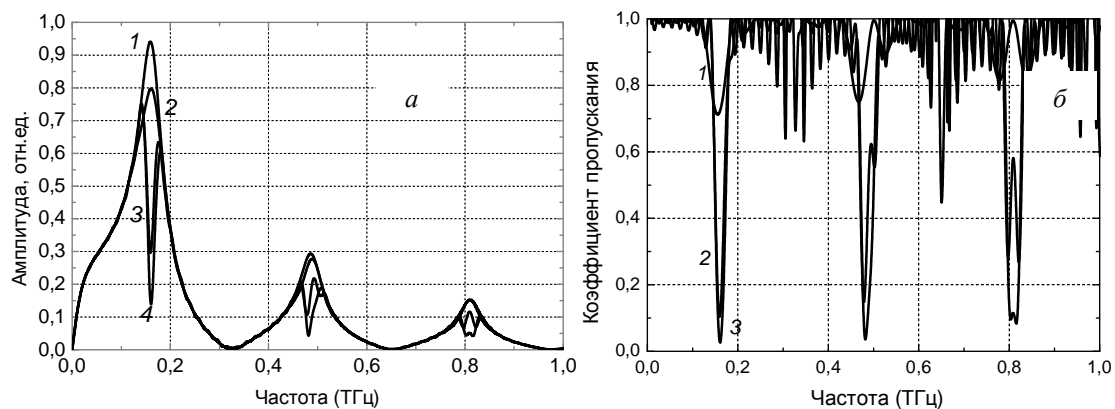


Рис. 2. Частотный спектр акустического сигнала (а); спектр пропускания многослойной структуры GaAs/AlAs (б).

Заключение

Разработанная в данной работе физико-математическая модель позволяет описывать процессы возбуждения и распространения сверхвысокочастотных акустических сигналов, генерируемых при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов на металлические нанослои. Продemonстрирован эффект формирования фононной запрещенной зоны для сверхвысокочастотных акустических сигналов при прохождении через многослойную наноструктуру типа «фононный кристалл».

Литература

1. Perner M., Gresillon S., März J., von Plessen G., Feldmann J., Porstendorfer J., Berg K.-J., Berg G. / Observation of Hot-Electron Pressure in the Vibration Dynamics of Metal Nanoparticles // Phys. Rev. Lett. – 2000. – Vol.85. – P.792.
2. Akimov A. V., Tanaka Y., Pevtsov A. B., Kaplan S. F., Golubev V. G., Tamura S., Yakovlev D. R., Bayer M. / Hypersonic Modulation of Light in Three-Dimensional Photonic and Phononic Band-Gap Materials // Phys. Rev. Lett. – 2008. – Vol.101. – P.033902.
3. Huynh A., Lanzillotti-Kimura N. D., Jusserand B., Perrin B., Fainstein A., Pascual-Winter M. F., Peronne E., Lemaitre A. / Subterahertz Phonon Dynamics in Acoustic Nanocavities // Phys. Rev. Lett. – 2006. – Vol.97. – P.115502.
4. Анисимов, С.И. Действие излучения большой мощности на металлы / С.И. Анисимов, Я.А. Имас, Г.С. Романов, Ю.В. Ходыко – М.: Наука, 1970. – 272 с.
5. Зельдович, Я.Б. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений / Я.Б. Зельдович, Ю.П. Райзер. – М.: Наука, 1966. – 688 с.
6. Romanov O.G., Romanov G.S. / Thermomechanical effect of ultrashort laser pulses on single-dimension metallic nanostructures // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. -2014. V.78. №12. P.1299-1302.
7. Рихтмайер, Р. Разностные методы решения краевых задач / Р. Рихтмайер, К. Мортон. – М.: Мир, 1972. – 420 с.
8. Саульев, В.К. Интегрирование уравнений параболического типа методом сеток / В.К. Саульев. – М.: Физматгиз, 1960. – 324 с.

Modeling of laser-induced excitation of acoustic vibrations in layered nanostructures

Y.K. Shtykov, O.G. Romanov

Belarusian State University, 220030 Minsk, Belarus

E-mail: romanov@bsu.by

The results of numerical modeling for spatiotemporal evolution of acoustic vibrations excited in metallic nanolayers due to absorption of the energy of ultrashort laser pulses are presented. Heating of metal is described in terms of a two-temperature model for the electron gas and ionic lattice. The spatiotemporal excitation and propagation dynamics of acoustic waves is investigated by numerically solving the Lagrangian-form motion equations for continuous media. It is shown that heating of metallic nanolayers under the action of femtosecond laser pulses causes excitation of terahertz thermoelastic vibrations. The peculiarities of propagation dynamics of acoustic pulses in layered nanostructures of the form of phonon crystals are investigated numerically.

Keywords: nanostructures, ultrashort laser pulses, nanoacoustics, phonon crystals.

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА Sm–Eu-СОДЕРЖАЩИХ ТЕЛЛУРИТНО-ВОЛЬФРАМАТНЫХ СТЕКОЛ

В. А. Янковская, К. А. Акиншев

Институт физики НАН Беларуси, 220072, г. Минск, пр. Независимости 68,

Республика Беларусь

E-mail: v.borovskaya@ifanbel.bas-net.by

Настоящая работа посвящена исследованию спектрально-люминесцентных свойств теллуритно-вольфраматных стекол, активированных ионами Sm^{3+} и Eu^{3+} . Установлено, что легирование Eu-содержащих стекол самарием ведёт к формированию сложных Eu–Sm-центров и сенсibilизации люминесценции ионов Eu^{3+} ионами Sm^{3+} . Рассмотрены некоторые вопросы практического использования данного эффекта.

Ключевые слова: ионы редкоземельных элементов, активированные стекла, сенсibilизация люминесценции.

Введение

Спектрально-люминесцентные исследования активированных материалов являются необходимым этапом на пути совершенствования элементной базы различных отраслей науки и техники, использующих такие материалы. Ионы самария и европия в диэлектрических средах способны эффективно люминесцировать как в трёх-, так и в двухзарядном состоянии, что является причиной их использования для активации различных оптических материалов [1-3]. Однако фотофизические (и фотохимические) процессы даже для хорошо известных Sm- и Eu-содержащих сред зачастую остаются малоизученными. Особенно это касается такого «экзотического» стекла как теллуритно-вольфраматное, которое характеризуется замедленной внутрицентральной диссипацией энергии электронного возбуждения активаторов из-за относительно низкочастотного положения колебательного спектра матрицы [4].

Материалы и методы

Синтез экспериментальных образцов осуществлялся в АО «НИТИОМ ВНЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова» в корундовых тиглях с использованием электрических печей и барботирования кислородом. Массовое содержание ингредиентов контролировалось с помощью нейтронно-активационного и лазерного эмиссионного анализов. В работе исследованы спектрально-люминесцентные свойства стекол системы $\text{TeO}_2\text{--WO}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$. При выполнении работы использованы методы абсорбционной и флуоресцентной стационарной спектроскопии. В процессе подготовки и проведения измерений использованы литературные методические источники. Спектры поглощения регистрировались с помощью спектрофотометра «Cary-500». Регистрация спектров люминесценции и возбуждения люминесценции производилась на спектрофлуориметре СДЛ-2. Полученные спектры корректировались с учётом спектральной чувствительности системы регистрации и распределения спектральной плотности возбуждающего излучения соответственно, а также нормировались. Для уменьшения погрешности в определении значений частот и интенсивностей переходов запись спектров велась при медленных скоростях сканирования, а спектральная ширина щели выбиралась близкой к минимально возможной, но достаточной для получения небольшого соотношения шум/сигнал. Все спектральные измерения выполнены при $T=298\text{ K}$.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены спектры поглощения стёкол следующих составов (мол. %): $60\text{TeO}_2\text{--}25\text{WO}_3\text{--}15\text{Eu}_2\text{O}_3$ (1), $60\text{TeO}_2\text{--}25\text{WO}_3\text{--}15\text{Sm}_2\text{O}_3$ (2) и $65\text{TeO}_2\text{--}30\text{WO}_3\text{--}4\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--}1\text{Eu}_2\text{O}_3$ (3). Как видно, спектры этих стёкол характеризуются наличием слабых полос поглощения в видимой области спектра и относительно интенсивных в ультрафиолетовой и ближней инфракрасной областях. Следует отметить, что в интенсивность поглощения при $\lambda \leq 400$ нм на этих спектрах существенный вклад вносит матрица стекла.

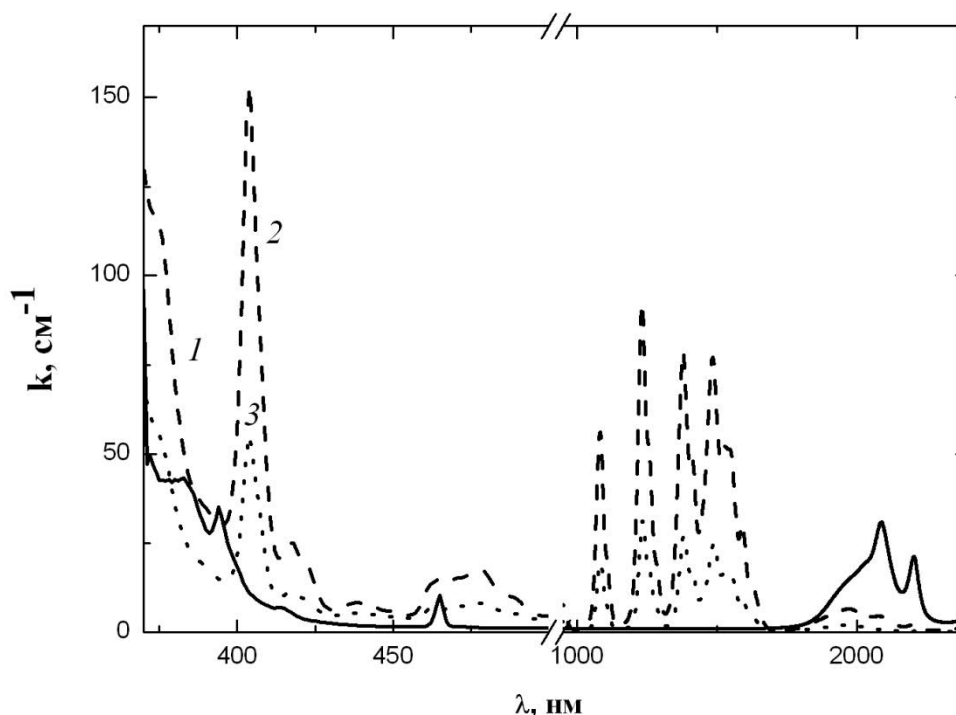
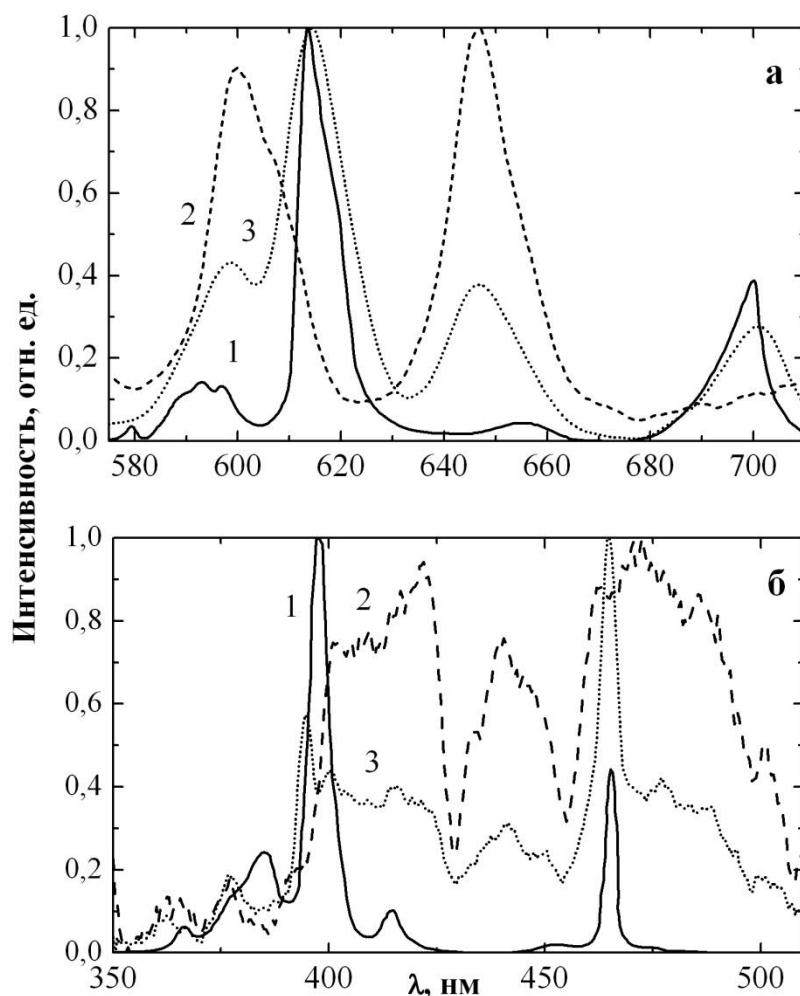


Рисунок 1. Спектры поглощения Eu- (1), Sm- (2), Sm–Eu- содержащих (3) теллуритно-вольфраматных стёкол.

На рисунке 2 изображены скорректированные и нормированные спектры люминесценции (а) и её возбуждения (б) Eu-(1), Sm-(2) и Sm–Eu-содержащих (3) стёкол, зарегистрированные при $T=298\text{K}$. Как видно, спектр люминесценции Eu-содержащего стекла (рисунок 2а, кривая 1) при длине волны возбуждения $\lambda_{\text{в}}=397$ нм, характеризуется наличием интенсивных полос люминесценции трехзарядного европия из состояния 5D_0 . Спектр люминесценции Sm-содержащего стекла (рисунок 2а, кривая 2) при том же значении $\lambda_{\text{в}}$ характеризуется наличием слаборазрешённых и относительно широких полос, соответствующих переходам $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_j$ ионов Sm^{3+} . Спектр люминесценции соактивированного стекла регистрировался при $\lambda_{\text{в}}=480\text{нм}$, т. е. вне области поглощения ионов Eu^{3+} (рисунок 2а, кривая 3). Из рисунка видно, что в этом случае в спектре люминесценции помимо полос, обусловленных ионами Sm^{3+} , присутствуют интенсивные полосы ионов Eu^{3+} . Этот факт свидетельствует о достаточно эффективной сенсibilизации люминесценции последних ионами Sm^{3+} и подтверждается наличием в спектре возбуждения люминесценции Eu^{3+} (длина волны регистрации $\lambda_{\text{в}}=620\text{нм}$) спектральных полос данного сенсibilизатора. Наблюдающееся

для соактивированного стекла заметное изменение формы и положения спектральных полос ионов Eu^{3+} указывает на формирование сложных Eu-Sm оптических центров.



$\lambda_{\text{в}}, \text{nm}: 397 (1\text{a}, 2\text{a}) \text{ и } 480 (3\text{a}); \lambda_{\text{рег}} = 620 \text{ nm} (б)$

Рисунок 2. Корректированные и нормированные спектры люминесценции (а) и её возбуждения (б) Eu - (1), Sm - (2), Sm-Eu -содержащих (3) теллуритно-вольфраматных стёкол.

Рассмотренная соактивация обеспечивает возможность возбуждения ионов Eu^{3+} в промежутках между собственными полосами их поглощения ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_0, {}^5D_1, {}^5D_2, {}^5D_3$, что является важным для некоторых практических применений. Однако следует учитывать, что, судя по схеме энергетических состояний используемых соактиваторов, ионы Sm^{3+} могут не только сенсibilизировать люминесценцию Eu^{3+} , но и тушить её. Поэтому оптимизация относительных концентраций этих ионов является важным условием получения высокого квантового выхода сенсibilизированной люминесценции.

Авторы выражают признательность к. х. н. Н.В. Овчаренко и к. х. н. Т.В. Смирновой за любезно предоставленные образцы для исследования.

Литература

1. G.E. Malashkevich, N.V. Ovcharenko, T.V. Smirnova, A.S. Gigevich, A.V. Mazovko, V.N. Tadeush, FizikaiKhimiyaStekla. Vol. 13, 1987, p. 866-873.
2. Shen, X., Nie, H.Q., Xu, F.T., Gao Y. Spectral properties of Er³⁺/Yb³⁺ - codoped tungsten-tellurite glasses / X. Shen // SpectrochimicaActa Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. - 2005. – Vol. 61, № 9. – P. 2189 2193.
3. French, S.E., Preston, T.K. Production of tellurium dioxide Пат. Англии 1343150, 1974.
4. G.E. Malashkevich, N.V. Ovcharenko, T.V. Smirnova, I.S. Zakharova, OptikaiSpectroscopiya. Vol. 63, 1987, p. 535-542.

Влияние интенсивности излучения высокомоощных УФ светодиодов на скорость прививочной фотополимеризации на поверхности

А. А. Горбачёв, Т. М. Шейпак, А. В. Данильчик

Институт физики НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

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

Исследована фотоиндуцированная прививочная полимеризация акриловой кислоты на поверхность полипропиленовой пленки под действием излучения с длиной волны 365 нм и интенсивностью 1–750 мВт/см², испускаемого высокомоощными УФ-светодиодами. Прививку проводили из водного раствора мономера на поверхность, содержащую фотоинициатор (бензофенон), нанесенный из 1 и 5% раствора в летучем растворителе. По мере увеличения интенсивности излучения скорость прививочной полимеризации сначала растет пропорционально корню квадратному из интенсивности, а затем, начиная с интенсивности ~ 300 мВт/см², наблюдается переход в нелинейный режим.

Ключевые слова: модификация, поверхность, прививочная фотополимеризация, светодиоды

Введение

Фотоиндуцированная прививочная полимеризация – простой, экономичный и экологически чистый способ модификации поверхности материалов функциональными полимерами, получения селективных мембран, сорбентов, биомедицинских материалов, микрожидкостных устройств. Для крупнотоннажных промышленных применений этого способа актуальным является повышение скорости образования привитого полимера. Скорость фотохимических реакций может быть повышена за счет увеличения интенсивности излучения. До настоящего времени для прививочной фотополимеризации на поверхности использовали УФ излучение ртутных ламп на длине волны 365 нм. Из-за относительно низкой плотности мощности излучения (~10 мВт/см²) этих источников длительность прививочной фотополимеризации составляет 10-60 мин, что не позволяет проводить процесс в непрерывном («рулонном») режиме. Перспективной альтернативой ртутным лампам, являются высокомоощные УФ светодиоды, появившиеся на рынке буквально в последние годы.

Цель работы – исследование возможностей существенного повышения скорости прививочной фотополимеризации на поверхности за счет использования излучения высокомоощных УФ светодиодов

1. Экспериментальная часть

Двухосно-ориентированную пленку полипропилена (ПП) толщиной 40 мкм производства ОАО «Могилевский завод искусственного волокна» перед применением очищали экстракцией ацетоном в аппарате Сокслета. Акриловая кислота (АК) и бензофенон (БФ) с чистотой не менее 99% были получены от Sigma-Aldrich.

Прививочную полимеризацию проводили по методу «тонкого слоя» [1, 2]. Пленку ПП помещали в раствор БФ в ацетоне на 5 мин, сушили 20 мин на воздухе, укладывали на кварцевую пластину, наносили на поверхность пленки каплю 20% водного раствора АК заданного объема и накрывали второй кварцевой пластиной так, чтобы раствор равномерно распределился по поверхности пленки. При этом толщина слоя раствора мономера составляла 7–10 мкм. Полученную кювету фиксировали по краям металлическими зажимами и помещали под источник УФ излучения. Температуру в зоне реакции поддерживали равной 35-40°C. После облучения пленку извлекали из кюветы, промывали в дистиллированной воде и сушили на воздухе.

Светодиодными источниками служили излучатели собственного изготовления, состоящие из шести и шестидесяти светодиодов NC4U133A-E фирмы Nichia (Япония),

излучающих на длине волны 365 нм. Максимальная рабочая оптическая мощность одного светодиода – 2 Вт. Излучатель на шести светодиодах дает равномерную засветку на расстоянии от светодиодов 6 см, при этом площадь засветки составляет 75 см², максимальная рабочая плотность мощности излучения 70 мВт/см². Излучатель на шестидесяти светодиодах дает равномерную засветку на расстоянии от светодиодов 3 см, при этом площадь засветки – 150 см², максимальная рабочая плотность мощности излучения 800 мВт/см².

ИК спектры поверхности пленок получали методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с помощью приставки Smart ARK (Thermo Spectra-Tech, США) с элементом внутреннего отражения из кристалла ZnSe с углом отражения 45°. Спектры регистрировали на ИК Фурье-спектрометре Nexus 670 (Thermo Nicolet, США) при спектральном разрешении 4 см⁻¹ и усреднении 128 сканирований в интервале 600–4000 см⁻¹.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены ИК спектры НПВО поверхности исходной пленки ПП и пленок, модифицированных фотоиндуцированной прививочной полимеризацией АК при плотности мощности УФ излучения 750 мВт/см² и различных временах УФ облучения. Концентрация фотоинициатора (БФ) в растворе для его нанесения на поверхность модифицируемых пленок составляла 5%. Спектры нормированы на интенсивность полосы поглощения ПП при 1376 см⁻¹. В спектрах поверхностно-модифицированных пленок появляются характерные полосы поглощения полиакриловой кислоты (ПАК) при 1710 и 1247 см⁻¹, интенсивность которых растет при увеличении времени облучения. Полоса привитой ПАК при 1710 см⁻¹ хорошо видна уже через 10 с облучения, а через 30 с ее интенсивность существенно превышает интенсивность полос ПП.

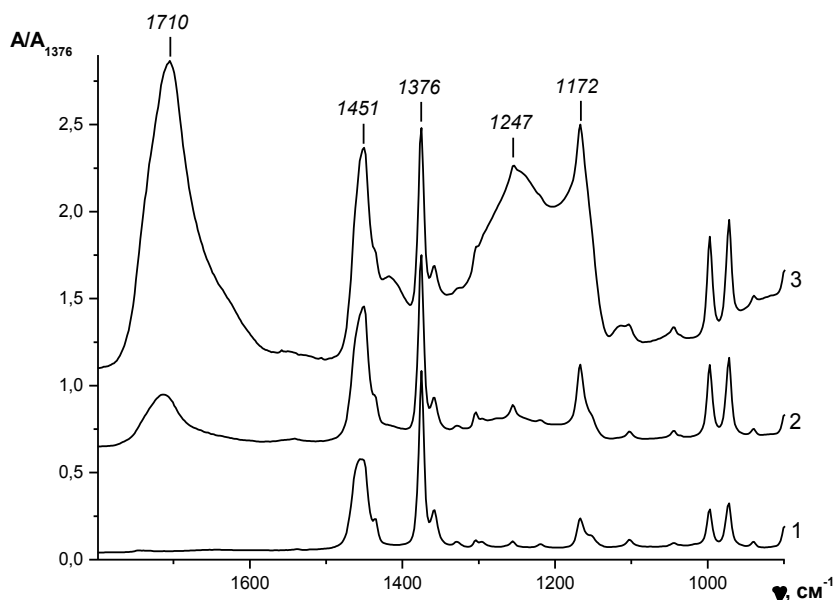


Рис. 1. ИК спектры НПВО исходной пленки ПП (1) и пленок ПП, модифицированных УФ-индуцированной прививочной полимеризацией АК при интенсивности излучения 750 мВт/см² и времени УФ облучения 10 (2) и 30 с (3).

На рис. 2 представлены зависимости количества привитой ПАК, образующейся при плотностях мощности УФ излучения равных 70 и 750 мВт/см², от времени

облучения (t). Количество привитого полимера, как и выше, определяли в относительных единицах из ИК спектров НПВО по формуле:

$$G = A_{1710}/(A_{1710} + A_{1376}), \quad (1)$$

где A_{1710} и A_{1376} – интенсивности полосы ПАК при 1710 см^{-1} и полосы ПП при 1376 см^{-1} соответственно. Сравнение данных на рис. 2 показывает, что при интенсивности УФ излучения 70 мВт/см^2 реакция выходит на насыщение за 90 с , в то время как при воздействии излучения с интенсивностью 750 мВт/см^2 это происходит примерно за 30 с , т.е. в 3 раза быстрее.

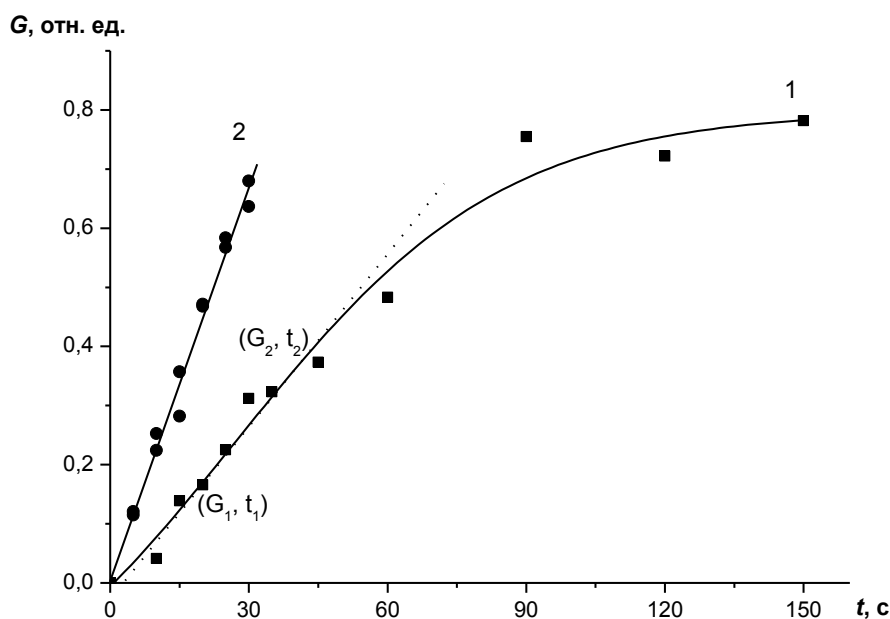


Рис. 2. Зависимости количества привитой ПАК, образующейся при интенсивности УФ излучения 70 (1) и 750 мВт/см^2 (2), от времени облучения.

Из наклона линейных участков зависимостей $G(t)$ на рис. 2 следует, что скорость прививочной полимеризации растет с ростом интенсивности УФ излучения. Для количественной оценки этого эффекта для каждой интенсивности была рассчитана скорость роста привитых цепей (R_p) по формуле:

$$R_p = (G_2 - G_1)/(t_2 - t_1), \quad (2)$$

где G_1 и G_2 – значения количества привитой ПАК в начале и конце линейного участка зависимости $G(t)$, t_1 и t_2 – отвечающие этим значениям длительности УФ облучения (рис. 4). Полученные таким образом скорости полимеризации представлены на рис. 3 в зависимости от корня квадратного из интенсивности УФ излучения, $(I_{UV})^{0.5}$. Как видно из представленных зависимостей, по мере увеличения интенсивности излучения скорость прививочной полимеризации сначала растет пропорционально корню квадратному из интенсивности, а затем, начиная с интенсивности $\sim 300 \text{ мВт/см}^2$, наблюдается переход в нелинейный режим. Прививочная полимеризация инициируется за счет отрыва атомов водорода от макромолекул субстратного полимера под действием фотовозбужденных в триплетное состояние молекул бензофенона. Поэтому рост эффективности реакции при увеличении интенсивности УФ излучения в диапазоне $1\text{--}280 \text{ мВт/см}^2$ обусловлен повышением концентрации возбужденных молекул фотоинициатора вследствие роста интенсивности излучения. Понижение эффективности реакции при увеличении интенсивности в интервале $300\text{--}750 \text{ мДж/см}^2$ можно объяснить быстрым нарастанием процессов распада триплетных состояний

фотоинициатора в результате триплет-триплетной аннигиляции и/или двухфотонной ионизации [3].

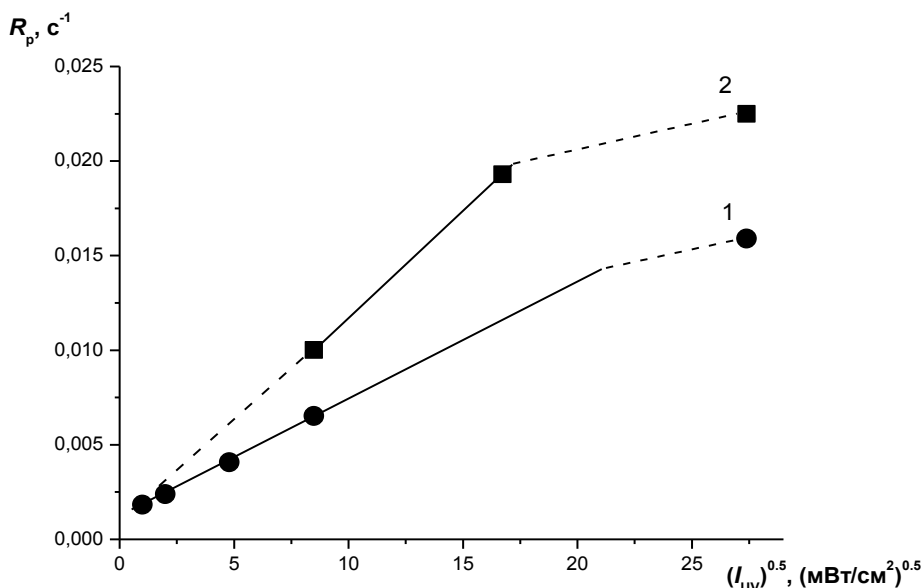


Рис. 3. Зависимость скорости прививочной полимеризации от корня квадратного из интенсивности УФ излучения при концентрации БФ 1 (1) и 5 % (2).

Заключение

С использованием светодиодного УФ излучателя, дающего плотность мощности излучения до 750 мВт/см² на длине волны 365 нм, исследовано влияние интенсивности УФ излучения на эффективность УФ-индуцированной прививочной полимеризации акриловой кислоты на поверхности пленки полипропилена. За счет повышения интенсивности УФ излучения с 70 до 750 мВт/см² достигнуто трехкратное сокращение продолжительности реакции. Установлено, что зависимость скорости прививочной полимеризации от корня квадратного из интенсивности УФ излучения носит линейный характер, однако при интенсивности излучения свыше ~300 мВт/см² линейность нарушается.

Благодарности

Работа выполнена под научным руководством д.ф.-м.н. Третинникова О.Н. и к.ф.-м.н. Луценко Е.В. при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект X15M-062).

Литература

1. O. N. Tretinnikov, V. V. Pilipenko, L. K. Prihodchenko / Benzophenone-initiated grafting photopolymerization of acrylic acid on the surface of polyethylene from the monomer aqueous solution without its deaeration // Polymer Science Series B. – 2012. – V. 54. – №. 9-10. – P. 427–433.
2. Третинников О.Н., Пилипенко В.В., Приходченко Л.К. Патент RU 2 487 146 C1 // Б.И. 2013. № 19.
3. Elisei F., Favaro G., Görner H. / Ion-forming processes on 248 nm laser excitation of benzophenone in aqueous solution: a time-resolved absorption and conductivity study // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 1991. – T. 59. – №. 2. – P. 243-253.

Influence of high-power UV-LEDs radiation intensity on the rate of surface graft photopolymerization

A. A. Gorbachev, T. M. Sheypak, A. V. Danilchuk

Institute of Physics NASB, 220072 Minsk, Belarus

Photoinduced surface graft polymerization under the action of radiation with wavelength 365 nm and intensity 1–750 mW/cm², emitted by high-power UV light-emitting diodes was investigated. Polypropylene film was selected as a substrate material, acrylic acid as monomer, and benzophenone as photoinitiator. As the intensity of radiation increases, the polymerization rate, at first, growth proportionally to the square root of the intensity, but then, starting from the intensity near 300 mW/cm², a non-linear dependence is observed.

Keywords: surface modification, graft photopolymerization, UV-LEDs

Физика в биологии и медицине

Направленная регуляция внутриклеточной продукции активных форм кислорода как основа для редокс-биотехнологий

А. В. Вчерашняя, И. В. Мартинович, Г. Г. Мартинович

Белорусский государственный университет, 220030 Минск, Беларусь

E-mail: tuata_de_danann@mail.ru

Поиск и установление новых механизмов регуляции функциональной активности клеток является необходимым шагом в развитии современных биомедицинских технологий. В данной работе было изучено действие хинонов, обладающих различными физико-химическими свойствами, на функциональную активность опухолевых клеток и продукцию внутриклеточных активных форм кислорода (АФК). Было показано, что продукция АФК, индуцированная в различных частях клетки, вызывает различные клеточные ответы.

Ключевые слова: активные формы кислорода, редокс-сигнализация, митохондрии, апоптоз, хиноны.

Введение

Технологии управления функциональными свойствами клеток, основанные на регуляции клеточных электрон-транспортных процессов, представляют собой новую группу биотехнологий, называемых редокс-технологиями [1]. Эффективными регуляторами электрон-транспортных процессов в клетках являются хиноны и их производные. Эндогенные производные хинонов участвуют в переносе электронов в процессах клеточного дыхания и фотосинтеза, являясь компонентами митохондриальной и фотосинтетической электрон-транспортных цепей. Синтетические хиноны проявляют противовирусную, противовоспалительную и противоопухолевую активность. Тем не менее, немного известно о механизмах регуляции, структурной организации и взаимодействии между участниками электрон-транспортных цепей в клетке и другими сигнальными и регуляторными системами. Важными участниками внутриклеточных электрон-транспортных процессов являются активные формы кислорода, образование которых наблюдается при действии различных физических и химических факторов, включая наноматериалы и хиноны. Показано, что биологический эффект действия АФК определяется не конкретной молекулой, а группой взаимодействующих участников, образующих электрон-транспортные цепи, и зависит от величин параметров редокс-гомеостаза [2]. Следует также отметить, что важным фактором, определяющим биологический эффект действия АФК в клетках, является внутриклеточная локализация структур, их продуцирующих [3,4]. В данной работе изучены механизмы регуляции хинонами функциональной активности опухолевых клеток, протекающие с участием АФК в различных компартментах клетки.

1. Материалы и методы исследования

В работе использовали 2-изопропил-5-метил-1,4-бензохинон (тимохинон) и 1,4-бензохинон (все *para*-бензохиноны “Sigma-Aldrich”). Тимохинон и 1,4-бензохинон являются близкими по структуре соединениями с различными физико-химическими свойствами. Молекула тимохинона, также как и молекула 1,4-бензохинона, содержит две карбонильные группы, но в отличие от 1,4-бензохинона в структуре тимохинона содержится также изопропильная и метильная группы, определяющие взаимодействие с гидрофобным окружением. Редокс-потенциал тимохинона значительно ниже, чем у 1,4-бензохинона.

В работе использовали клетки карциномы гортани человека линии HEP-2, которые культивировали в среде DMEM (“Sigma-Aldrich”, США) с добавлением 8-10 % эмбриональной бычьей сыворотки и гентамицина (0,08 мг/мл) при температуре 37 °C в атмосфере 5 % CO₂.

Оценку внутриклеточной продукции АФК проводили на основе анализа скорости окисления флуоресцентного зонда 5-(6)-хлорметил-2',7'-дихлордигидрофлуоресцеина (CM-H₂DCF) эндогенными окислителями. Измерения проводили при температуре 37 °C в сбалансированном буферном солевом растворе (СБСР) следующего состава: NaCl – 131 mM, KCl – 5 mM, CaCl₂ – 1,3 mM, MgSO₄ – 1,3 mM, KH₂PO₄ – 0,4 mM, HEPES – 20 mM, глюкоза – 6 mM, pH 7,4. Суспензию клеток нагружали диацетатом CM-H₂DCF (CM-H₂DCF-DA, “Sigma-Aldrich”) в процессе инкубации в СБСР с 10 мкМ зонда в течение 45 мин при температуре 37 °C. Интенсивность флуоресценции CM-DCF, образующегося при окислении CM-H₂DCF, измеряли с использованием спектрофлуориметра CM 2203 («СОЛАР», Республика Беларусь). Длина волны возбуждения составляла 488 нм, длина волны испускания – 530 нм.

Мониторинг изменений митохондриального мембранного потенциала ($\Delta\psi_m$) проводили с использованием этилового эфира тетраметилпродамина (TMRE, “Sigma-Aldrich”). Суспензию клеток нагружали TMRE в процессе инкубации в СБСР с 0,1 мкМ зонда в течение 30 мин при температуре 37 °C. Интенсивность флуоресценции TMRE измеряли при длине волны регистрации флуоресценции 590 нм (длина волны возбуждения – 545 нм). Для определения направления изменения митохондриального мембранного потенциала использовали протонофор карбонилцианид-3-хлорфенилгидразон (CCCP, “Sigma-Aldrich”). В работе также использовали циклоспорин А – ингибитор сборки митохондриальных пор высокой проводимости (“Sigma-Aldrich”). Концентрация циклоспорина А в экспериментах с суспензией клеток составляла 100 мкМ. Протонофор CCCP использовали в концентрации 50 мкМ.

Приведенные в работе кинетические зависимости являются типичными для серии трех-пяти независимых экспериментов. Результаты представлены как средние значения плюс-минус стандартное отклонение среднего для трех-пяти независимых экспериментов. Достоверность значений определяли с помощью t-критерия Стьюдента, принимая различия достоверными при уровне значимости $p < 0,05$.

2. Результаты

Изучено действие тимохинона и 1,4-бензохинона на пролиферативную активность клеток карциномы гортани человека линии HEP-2. Показано, что хиноны вызывают дозозависимое угнетение роста опухолевых клеток (Рис.1а). На основе анализа скорости окисления флуоресцентного зонда CM-H₂DCF установлены различия в редокс-ответах исследуемых клеток на воздействие тимохинона и 1,4-бензохинона (Рис.1б). После добавления хинонов в суспензию клеток скорость окисления CM-H₂DCF увеличивалась, что указывает на усиление внутриклеточной продукции АФК. Было показано, что тимохинон, инициирующий более низкий уровень продукции АФК в сравнении с 1,4-бензохиноном, является при этом более токсичным для опухолевых клеток. Выявленные отличия в редокс-отклике клеток на действие хинонов свидетельствуют об участии различных механизмов внутриклеточной продукции АФК, активируемых в клетках при действии агентов.

Показано, что добавление тимохинона в суспензию клеток вызывает уменьшение интенсивности флуоресценции TMRE, что указывает на снижение величины митохондриального мембранного потенциала (Рис.2). При добавлении в

суспензию клеток 1,4-бензохинона наблюдалось менее выраженное снижение митохондриального мембранного потенциала.

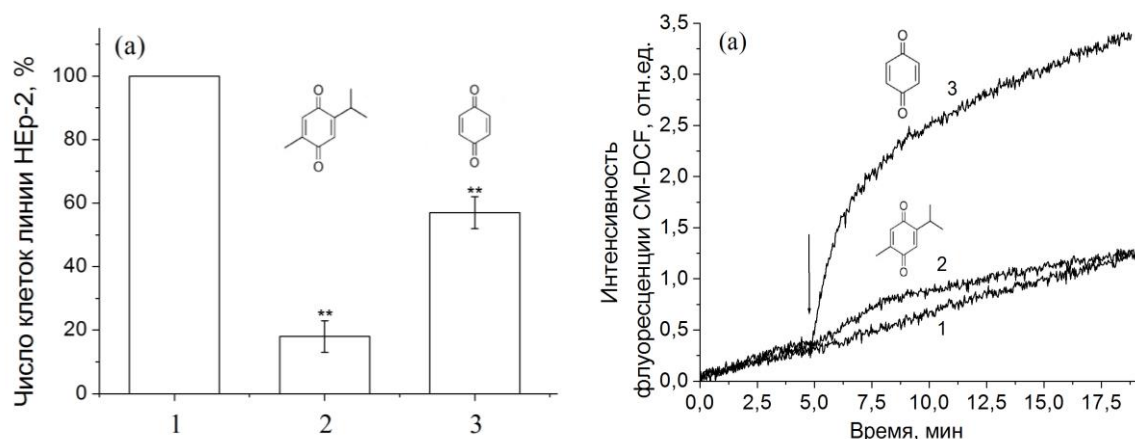


Рис. 1 (а,б). (а) Действие хинонов на рост клеток; (б) Действие хинонов на продукцию АФК в клетках (стрелкой обозначен момент добавления агента); 1 - контроль, 2 - 20 мкМ тимохинон, 3 - 20 мкМ 1,4-бензохинон.

Для установления различий в механизмах действия исследуемых хинонов на опухолевые клетки был проведен ингибиторный анализ. Для проверки участия митохондриальных пор высокой проводимости (mPTPs) в индуцированном тимохиноном снижении $\Delta\psi_m$ использовали циклоспорин А – ингибитор открытия mPTPs. Показано, что циклоспорин А, предварительно введенный в суспензию клеток, ингибировал снижение $\Delta\psi_m$ при действии тимохинона (Рис. 2а). При этом снижение $\Delta\psi_m$, индуцированное действием 1,4-бензохинона, не блокировалось циклоспорином А (Рис. 2б). Это позволяет сделать вывод о том, что механизм снижения величины митохондриального мембранного потенциала с участием 1,4-бензохинона происходит без формирования пор высокой проводимости.

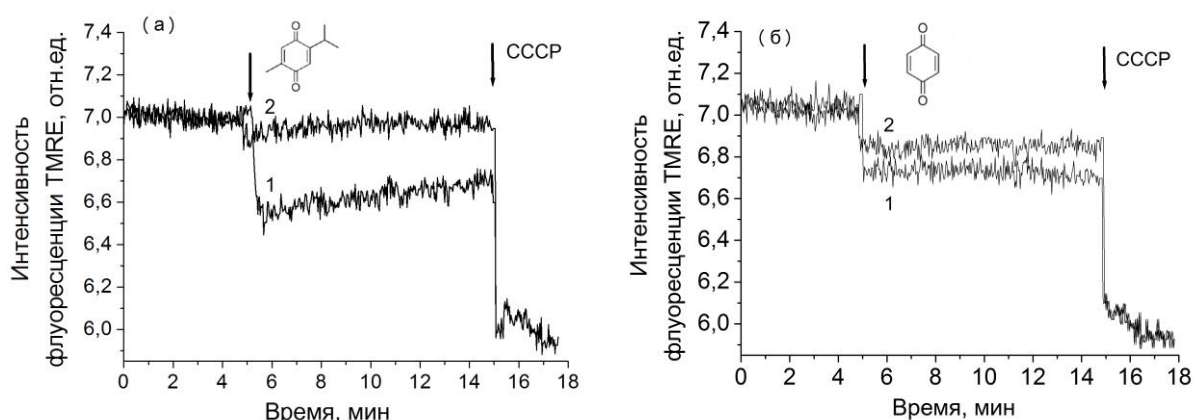


Рис. 2 (а, б). Влияние тимохинона и 1,4-бензохинона на величину митохондриального мембранного потенциала в клетках карциномы гортани человека линии НЕР-2: (а): 1 – 20 мкМ тимохинона; 2 – 20 мкМ тимохинона (клетки 60 мин инкубировали с циклоспорином А); (б): 1 – 20 мкМ 1,4-бензохинона, 2 – 20 мкМ 1,4-бензохинона (клетки 60 мин инкубировали с циклоспорином А).

Таким образом, показано, что механизм действия тимохинона на опухолевые клетки связан с генерацией АФК в митохондриях, приводящей к формированию митохондриальных пор высокой проводимости и запуску программируемой клеточной гибели. Токсическое действие 1,4-бензохинона, вероятно, обусловлено повреждением биомолекул в результате развития клеточного окислительного стресса. В соответствии с полученными результатами установлено, что продукция АФК в различных частях клетки индуцирует активацию различных механизмов клеточного ответа.

Заключение

Проведенные исследования позволили установить различия в механизмах действия хинонов и объяснить эффекты, возникающие при их воздействии на опухолевые клетки. Показано, что продукция АФК, индуцированная в различных частях клетки, вызывает различные клеточные ответы. Индукция митохондриально-опосредованного апоптоза в опухолевых клетках в результате локального повышения продукции АФК при действии тимохинона – биологически активного компонента *Nigella sativa*, – указывает на перспективность дальнейшего исследования агента в качестве противоопухолевого препарата.

Благодарности

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № М15-019).

Литература

1. Мартинович Г.Г., Мартинович И.В., Голубева Е.Н., Черенкевич С.Н., Демидчик Ю.Д., Гаин Ю.М., Владимирская Т.Э., Лушик М.Л. / Редокс-биотехнологии как основа для новой стратегии в противоопухолевой терапии // Известия НАН Беларуси. Сер. мед. наук. 2012. №2. С.85-104.
2. Martinovich G.G., Martinovich I.V., Cherenkevich S.N. / Redox Regulation of Cellular Processes: A Biophysical Model and Experiment // Biophysics. 2011. Vol.56, №3, P.444-451.
3. Terada L.S. / Specificity in reactive oxidant signaling: think globally, act locally // J Cell Biol 2006; 174:615.
4. Martinovich G.G., Golubeva E.N., Martinovich I.V., Cherenkevich S.N. / Redox Regulation of Calcium Signaling in Cancer Cells by Ascorbic Acid Involving the Mitochondrial Electron Transport Chain // Journal of Biophysics, 2012, Article ID 921653.

Directed regulation of intracellular ROS production as a basis for redox biotechnologies

A. V. Vcherashniaya, I. V. Martinovich, G. G. Martinovich

Belarusian State University, 220030 Minsk, Belarus

E-mail: tuata_de_danann@mail.ru

The search for and establishment of new mechanisms of regulation of cells functional activity is an essential stage in the development of modern biomedical technologies. The effect of quinones with different physicochemical properties on the functional activity of tumor cells and reactive oxygen species (ROS) production was investigated. It was shown that induced ROS production in different compartments of cell activates different cellular responses.

Keywords: reactive oxygen species, redox-signaling, mitochondria, apoptosis, quinones.

Фотоповреждение клеток в культуре при их сенсibilизации билирубином

О.А. Козленкова, О.Н. Дудинова

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

e-mail: olga.kozlenkova@gmail.com

Аннотация. Исследования, проведенные в настоящей работе, показали, что воздействие светодиодных источников с максимумами полосы излучения около 465 и 520 нм способно оказывать повреждающее действие на клетки животных в культуре, находящиеся в логарифмической стадии роста, предварительно инкубированные с билирубином. Фотобиологический эффект обусловлен фотодинамическими процессами с участием синглетного кислорода, генерируемого триплетно возбужденным сенсibilизатором. Моноэкспоненциальный вид зависимости выживаемости клеток от энергетической дозы указывает на то, что сенсibilизатором выступает билирубин, а не его фотопродукты.

Ключевые слова: гипербилирубинемия, билирубин, фотосенсibilизатор, жизнеспособность клеток, МТТ-тест, фототерапия, синглетный кислород, выживаемость.

Введение

Фототерапия – основной и наиболее распространенный способ лечения гипербилирубинемии новорожденных детей – синдрома, обусловленного избыточным накоплением билирубина в крови и подкожном жировом слое ребенка. Считается, что определяющую роль в снижении уровня билирубина в организме новорожденных под действием света играют процессы фотоизомеризации пигмента – образование его конфигурационных и структурных изомеров, которые являются более гидрофильными соединениями, чем нативный билирубин, и быстрее выводятся из организма. Помимо процессов фотоизомеризации определен вклад в снижение уровня билирубина вносят реакции самосенсibilизированного фотолиза билирубина, протекающего с участием синглетного кислорода. При этом нельзя исключать, что синглетный кислород, генерируемый триплетно возбужденным билирубином, не будет вызывать фотодинамические повреждения других жизненно важных молекулярных структур и органелл клетки. В последние годы актуальность данной проблемы еще более обострилась в связи с применением в терапевтических целях новых источников излучения на основе сверхъярких светодиодов, позволяющих варьировать в широком диапазоне как интенсивность, так и длину волны воздействующего излучения в пределах полосы поглощения билирубина.

Цель данной работы – изучение механизма сенсibilизированного пигментом повреждения клеток животных в культуре при воздействии излучения светодиодных источников синей и зеленой областей спектра.

Материалы и методы

Сенсibilизирующее действие билирубина исследовали в отношении клеток почки зеленой африканской марышки BGM в логарифмической стадии роста. Клетки выращивали в одноразовых чашках Петри при 37°C и 5 % содержанием CO₂ в инкубаторе. Монослои клеток предварительно инкубировали с билирубином в концентрации 40 мкМ в течение 2 ч, затем подвергали воздействию излучения светодиодного источника с длиной волны в максимуме полосы испускания $\lambda = 465$ нм или $\lambda = 520$ нм. Критерием сенсibilизированного билирубином повреждения клеток служил колориметрический тест, отражающий их метаболическую активность.

Результаты и обсуждения

Исследования, проведенные в данной работе, показали, что билирубин может оказывать сенсibiliзирующее действие на клетки в культуре при возбуждении оптическим излучением, соответствующее длинам волн $\lambda = 465$ нм и $\lambda = 520$ нм.

Установлено, что биологический эффект, индуцированный светом в присутствии билирубина, зависит от физиологического состояния клеток, дозы воздействующего излучения и концентрации фотосенсибилизатора. Изменение плотности мощности излучения в 3-4 раза при соответствующей компенсации дозы за счет времени облучения практически не сказывается на фотобиологическом действии. Внесение в культуру клеток совместно с сенсибилизатором тушителя синглетного кислорода – азида натрия – значительно снижает как повреждающее действие света в отношении клеток, так и степень обесцвечивания билирубина в питательной среде. Следовательно, синглетный кислород играет определяющую роль в исследуемых процессах (табл. 1). При облучении клеток в отсутствие билирубина, а также при инкубации клеток с билирубином ($C_{БР} = 40$ мкМ) без светового воздействия эффект слабо выражен.

Табл. 1. Влияние азида натрия на фотосенсибилизированное билирубином повреждение клеток в условиях постоянства энергетической дозы светового воздействия ($\lambda_{исп} = 465$ нм) при варьировании времени и плотности мощности воздействующего излучения.

Контролируемые параметры	Контрольная группа	Опытные группы		
Плотность мощности воздействующего излучения, мВт/см ²	0	20	10	5
Время облучения, мин	0	5	10	20
Энергетическая доза, Дж/см ²	0	6	6	6
Процент жизнеспособных клеток, проинкубированных 2 ч с 40 мкМ билирубина, %	100,0±7,5	45,5±1,6	50,0±6,4	48,7±12,5
Процент жизнеспособных клеток, проинкубированных 2 ч с 40 мкМ билирубина и 5 мМ азида натрия, %	100,0±13,5	97,9±5,7	91,2±10,4	90,2±1,0

Зависимость выживаемости клеток при их облучении светодиодами синей ($\lambda = 465$ нм) и зеленой ($\lambda = 520$ нм) областей спектра при различной концентрации билирубина в среде инкубации (10-60 мкМ) представлена на рис. 1. Как видно из рисунка, при низких концентрациях пигмента в среде инкубации (10 и 20 мкМ) эффект слабо выражен, билирубин практически не оказывает сенсibiliзирующего действия на клетки. При увеличении концентрации до 40 мкМ наблюдается явно выраженное снижение процента жизнеспособных клеток уже при 5 мин облучения. Дальнейшее увеличение концентрации билирубина в среде инкубации не приводит к заметным изменениям. Кривая, описывающая зависимость выживаемости клеток, выходит на плато. Это позволяет предположить, что клетки не могут накопить весь билирубин, содержащийся в среде инкубации. Таким образом, выбор концентрации билирубина $C = 40$ мкМ является наиболее оптимальным для проведенных исследований.

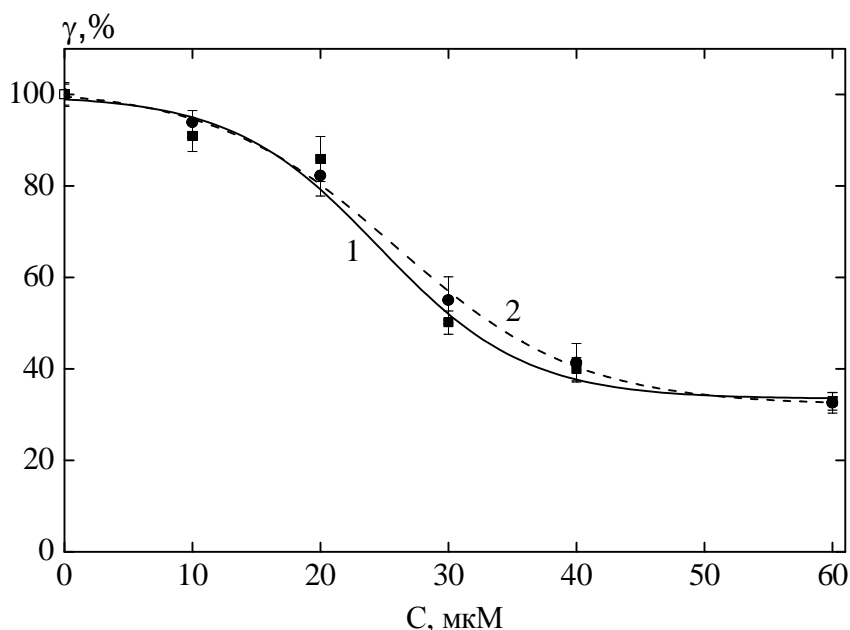


Рис. 1. Зависимость процента жизнеспособных клеток, сенсibilизированных билирубином в различных концентрациях (10-60 мкМ) при облучении светодиодами с $\lambda_{\text{исп}} = 465$ нм (кривая 1) и $\lambda_{\text{исп}} = 520$ нм (кривая 2) ($t = 5$ мин; $P = 20$ мВт/см²).

Зависимость выживаемости клеток от энергетической дозы при облучении клеток в присутствии билирубина светодиодами синей ($\lambda = 465$ нм) или зеленой ($\lambda = 520$ нм) областей спектра описывается моноэкспоненциальной функцией (рис. 2). Такой вид дозовой зависимости указывает на то, что сенсibilизатором выступает билирубин, а не его фотопродукты. Другая характерная особенность представленных кривых – практически идентичный фотобиологический эффект излучения $\lambda = 465$ нм, соответствующего максимуму спектра поглощения билирубина в комплексе с альбумином, и излучения $\lambda = 520$ нм, соответствующего длинноволновому склону указанного спектра.

По всей видимости, следует констатировать о резком изменении спектральных характеристик билирубина при его связывании с клеточными органеллами, что может быть обусловлено структурными перестройками тетрапиррола при изменении микроокружения.

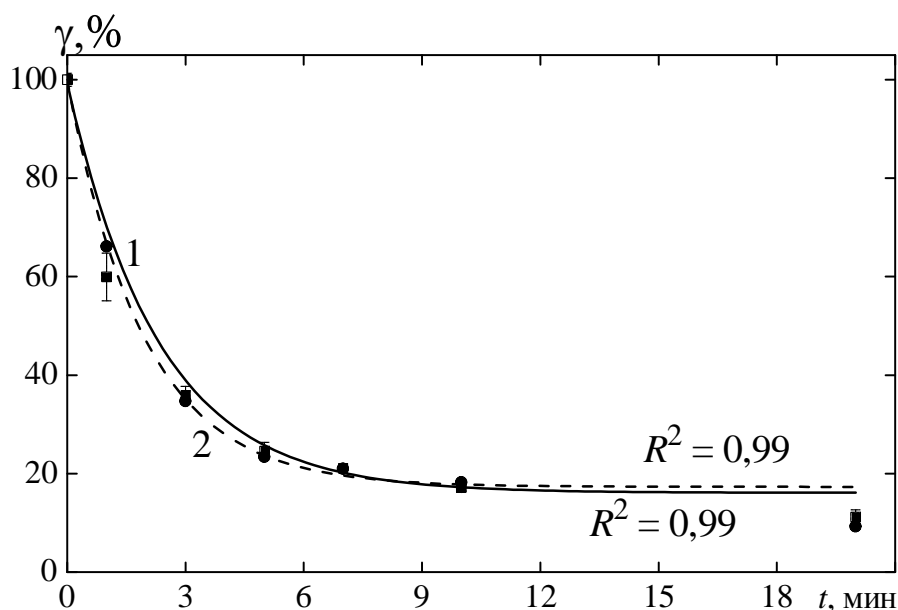


Рис. 2. Зависимость процента жизнеспособных клеток, сенсibilизированных билирубином в концентрации 40 мкМ, от времени воздействия излучения светодиодных источников с $\lambda = 465$ нм (кривая 1) и $\lambda = 520$ нм (кривая 2), плотностью мощности $P = 20$ мВт/см².

Таким образом, показано, что билирубин может выступать в качестве фотосенсибилизатора, оказывая летальное действие на клетки при воздействии на них светодиодными источниками синей и зеленой областей спектра. Установлено, что определяющую роль в механизме фотосенсибилизированного билирубином повреждения клеток играет синглетный кислород. Увеличение концентрации пигмента в ростовой среде более 40 мкМ не приводит к значительному снижению процента выживших клеток после облучения светодиодными источниками с $\lambda_{\text{исп}} = 465$ нм и $\lambda_{\text{исп}} = 520$ нм в течение $t = 5$ мин при плотности мощности $P = 20$ мВт/см², что, возможно, указывает на насыщение клеток билирубином. Спектральные характеристики билирубина при встраивании в клетки претерпевают существенные изменения.

Photodamage cells in culture with their sensitization of bilirubin

Kozlenkova O. A., Dudinova O. N.

*B.I Stepanov Institute B.I. Stepanov Institute of Physics of NAS of Belarus, Minsk,
Republic of Belarus*

e-mail: olga.kozlenkova@gmail.com

Annotation. Studies, performed in this work, have shown that exposure to radiation of LED sources of light with an emission band maximum at about 465 and 520 nm may cause damaging effects on animal cells in culture, that are in a logarithmic growth phase and preincubated with pigment. Photobiological effect is caused by photodynamic processes involving singlet oxygen generated by triplet excited sensitizer. Mono-exponential type dependence of cell survival on the energy dose indicates that it is bilirubin that acts as a sensitizer but not its photoproducts.

Keywords: hyperbilirubinemia, bilirubin, photosensitizer, cell viability, MTT-test, phototherapy, singlet oxygen, survival.

Прохождение гауссова и бесселева световых пучков через толстые образцы фантомов биологической ткани

И. В. Балыкин^{a, b}, Т. А. Железнякова^b, Н.А.Хило^a, А. А. Рыжевич^a

^a *Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь, e-mail: tol@dragon.bas-net.by*

^b *Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

Проведено экспериментальное сравнение распределений интенсивности в гауссовом и бесселевом световых пучках до и после их прохождения через толстые (2-2,4 и 5-5,5 мм) образцы соответственно поглощающих и непоглощающих излучение материалов, имитирующих биологическую ткань (фантомов). Впервые предложены конфигурации оптических схем, обеспечивающих формирование одинаковых по начальным размеру и общей мощности входных гауссова и бесселева световых пучков. Исследования показали отсутствие в выходном излучении нерассеянной компоненты и не позволили выявить преимущество какого-либо из типов пучков по общей мощности либо пиковой интенсивности выходящего из образца излучения.

Ключевые слова: гауссов световой пучок, бесселев световой пучок, фантом биологической ткани, прохождение, рассеяние излучения.

Введение

Несмотря на отдельные теоретические и экспериментальные исследования, посвященные взаимодействию бесселевых световых пучков (БСП) с рассеивающими средами [1-2], нет практически никаких работ по изучению особенностей распространения бесселевых пучков в сильно рассеивающих средах, таких как человеческая кожа. До сих пор большинство методов визуализации используют традиционные гауссовы световые пучки для выявления особенностей кожи. Но в сильно рассеивающей среде глубина проникновения гауссовых пучков достаточно мала. Таким образом, бесселевы пучки представляют интерес для повышения производительности методов диагностики кожи. Такие свойства бесселевых пучков, как способность к самовосстановлению и квази-недифрагируемость, должны повысить глубину проникновения в сильно поглощающих средах, таких, как биологические ткани, и, в особенности кожа. Свойство самовосстановления также может сыграть важную роль для уменьшения многократного рассеяния.

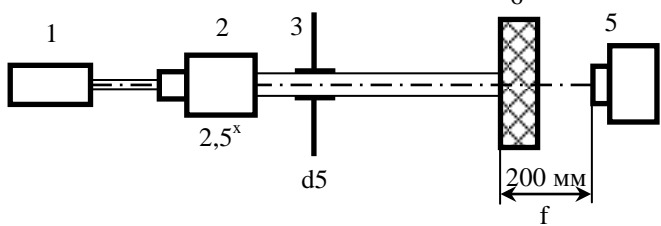
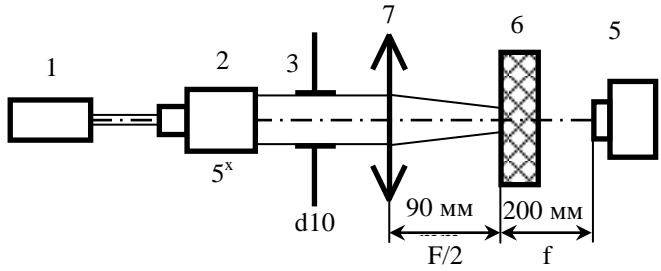
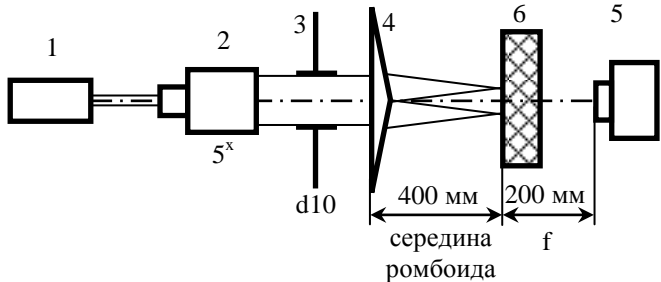
Целью данной работы является изучение распределения освещенности, полученной с помощью бесселева пучка, на разной глубине в направлении распространения пучка в сильно рассеивающих средах, таких как кожа, с учетом многократного рассеяния и когерентности падающего излучения. Для этого были использованы образцы, специально подготовленные с учетом того, что кожа – сильно рассеивающая среда с малым коэффициентом поглощения излучения и высокой анизотропией рассеяния. Особое внимание уделяется исследованию распределения освещенности, полученной с помощью бесселева и гауссова пучков на различных глубинах в рассеивающих средах. Также было сделано корректное сравнение особенностей прохождения бесселева и гауссова световых пучков через толстые образцы, моделирующие кожу.

Сравнение излучения бесселева и гауссова световых пучков, прошедших сквозь толстые образцы, моделирующие биоткань

Для адекватного сравнения процессов прохождения гауссовых и бесселевых световых пучков через различные среды необходимо создать для этих пучков максимально близкие условия. Во-первых, сравниваемые световые пучки должны быть одинаковы по суммарной мощности. Во-вторых, у сравниваемых пучков должны быть

одинаковые апертуры. Для проведения сравнения прохождения через среду БСП и гауссовых пучков мы предложили оптические схемы 1-3 формирования пучков, представленные в Табл. 1.

Табл. 1. Оптические схемы для освещения образцов фантомов биоткани:
1 – лазер, 2 – перестраиваемый телескоп, 3 – диафрагма диаметром 5 либо 10 мм,
4 – аксикон, 5 – CCD-камера с объективом либо без объектива, 6 – образец фантома
биоткани №1 или №2, 7 – линза

№ схемы	Оптическая схема
1	
2	
3	

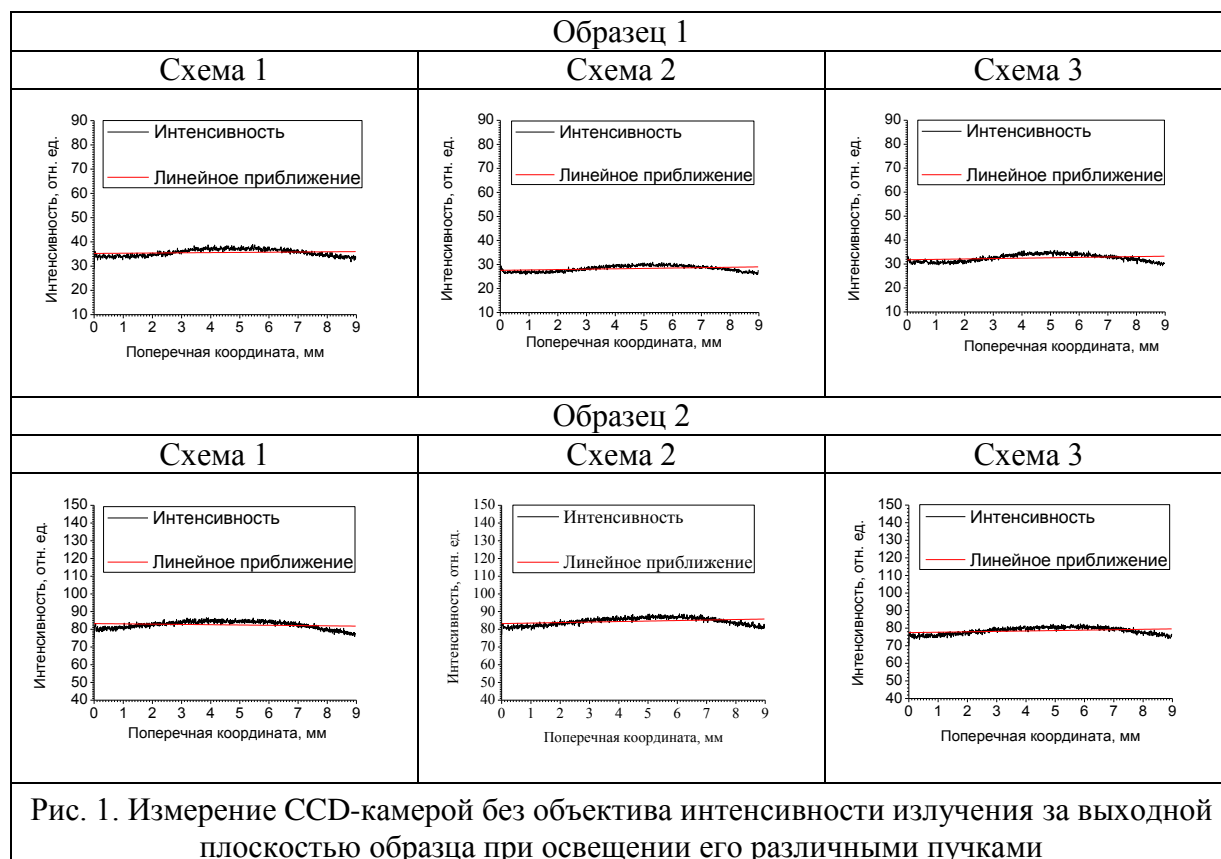
Для проведения исследований мы использовали гелий-неоновый лазер ГН-25-1 («Плазма», Рязань, Россия), длина волны 0,633 мкм, мощность 25 мВт, расходимость по уровню FWHM 0,2 мрад. Для получения БСП мы расширяли начальный гауссов пучок лазера перестраиваемым телескопом в 5 раз, ограничивали незначительное фоновое излучение расширенного пучка диафрагмой с диаметром 10 мм, после чего формировали из него БСП с помощью стеклянного аксикона 4 с углом при основании конической поверхности, близким к 1 градусу. При этом длина зоны существования БСП, имеющей форму ромбоида, составляла 800 мм. Образец среды должен устанавливаться посередине этого ромбоида (схема 3), поскольку в этом месте вся мощность исходного лазерного пучка сосредоточена в пятне, диаметр которого равен половине диаметра исходного лазерного пучка. Для обеспечения адекватности сравнения БСП с гауссовым пучком мы в первом варианте для гауссова пучка установили увеличение диаметра гауссова пучка перестраиваемым телескопом на 2.5

(схема 1). Во втором варианте мы с помощью положительной линзы сделали гауссов пучок сходящимся после расширения его 5-кратным телескопом. Образец в последнем случае должен устанавливаться на расстоянии от линзы, равном половине ее фокусного расстояния (схема 2).

В качестве образцов, моделирующих биоткань (фантомов) нами использовались квази-плоскопараллельные пластины из силикона с наполнителем. Образец №1 имел толщину 2-2,4 мм, в качестве наполнителя использовались частицы окиси титана и краситель, поглощающий излучение. Образец №2 имел толщину 5,3-5,5 мм, в качестве наполнителя использовались только частицы окиси титана без поглощающего излучение красителя.

В первой серии экспериментов на образцы направлялись пучки схем 1-3, CCD-камера без объектива устанавливалась на расстоянии 80 мм за плоскостью образца, на которую падали гауссовы и бесселевы начальные пучки. Эта серия измерений была сделана для того, чтобы проверить, проходит ли через образец, не рассеявшись, хотя бы часть излучения.

Для обоих образцов кадры получились очень темные, почти на пределе чувствительности камеры. Зарегистрированная интенсивность на 4-5 порядков меньше, чем интенсивность начальных гауссовых пучков (Рис. 1).

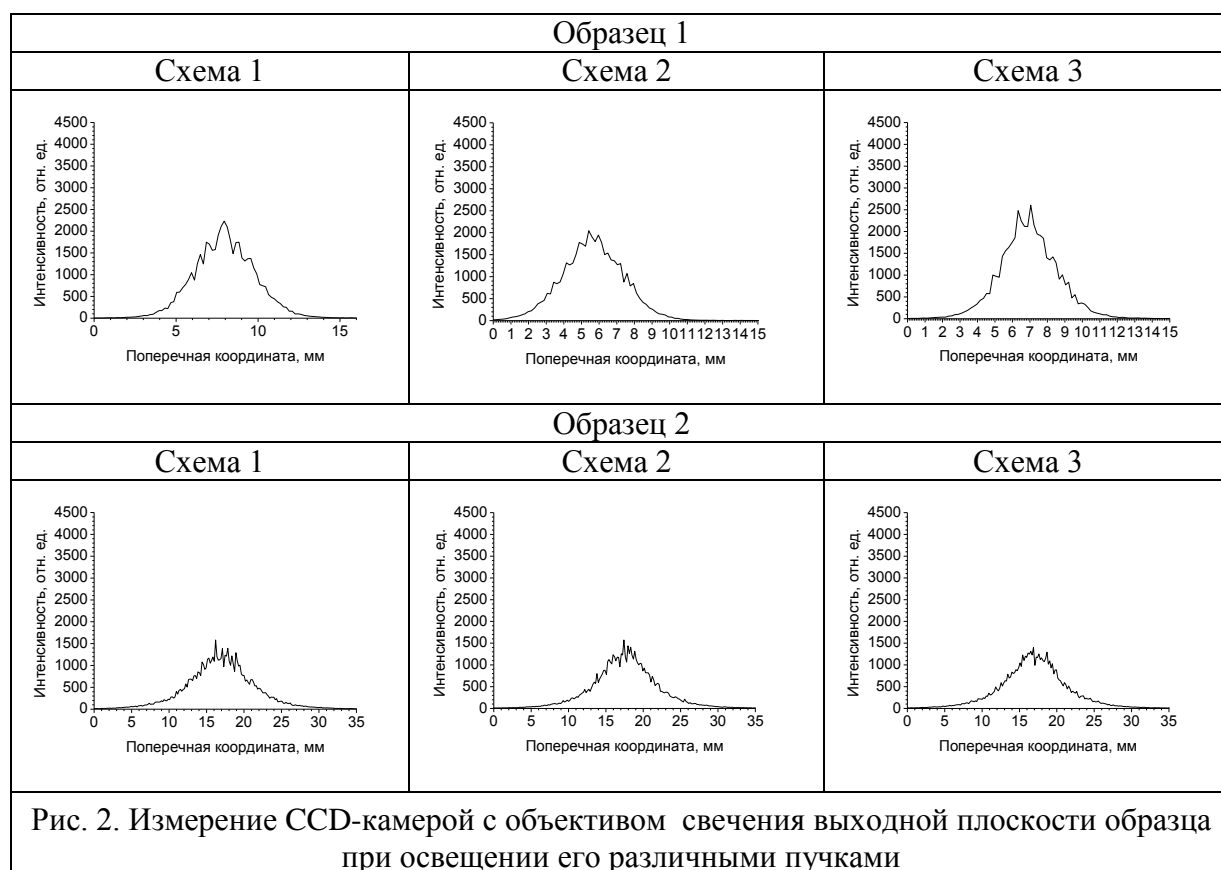


Профиль интенсивности выходного излучения близок к гауссову, но его ширина намного больше ширины гауссова профиля исходного пучка. Профиль БСП ни для одного из образцов не просматривается. Все это говорит о том, что сквозь оба образца проходит только рассеянное излучение. Рассеянное излучение на выходе имеет весьма негладкий профиль. Его усреднение позволило произвести сравнение выходящего рассеянного излучения по мощности для трех видов пучков для образцов 1 и 2.

Усреднение производилось по разному количеству строк. Чем по большему количеству строк производится усреднение, тем более гладкое распределение получается в результате, и тем точнее можно оценить уровень мощности выходящего из образца излучения. Учитывалось отсутствие в схеме 1 стеклянного оптического элемента без просветляющих покрытий, который имелся в схемах 2 (линза) и 3 (аксикон). Поэтому для схемы 1 уровень интенсивности при сравнении домножался на коэффициент 0,92, соответствующий потерям на входной и выходной поверхностях стеклянного оптического элемента с показателем преломления 1,5.

Измерения интенсивности показали, что во всех случаях ни одна из схем не обеспечивает заметного преимущества какого-либо пучка в пропускании излучения в первоначальном направлении его распространения.

Поскольку за образцами наблюдается только рассеянный свет, то полно оценить количество выходящего из образца рассеянного света можно было, зарегистрировав свечение выходной плоскости образца, освещенной по схемам 1-3, CCD-камерой с объективом (Рис. 2).



Как и в случае наблюдения образцов CCD-камерой без объектива, измерения с объективом в схемах 1-3 не выявило заметных преимуществ какого-либо пучка.

Заключение

В результате проведенных экспериментов было установлено, что при прохождении бесселева пучка через толстый образец, моделирующий кожу, имеет место сильное поглощение излучения, вызванное многократным рассеянием. При этом внутри образца на разной глубине возникают рассеянные и когерентные нерассеянные компоненты излучения исходного пучка. Однако для используемых в экспериментах толстых образцов нерассеянная компонента бесселева пучка на выходе если и есть, то

имеет настолько малую интенсивность, что совершенно незаметна на уровне рассеянного в прямом направлении излучения, интенсивность которого меньше изначального уровня на 4-5 порядков. Таким образом, использование толстых образцов не позволило в полной мере выявить преимущество бесселевых пучков в сравнении с гауссовыми пучками. Для этой цели необходимы образцы с различными толщинами от 100 до 1000 микрометров.

Тем не менее, следует привести ряд доводов в пользу применения бесселевых пучков в клинической практике по сравнению с гауссовыми. Во-первых, экспериментальные результаты показали, что световой пучок, обладавший изначально узким осевым максимумом интенсивности, пройдя в модели биоткани расстояние 2,5 и более миллиметров, полностью теряет этот максимум и практически не отличается по распределению от гауссова светового пучка. Это значит, что после точного адресного воздействия, произведенного максимумом БСП на объект малых размеров, находящийся в коже на небольшой глубине, уже через 2,5 миллиметра лазерный пучок не будет оказывать настолько сильного и возможно разрушающего воздействия на все нижележащие ткани.

Во-вторых, в процессе неинвазивной диагностики и лечения продольные колебания локальных участков кожи (обусловленные дыханием, дрожью и другими перемещениями организма) не оказывают влияния на качество применяемого метода. Это объясняется тем, что бесселев пучок имеет относительно длинный локализованный пик в центре. Этот пик распространяется без дифракции даже в сильно рассеивающих средах, таких как биологические ткани, на расстояния, на порядок превосходящие достижимые с обычными гауссовыми пучками. Благодаря своим низким дифракционным свойствам, бесселев пучок можно также использовать для обнаружения очень небольших подозрительных объектов внутри толстого образца; что невозможно при использовании гауссова пучка.

Литература

1. Rohrbach A. / Artifacts resulting from imaging in scattering media: a theoretical prediction // Opt. Lett. – 2009. – Vol. 34. – P. 3041-3043.
2. Katsev I. L., Prikhach A. S., Kazak N. S., and Kroening M. / Peculiarities of propagation of quasi-diffraction-free light beams in strongly scattering absorbing media // Quantum Electron. – 2006. – Vol. 36. – P. 357-362.

Transmission of the Gaussian and Bessel beams through the thick samples of biological tissue phantoms

I. V. Balykin ^{a, b}, T. A. Zheleznyakova ^b, N.A.Khilo ^a, A. A. Ryzhevich ^a

^a *Institute of Physics of NAS of Belarus, Minsk, Belarus, e-mail: tol@dragon.bas-net.by*

^b *Belarusian State University, Minsk, Belarus*

We compared experimentally the intensity distribution in the Gaussian and the Bessel light beams after their transmission through thick (2-2.5 and 5-5.5 mm) samples of materials simulating a biological tissue (phantoms). For the first time we proposed optical scheme configurations providing formation of input Gaussian and Bessel light beams that are equal on the initial size and the total power. Investigations have shown absence of the non-scattered component in the output radiation and have not allowed to reveal advantage of any beam type on the total power or the peak intensity of the output radiation.

Keywords: Gaussian light beam, Bessel light beam, biological tissue phantom, transmission, radiation scattering.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

А		Железнякова Т.А.	131, 318
Акиншев К.А.	298	Журавлев К.С.	239
Арашкова А.А.	108	И	
Архипенко В.И.	91	Ивашкевич А.В.	18
Асланов С.В.	265	Ивлиева И.В.	159, 164
Б		Исправникова П.В.	288
Бабков Л.М.	149, 159, 164	Й	
Базылевич В.А.	131	Йулдашев Х.Т.	114
Бакшинова А.В.	288	К	
Балыкин И.В.	131, 318	Кабанов В.В.	243
Баран А.В.	68	Кабанов Д.М.	234
Башкиров С.А.	288	Казак А.В.	86, 91
Бойков В.А.	149	Карусейчик И.Л.	46
Буганов О.В.	249	Каспаров К.Н.	217
В		Касымов Ш. С.	114
Васильев Р.Ю.	137	Катаркевич В.М.	196
Веко О.В.	13, 24, 30	Кириллов А.А.	86, 91
Веренич П.И.	120	Козадаев К.В.	277
Вилейшикова Е.В.	169	Козленкова О.А.	314
Винокур Я.В.	265	Козловский А.Н.	143
Войнова Я.А.	13, 18, 24	Комаров С.О.	36
Вчерашняя А.В.	309	Кондратенко Т.С.	265, 271
Вязова Е.А.	217	Корза Е.В.	191
Г		Королев Н.В.	260
Гапоненко С.В.	254	Королевич М.В.	159
Головицкий А.П.	81	Крейдич А.В.	223
Гончарова И.А.	108	Кудряшов В.В.	68
Горбачёв А.А.	302	Кузнечик О.О.	103
Гревцева И.Г.	271	Кулакович О.С.	191, 254
Гурский А.Л.	223	Кутень С.А.	63
Д		Л	
Давыдова Н.А.	149, 164	Лавыш А.В.	153
Данильчик А.В.	302	Лебедок Е.В.	234, 243
Дашкевич В.И.	206	Лепарский В.Е.	131
Дудинова О.Н.	314	Липский И.В.	86, 91
Дудчик Н.В.	86	Лойко П.А.	169
Е		Луценко Е.В.	239
Ермалицкая К.Ф.	185	Лы Зунг Ван	58
Ефимова А.В.	41	Лысенко С.А.	229
Ж		Лэ Т.З.Х.	63
Жарникова Е.С.	174	Люшкевич В.А.	108

М		Смирнов М.С.	249, 254, 260, 265, 271
Малый А.Б.	282	Сушко Н.И.	282
Манько А.Ю.	73	Т	
Маркевич В.Ю.	201	Тарасенко Н.Н.	96
Мartiнович Г.Г.	309	Тимофеева Г.И.	206
Мartiнович И.В.	309	Тихомиров С.А.	249
Мацукович А.С.	191, 249, 254	Троцюк Л.Л.	191
Машедо Н.В.	223	У	
Мельникова Е.А.	210	Усачёнок М.С.	124
Метельская Н.С.	217	Ф	
Мигун А.Н.	91	Феранчук И.Д.	58
Микитчук Е.П.	277	Филатова И.И.	108
Михалычев А.Б.	46, 52	Х	
Моисейкина Е.А.	159	Хайдаров З.	114
Н		Хайдуков Н.М.	169
Невар Е.А.	96	Хило Н.А.	318
Нежвинская О.Е.	86	Хомич В.В.	229
Николаенко С.А.	239	Хрущинский А.А.	63
Никоненко С.В.	223	Ч	
Никончук И.С.	103	Чекан П.В.	120
Новиков А.Н.	180	Чернухо А.П.	91
Новицкий Д.В.	196	Черных А.В.	260
О		Чумаков А.Н.	103, 120
Овсьюк Е.М.	13, 18, 24, 30	Ш	
Овчинников О.В.	249, 260, 265, 271	Шабров Д.В.	243
П		Шабуня-Клячковская Е.В.	191, 249, 254
Павловский В.Н.	239	Шейпак Т.М.	302
Пархоц М.В.	174	Шершень Т.А.	210
Пелли А.В.	81	Штыков Я.К.	293
Пенязьков О.Г.	217	Э	
Перепелица А.С.	249, 254	Эфендиев Т.Ш.	196
Пучковский И.Н.	243	Ю	
Р		Юмашев К.В.	169
Реут В.С.	52	Я	
Ржеуцкий Н.В.	239	Яблонский Г.П.	239
Романов О.Г.	143, 210, 293	Янецкая С.А.	86
Ропот А.П.	137	Янковская В.А.	298
Русак А.А.	206	С	
Русак Ю.А.	30	Симончик Л.В.	86, 91, 124
Рыжевич А.А.	131, 318		

Сборник научных трудов
Международной школы-конференции молодых учёных и специалистов
«Современные проблемы физики»
Минск, 8-10 июня 2016

Под редакцией: В.В. Машко, Д.В. Новицкого, М.С. Усачёнка

Подписано в печать 16.05.2016 г.
Тип бумаги: офисная. Формат 60×90 1/8. Печать: ризография.
Объем: 19.4 уч.-изд. л., 37.5 усл. печ. л. Тираж: 80 экз.
Заказ № 15.

Институт физики НАН Беларуси
220072 Минск, пр. Независимости, 68
Отпечатано на ризографе ИФ НАН Беларуси
