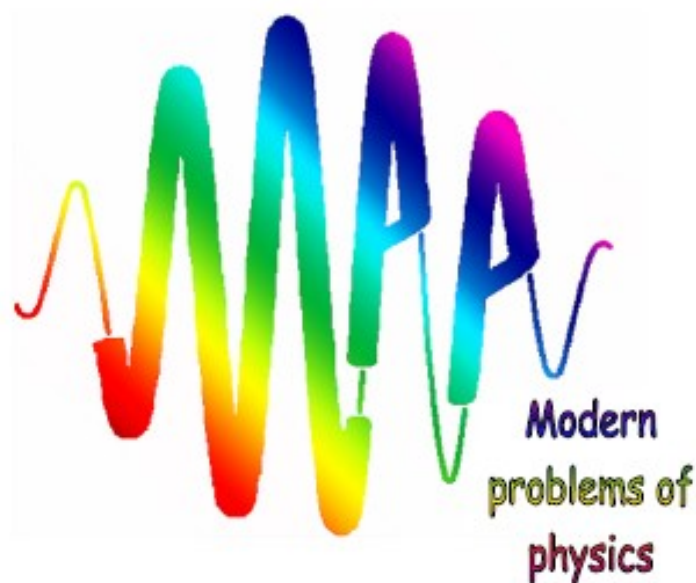


Национальная академия наук Беларуси
Государственное научное учреждение
«Институт физики имени Б.И. Степанова Национальной академии наук
Беларуси»



Международная школа-конференция молодых учёных и специалистов

«Современные проблемы физики»

Минск, 13-15 июня 2018

Сборник научных трудов

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

Минск, 2018

УДК 53; 615.849.19

«Современные проблемы физики», междунар. школа-конф. молодых учёных и специалистов (2018; Минск). Международная школа-конференция молодых учёных и специалистов «Современные проблемы физики», 13-15 июня 2018 г. [Текст] : [сб. науч. тр.] / под ред. В.В. Машко, Д.В. Новицкого, М.С. Усачёнка. – Минск : Институт физики НАН Беларуси, 2018. – 346 с. ; 21 см. – В надзаг. : Национальная академия наук Беларуси, Государственное научное учреждение «Институт физики имени Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси». – 85 экз.

Сборник трудов составлен по материалам докладов, представленных на Международной школе-конференции молодых учёных и специалистов «Современные проблемы физики» 13-15 июня 2018 г. в Институте физики НАН Беларуси. Тематика конференции охватывает следующие разделы физической науки: теоретическая физика и физика фундаментальных взаимодействий; оптика, лазерная физика и оптические технологии; физика конденсированного состояния, наноструктур и материалов; физика плазмы и тепломассопереноса; физика в биологии и медицине.

© Институт физики НАН Беларуси, 2018

Международная школа-конференция молодых учёных и специалистов

«Современные проблемы физики»

Минск, 13-15 июня 2018

Программный комитет

Председатель: Н.С. Казак
Зам. председателя: В.В. Машко

А.П. Блохин, С.Н. Курилкина, Ю.А. Курочкин, Г.Е. Малашкевич,
Д.В. Новицкий, В.Ю. Плавский, В.А. Поводайло, Н.В. Тарасенко,
Р.В. Чулков, Г.П. Яблонский

Организационный комитет

Председатель: В.В. Машко
Ученый секретарь: Д.В. Новицкий

К.А. Акиншев, А.В. Казак, В.В. Ковгар, В.А. Люшкевич, А.С. Мацукович,
А.Н. Новиков, А.В. Норко, А.А. Романенко, Н.Н. Тарасенко,
М.С. Усачёнок, Д.В. Шабров

ОГЛАВЛЕНИЕ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И ФИЗИКА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Туннелирование безмассовой дираковской частицы через эффективный барьер в поле Шварцшильда А.В. Баран, В.В. Кудряшов	15
Radiative decays of vector mesons in point form of Poincare-invariant quantum mechanics V.V.Andreev, V. Yu. Naurysh	20
Непертурбативные эффекты поляризации вакуума в одномерных и двумерных сверхкритических системах Дирака-Кулона А. С. Давыдов	25
Информационный подход к оптимизации ширины корреляции источника в схеме квантового имаджинга И.Л. Карусейчик, А.Б. Михалычев, А.А. Сакович, Д.С. Могилевцев	31
Исследование движения пульсара в двойной системе, движущейся в поле черной дыры Керра, по его электромагнитному излучению С.О. Комаров, А.К. Горбацевич, А.Н. Тарасенко	36
Двухфотонное рождение W-бозонных пар на ускорителях в лидирующем и в нелидирующем порядках теории возмущений А.Ю. Манько	40
Исследование влияния импульсного модулирования ультразвукового поля на интенсивность звуколюминесценции и активность кавитации А.В. Ковальчук, А.М. Скопцов, В.С. Минчук, А.В. Красовский	46
Вычисление критических расстояний в сверхтяжёлых ядерных квазимолекулах за рамками монопольного приближения А.А. Роечко, К.А. Свешников	50

Применение информации Фишера к задаче о квазилокальной итеративной реконструкции изображения неизвестного объекта	55
А.А. Сакович, А.Б. Михалычев, И.Л. Карусейчик, Д.С. Могилевцев	

ОПТИКА, ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА И ОПТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Влияние добавок Се, Mg, Al и В на структурные и спектрально-люминесцентные свойства золотосодержащих кварцевых золь-гель стекол	63
К.А. Акиншев, В.А. Янковская	

Механическое действие света на неоднородные анизотропные частицы	66
Р.Х. Альварес Родригес, А.В. Новицкий	

Определение положения оси неидеального бесселева светового пучка высшего порядка	71
И.В. Балыкин, Т.А. Железнякова, А.А. Рыжевич	

Спектрально-кинетические характеристики нестационарного поглощения гранатов, активированных ионами церия и магния	76
Е.А. Барбарчик	

Оптимизация температурных режимов блоков диодной накачки Nd:YAG активного элемента	81
Е.О. Батура, В.Н. Дудиков, А.М. Кот, П.В. Шпак	

Радиационные эффекты в тонких пленках $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, имплантированных ионами водорода	86
О.М. Бородавченко, В.Д. Живулько, А.В. Мудрый, М.В. Якушев, М.А. Сулимов	

Генерация бесселево-подобных пучков с широким диапазоном распространения с помощью системы сферических линз	92
А.М. Варанецкий, А.В. Агашков	

Спектроскопические свойства кристалла $\text{Dy}^{3+}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ Е.В. Вилейшикова, П.А. Лойко, А.А. Волокитина, К.В. Юмашев, X. Mateos, M. Aguilo, F. Diaz	97
Флуоресценция и фосфоресценция из электронно-возбужденных состояний S_2 и T_1 ксантиона при комнатной температуре А.В. Грахольская, С.Л. Бондарев	102
Влияние предварительной обработки на ИК-люминесценцию наноструктурированных галлиевосиликогерманатных стекол Е.С. Игнатьева, Н.В. Голубев, Е.О. Козлова, В.М. Машинский, М.Ю. Пресняков, В.Н. Сигаев	107
Молекулярное моделирование, структура и ИК спектр тетрацена М.М. Киндер, Л.М. Бабков, Т.В. Безродная, Т.А. Гаврилко	110
Экспериментальные исследования пространственной мультистабильности в лазере с вертикальным резонатором С.А. Коваленко, В.Н. Чижевский	114
Люминесцентные и нелинейно-оптические свойства коллоидных квантовых точек Ag_2S , пассивированных тиогликолиевой кислотой Т.С. Кондратенко, А.И. Звягин, М.С. Смирнов, И.Г. Гревцева, А.С. Перепелица, Р.А. Ганеев, О.В. Овчинников	120
Спектральные свойства коллоидных квантовых точек Ag_2S в различных условиях пассивации интерфейса Т.С. Кондратенко, И.Г. Гревцева, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Е.В. Шабуня-Клячковская, А.С. Мацукович	126
Пространственные характеристики $\text{Nd}:\text{YAG}$ лазера с асферической линзой в блоке поперечной диодной накачки А.В. Григорьев, Е.О. Батура, В.Н. Дудиков, А.М. Кот, П.В. Шпак	132

Установка для испытания источников ультрафиолетового излучения	136
А.В. Крейдич, А.В. Данильчик, В.А. Длугунович, В.А. Ждановский, Е.В. Луценко, С.В. Никоненко, Н.В. Ржеуцкий	
Динамика генерации ВКР-лазера с накачкой спектрально-многомодовым излучением	141
В.Ю. Маркевич, О.П. Корожан, Р.В. Чулков	
Анализ механизмов ап-конверсии на ионах эрбия в кристалле калий-гадолиниевого вольфрамата при возбуждении излучением диодных лазеров	146
Д.Д. Матюшевский, И.А. Ходасевич, А.С. Грабчиков	
Измерение поляризационной модовой дисперсии в оптическом волокне методами матриц Джонса и Мюллера	151
А.В. Механиков	
Влияния водородной связи на структуру и ИК спектр трифенилфосфита	156
Л.М. Бабков, Н.А. Давыдова, И.В. Перетокина (Ивлиева), Д.С. Титоренко	
Оценка структурного совершенства пленок Cu(In,Ga)Se_2 для солнечных элементов по параметрам стимулированного излучения	160
И.Е. Свитенков	
Применение лазерно-плазменных методов для синтеза наночастиц бинарных соединений и сплавов	164
Н.Н. Тарасенко	
Улучшение качества белого света источников излучения на основе светодиодов и смеси люминофоров	169
Б.Д. Урманов, В.А. Шуленкова, М.С. Леоненя	

Комплексные наземные и спутниковые измерения для исследования атмосферного аэрозоля в странах Евразийского экономического союза **173**

А. Чайковский, А. Бриль, А. Федоренко, В. Пещеренков

Моделирование структуры и спектра бегеновой кислоты
Л.М. Бабков, Т.В. Безродная, Т.А. Гаврилко, С.Н. Фирсуни **178**

Лазерный синтез кремниевых и металлооксидных наноструктур для фотовольтаических применений **183**
Е.А. Шустова, А.В. Буцень

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ, НАНОСТРУКТУР И МАТЕРИАЛОВ

Переходные тепловые процессы в термоэлектрическом элементе
Ю.И. Бохан, А.А. Варнава **191**

Обратимая фотодеградация ИК люминесценции коллоидных квантовых точек Ag_2S **196**
И.Г. Гревцева, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Т.С. Кондратенко, С.В. Асланов

Исследование влияния концентрации электронов на оптические свойства тонких пленок InN **202**
В.Д. Живулько, О.М. Бородавченко, А.В. Мудрый, М.В. Якушев

Исследование влияния концентрации электронов на смещение края фундаментального поглощения тонких пленок InN **207**
В.Д. Живулько, О.М. Бородавченко, А.В. Мудрый, М.В. Якушев

Гибридные ассоциаты квантовых точек CdS , 1,3-дикетоната европия и молекул метиленового голубого **212**
А.И. Звягин, А.С. Перепелица, Т.С. Кондратенко, Я.А. Винокур, М.С. Смирнов, О.В. Овчинников

Спектрально-люминесцентные свойства Eu- и Eu–Au-содержащих кварцевых и фосфатных стекол	218
В.В. Ковгар, К.А. Акиншев, А.А. Степко, Г.Ю. Шахгильдян	
Влияние отжига на проводящие свойства монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	223
Л.А. Котвицкая, С.Н. Камчатная, Г.Я. Хаджай, Р.В. Вовк	
Влияние магнитного поля на передислокацию электрона в системе донор-электрически индуцированная квантовая точка	229
Е.А. Левчук	
Модель электромагнитного взаимодействия в двойной ДНК-подобной спирали	234
И.С. Михалко, И.В. Семченко	
Синтез и свойства тонких слоев $\text{MnFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ge}$	239
Г.С. Римский	
Плазмонное усиление флуоресценции меченых антител к простат-специфическому антигену	244
А.А. Романенко, А.О. Муравицкая	
Формирование наноструктурированных пленок металлоорганических галоидных перовскитов blade-coating методом	249
Д. Рудницкая, А. Шахнович, Б. Шулицкий, И. Кашко, В. Филиппов	
Проектирование и изготовление металл-полимерных метаматериалов с использованием вакуумно-плазменных технологий	253
Д.В. Слепенков	
Зависимость степени диссоциации поверхностно-привитой полиакриловой кислоты от плотности прививки	255
Т.М. Шейпак, А.А. Горбачев, О.Н. Третинников	

Использование углеродных губчатых структур в электромагнитных приложениях	261
Д.И. Юко, М.В. Шуба	

ФИЗИКА ПЛАЗМЫ И ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА

Спектры пропускания электромагнитного кристалла в волноводе с управляющими плазменными неоднородностями в Н-плоскости	269
В.С. Бабицкий, Л.В. Симончик, М.С. Усачёнок	

Влияние потока плазмообразующего газа на процесс инаktivации микроорганизмов	274
Е.Н. Вабищевич, А.В. Казак, О.М. Степанова, М.Э Пинчук, А.М. Астафьев, Л.В. Симончик, О.А. Емельянова	

Влияние диэлектрических характеристик обрабатываемого семенного материала на параметры плазмы и структуру высокочастотного емкостного разряда	279
В.А. Люшкевич, В.В. Ажаронок, Н.И. Чубрик, С.В. Гончарик	

Теоретическое и экспериментальное исследование радиационной неустойчивости электронного пучка в системе двух связанных резонаторов	284
И.В. Мороз, С.В. Анищенко, В.Г. Барышевский, А.А. Ровба	

Определение плотности электронов в плазменном филаменте ВЧ разряда	289
Н.В. Татарников, М.С. Усачёнок	

ФИЗИКА В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

Формирование спеклов при распространении излучения полупроводниковых лазеров в биотканях	297
И.В. Балыкин, В.С. Нагат, Т.А. Железнякова, А.А. Рыжевич	

Фотостабильность симметричных индотрикарбоцианиновых красителей в растворах	302
Н.В. Белько, М.П. Самцов, А.Д. Пузанова	
Моделирование процедуры облучения пациента на компьютерном томографе	307
К.А. Веренич, В.Ф. Миненко, К.О. Макаревич	
Редокс-регуляция апоптоза опухолевых клеток: модель и эксперимент	312
А.В. Вчерашняя, И.В. Мартинович, Г.Г. Мартинович	
The changes in neutrophil functional properties during short-term and long-term exposure to low strength electric field in vitro	317
Е.А. Kavalenka, А.М. Yushkevich, А.І. Kavalenka	
Влияние характеристик рентгеновской трубки на величину поглощенной дозы в легких пациентов при рентгенодиагностике органов грудной клетки	323
К.О. Макаревич, В.Ф. Миненко, С.А. Кутень	
Метод оценки активности кавитации в гелевых имитатах биологических структур и биологических тканях	329
А.В. Ковальчук, А.М. Скопцов, В.С. Минчук, Ю.О. Шемрук	
Спектрально-люминесцентные исследования аминопроизводных ксантона в полярных растворителях: внутримолекулярный перенос заряда и тушение флуоресценции спиртами	334
В.А. Сverbут	
Фотосенсибилизированное образование синглетного кислорода комплексом трансферрина с катионным порфирином	339
М.В. Пархоц, К.Д. Тихонов, С.В. Лепешкевич, А.Г. Гюльханданян	
АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ	344

Теоретическая физика и физика фундаментальных взаимодействий

Туннелирование безмассовой дираковской частицы через эффективный барьер в поле Шварцшильда

А. В. Баран, В. В. Кудряшов

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

Туннелирование безмассовой дираковской частицы через потенциальный барьер в поле Шварцшильда описано в рамках модифицированного ВКБ-приближения. Представлены радиальные волновые функции и коэффициенты прохождения.

Ключевые слова: безмассовая дираковская частица, поле Шварцшильда, туннелирование, модифицированное ВКБ-приближение.

Введение

Физические эффекты в гравитационных полях черных дыр давно стали предметом интенсивных исследований [1,2]. Было установлено, что квантовомеханическое рассмотрение паведения частиц с различными спинами в окрестности черных дыр приводит к уравнениям с эффективными потенциалами барьерного типа. С этим обстоятельством связана постановка задачи об описании процесса туннелирования. В частности в [3] исследован случай туннелирования безмассовой дираковской частицы через барьер в поле Шварцшильда.

После отделения угловой зависимости в [3] получена система радиальных уравнений первого порядка

$$\left(\frac{d}{dr_*} + \frac{\nu}{r} \sqrt{\frac{r-1}{r}} \right) f + \varepsilon g = 0, \quad \left(\frac{d}{dr_*} - \frac{\nu}{r} \sqrt{\frac{r-1}{r}} \right) g - \varepsilon f = 0, \quad (1)$$

где введена переменная

$$r_* = r + \ln(r-1). \quad (2)$$

Для функции $g(r)$ выполняется уравнение второго порядка

$$\frac{d^2 g}{dr_*^2} = (U(r) - \varepsilon^2) g. \quad (3)$$

Здесь

$$U(r) = \nu^2 \left(\frac{r-1}{r^3} \right) + \frac{\nu}{2} \left(\frac{r-1}{r} \right)^{1/2} \frac{(3-2r)}{r^3}. \quad (4)$$

Заметим, что $1 \leq r < \infty$ и $\nu = 1, 2, \dots$. На рис. 1 представлена функция $U(r)$ для $\nu = 1$ и $\nu = 2$.

В работе [3] проведен детальный анализ уравнения (3), однако аналитическое решение не было найдено.

В настоящей работе решение уравнения (3) будет построено в рамках предложенного в [4] модифицированного ВКБ-приближения, эффективность которого была продемонстрирована в [5] при описании связанных состояний для корнельского потенциала.

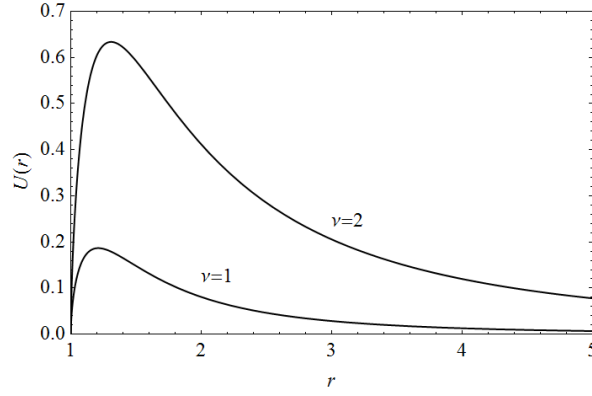


Рис. 1. Поведение $U(r)$ при разных значениях ν .

1. Модифицированное ВКБ-приближение для описания туннелирования

Уравнение (3) имеет стандартную шредингеровскую структуру по переменной r_* , при использовании которой реализуется модифицированное ВКБ-приближение в данной работе. Несмотря на то, что функция $U(r)$ не может быть явно выражена через переменную r_* , окончательный результат легко представляется через переменную r .

Общее решение уравнения (3) аппроксимируется следующим образом

$$g(r) = \begin{cases} A_1^+ g_1^+(r) + A_1^- g_1^-(r), & r_+ < r, \\ A_2^+ g_2^+(r) + A_2^- g_2^-(r), & r_- < r < r_+, \\ A_3^+ g_3^+(r) + A_3^- g_3^-(r), & 1 < r < r_-, \end{cases} \quad (5)$$

где

$$g_1^\pm(r) = \frac{1}{\sqrt{bG(a)}} \exp \left\{ \mp i \int_{r_+}^r bG(a) \left(\frac{r'}{r'-1} \right) dr' \right\}, \quad (6)$$

$$g_2^\pm(r) = \frac{1}{\sqrt{b\tilde{G}(a)}} \exp \left\{ \pm \int_{r_-}^r b\tilde{G}(a) \left(\frac{r'}{r'-1} \right) dr' \right\}, \quad (7)$$

$$g_3^\pm(r) = \frac{1}{\sqrt{bG(a)}} \exp \left\{ \pm i \int_r^{r_-} bG(a) \left(\frac{r'}{r'-1} \right) dr' \right\}. \quad (8)$$

Здесь использованы обозначения

$$a(r) = (U(r) - \varepsilon^2) \left| \left(\frac{r}{r-1} \right) \frac{dU}{dr} \right|^{-2/3}, \quad b(r) = \left| \left(\frac{r}{r-1} \right) \frac{dU}{dr} \right|^{1/3}, \quad (9)$$

а функции

$$G(a) = \frac{1}{\pi (Ai^2(a) + Bi^2(a))}, \quad \tilde{G}(a) = \frac{1}{2\pi Ai(a)Bi(a)}. \quad (10)$$

выражены через функции Эйри [6]. Точки сшивания r_{\pm} частных решений выбираются из условия $G(a) = \tilde{G}(a)$, что приводит к численно решаемому уравнению $a(r) = -0,366046$.

Различаются два варианта. Первый – падение частицы на барьер снаружи, второй – падение частицы на барьер изнутри.

Рассмотрим сначала первый вариант. В этом случае $g_1^+(r)$ соответствует падающей волне, $g_1^-(r)$ – отраженной, а $g_3^+(r)$ – проходящей. При этом следует положить $A_3^- = 0$ и можно выбрать $A_1^+ = 1$. Из условия непрерывности функции $g(r)$ и ее первой производной в точках сшивания r_{\pm} находим коэффициенты

$$A_3^+ = \frac{2}{e^s + e^{-s}}, \quad A_2^+ = \frac{1-i}{e^s + e^{-s}}, \quad A_2^- = \frac{1+i}{e^s + e^{-s}}, \quad A_1^- = -i \frac{e^s - e^{-s}}{e^s + e^{-s}}, \quad (11)$$

где

$$S = \int_{r_-}^{r_+} b \tilde{G}(a) \left(\frac{r}{r-1} \right) dr. \quad (12)$$

Коэффициенты прохождения $T = |A_3^+|^2$ и отражения $R = |A_1^-|^2$ имеют вид

$$T = \frac{4}{(e^s + e^{-s})^2}, \quad R = \left(\frac{e^s - e^{-s}}{e^s + e^{-s}} \right)^2. \quad (13)$$

Видно, что $R + T = 1$.

Рассмотрим теперь второй вариант. В этом случае $g_3^-(r)$ соответствует падающей волне, $g_3^+(r)$ – отраженной, а $g_1^-(r)$ – проходящей. Сейчас следует положить $A_1^+ = 0$ и можно выбрать $A_3^- = 1$. Из условия непрерывности волновой функции $g(r)$ и ее первой производной в точках r_{\pm} получаем коэффициенты

$$A_1^- = \frac{2}{e^s + e^{-s}}, \quad A_2^+ = \frac{1+i}{1+e^{2s}}, \quad A_2^- = \frac{1-i}{1+e^{-2s}}, \quad A_3^+ = -i \frac{e^s - e^{-s}}{e^s + e^{-s}}. \quad (14)$$

Коэффициенты прохождения $T = |A_1^-|^2$ и отражения $R = |A_3^+|^2$ имеют тот же вид (13), что и в первом варианте.

2. Численные результаты

Действительные (сплошные линии) и мнимые (штриховые линии) компоненты радиальной волновой функции $g(r)$ представлены на рис. 2 для $\nu = 1$, $\varepsilon = 0,3$ и на рис. 3 для $\nu = 2$, $\varepsilon = 0,6$ в случае первого варианта падения частицы, а также на рис. 4 для $\nu = 1$, $\varepsilon = 0,3$ и на рис. 5 для $\nu = 2$, $\varepsilon = 0,6$ в случае второго варианта. Заметим, что по горизонтальной оси использован логарифмический масштаб.

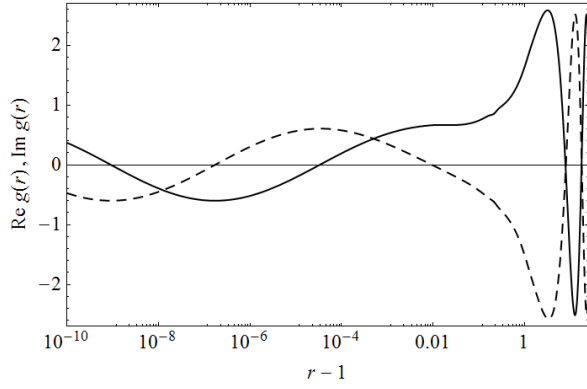


Рис. 2. Волновая функция при $\nu = 1$ для $\varepsilon = 0,3$ (вариант 1)

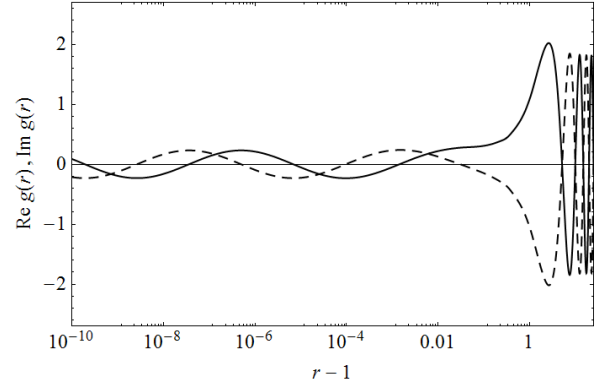


Рис. 3. Волновая функция при $\nu = 2$ для $\varepsilon = 0,6$ (вариант 1)

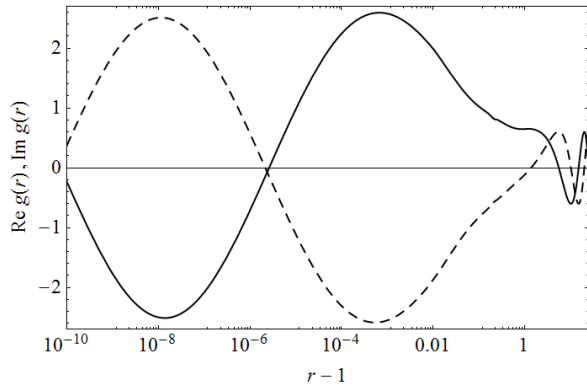


Рис. 4. Волновая функция при $\nu = 1$ для $\varepsilon = 0,3$ (вариант 2)

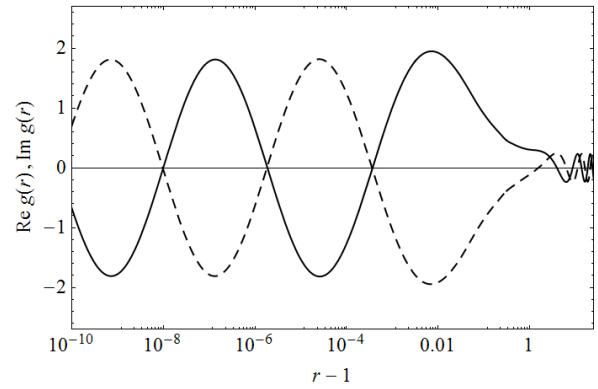


Рис. 5. Волновая функция при $\nu = 2$ для $\varepsilon = 0,6$ (вариант 2)

Зависимость коэффициента прохождения T от ε представлена на рис. 6. Максимальные значения $\varepsilon = \varepsilon_m$ соответствуют вершинам барьеров U_m так, что $\varepsilon_m^2 = U_m$. В случае $\nu = 1$ имеем $U_m = 0,186736$, $\varepsilon_m = 0,432129$, при этом T достигает значения $0,636130$. В случае $\nu = 2$ имеем $U_m = 0,633808$, $\varepsilon_m = 0,796121$, при этом T достигает значения $0,598428$. Теперь логарифмический масштаб использован по вертикальной оси.

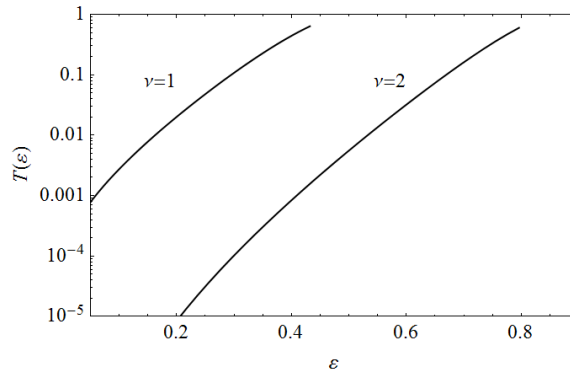


Рис. 6. Зависимость T от ε .

Заключения

Применение модифицированного ВКБ-приближения позволило получить достаточно простое аналитическое описание процесса туннелирования безмассовой дираковской частицы через эффективный потенциальный барьер в поле Шварцшильда. Графические иллюстрации демонстрируют характерные черты найденного аналитического решения. В дальнейшем следует рассмотреть также и случай туннелирования массивной дираковской частицы.

Литература

1. Chandrasekhar S. The mathematical theory of black holes. – Oxford: Oxford University Press, 1983. – 646 p.
2. Гальцов Д.В. Частицы и поля в окрестности черных дыр. – М.: Издательство МГУ, 1986. – 289 с.
3. Ovsiyuk E.M., Veko O.V., Rusak Yu.A., Chichurin A.V., Red'kov V.M. To analysis of the Dirac and Majorana particle solutions in Schwarzschild field // Nonlinear Phenomena in Complex Systems. – 2017. – Vol. 20, № 1. – P. 56–72.
4. Kudryashov V.V. Explicit summation of the reconstructed WKB series for the Riccati equation associated with the Schrödinger equation // Proceedings of the seventh annual seminar NPC'S'98. – Vol. 7. – Minsk: 2000. – P. 129–133.
5. Kudryashov V.V., Baran A.V. Modified semiclassical description of quarkonium bound states // Nonlinear Dynamics and Applications. – Vol. 16. – Minsk: 2009. – P. 76–82.
6. Абрамовиц М., Стиган И. Справочник по специальным функциям. – М.: Наука, 1979. – 832 с.

Tunneling of the massless Dirac particle through effective barrier in the Schwarzschild field

A.V. Baran, V.V. Kudryashov

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

Tunneling of the massless Dirac particle through potential barrier in the Schwarzschild field is described within the framework of the modified WKB approximation. The radial wave functions and transmission coefficients are presented.

Keywords: massless Dirac particle, Schwarzschild field, tunneling, modified WKB approximation

Radiative decays of vector mesons in point form of Poincare-invariant quantum mechanics

V.V.Andreev ^a, V. Yu. Haurysh ^b

^a *Francisk Skorina Gomel State University*

^b *Sukhoi State Technical University of Gomel*

In this work we present a scheme of obtaining parameters of the model based on point form of Poincare invariant quantum mechanics. Using the integral representation of pseudoscalar and vector meson decay constants the basic parameters for u, d and s - quark sector are defined. With these numbers it is possible to estimate quark magnetic moments from $V \rightarrow P\gamma$ decay.

Keywords: Poincare, point form, quark, integral representation, vector meson, radiative decay, decay constant, magnetic moment.

Introduction

Electroweak and semileptonic decays of pseudoscalar and vector mesons have always been convenient tools for approbation of various theoretical models and approaches for studying the structure of hadrons. The description of such processes in the framework of QCD, as a quantum theory, is impossible by properties of the SU(3) group operators; also, the behavior of the running QCD constant $\alpha_s(q^2)$ at low energies makes the perturbation theory inapplicable to calculations. These and other difficulties (see [1, 2]) motivated the development of alternative approaches for investigating bounded quark systems.

In this paper, based on the point form of Poincare-invariant quantum mechanics (PIQM), a procedure for obtaining model parameters from electroweak decays of pseudoscalar and vector mesons is proposed. A distinctive feature of this procedure authors note is obtaining constituent quark masses using the pseudoscalar density constant.

As a result, we demonstrate following procedure for calculation of the radiative decay constant and applying obtained model parameters for fixing quark magnetic moments in PIQM.

1. Leptonic decays of pseudoscalar and vector mesons in PIQM

Basic features of the model is described in [3], so we use only results: the vector of a meson with momentum \mathbf{Q} , mass M , spin J and it's projection μ is defined as the direct product of the state vectors of quarks with momentums $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$:

$$|\mathbf{Q}, J\mu, M\rangle = \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \sum_{\nu_1, \nu_2} \int d\mathbf{k} \sqrt{\frac{\omega_{m_q}(\mathbf{p}_1)\omega_{m_q}(\mathbf{p}_2)M_0}{\omega_{m_q}(\mathbf{k})\omega_{m_q}(\mathbf{k})\omega_{M_0}(\mathbf{P})}} \Phi_{LS}^J(\mathbf{k}, \beta) Y_{Lm}(\theta_k, \varphi_k) \times \\ \times \Omega \left\{ \begin{matrix} L & S & J \\ \nu_1 & \nu_2 & \mu \end{matrix} \right\} (\theta_k, \varphi_k) D_{\lambda_1, \nu_1}^{1/2}(\mathbf{n}_{W_1}) D_{\lambda_2, \nu_2}^{1/2}(\mathbf{n}_{W_2}) |\mathbf{p}_1, \lambda_1, \mathbf{p}_2, \lambda_2\rangle, \quad (1)$$

where $Y_{Lm}(\theta_k, \varphi_k)$ – the spherical functions determined by the angles of the vector \mathbf{k} and $D_{\lambda, \nu}^{1/2}(\mathbf{n}_W)$ – Wigner function. In (1) we use abbreviation

$$\Omega \left\{ \begin{matrix} L & S & J \\ \nu_1 & \nu_2 & \mu \end{matrix} \right\} (\theta_k, \varphi_k) = C \left\{ \begin{matrix} s_1 & s_2 & S \\ \nu_1 & \nu_2 & \lambda \end{matrix} \right\} C \left\{ \begin{matrix} L & S & J \\ m & \lambda & \mu \end{matrix} \right\} Y_{Lm}(\theta_k, \varphi_k) \quad (2)$$

and wave functions $\Phi_{LS}^J(\mathbf{k}, \beta)$ taking into account the number of colors of quarks N_c is normalized by the condition

$$\sum_{L,s} \int_0^\infty dk k^2 \left| \Phi'_{LS}(k, \beta) \right|^2 = N_c. \quad (3)$$

Constants of the leptonic decays of the pseudoscalar $P(Q\bar{q}) \rightarrow \ell + \nu_\ell$ and vector $\ell \rightarrow V(Q\bar{q}) + \nu_\ell$ mesons, after removing the elements of the Kabayashi-Maskawa matrix, are determined by the expressions:

$$\langle 0 | \hat{J}_P^\mu(0) | \mathbf{Q}, 0, M_P \rangle = i \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{\sqrt{2\omega_{M_P}(\mathbf{Q})}} P^\mu f_P, \quad (4)$$

$$\langle 0 | \hat{J}_V^\mu(0) | \mathbf{Q}, 1, \lambda_V, M_V \rangle = i \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{\varepsilon^\mu(\lambda_V)}{\sqrt{2\omega_{M_V}(\mathbf{Q})}} M_V f_V, \quad (5)$$

where the transition current $\hat{J}^\mu(0)$ and the state vector of mesons with masses are chosen in the Heisenberg representation.

The matrix element of the current in the quark basis in the case of leptonic decays of pseudoscalar and vector mesons is determined as

$$\langle 0 | \hat{J}_P^\mu(0) | \mathbf{p}_1, \lambda_1, \mathbf{p}_2, \lambda_2 \rangle = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{\bar{v}_{\lambda_2}(\mathbf{p}_2, m_Q) \gamma^\mu \gamma_5 u_{\lambda_1}(\mathbf{p}_1, m_q)}{\sqrt{2\omega_{m_Q}(\mathbf{p}_2)} \sqrt{2\omega_{m_q}(\mathbf{p}_1)}}, \quad (6)$$

$$\langle 0 | \hat{J}_V^\mu(0) | \mathbf{p}_1, \lambda_1, \mathbf{p}_2, \lambda_2 \rangle = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{\bar{v}_{\lambda_2}(\mathbf{p}_2, m_q) \gamma^\mu u_{\lambda_1}(\mathbf{p}_1, m_q)}{\sqrt{2\omega_{m_q}(\mathbf{p}_2)} \sqrt{2\omega_{m_q}(\mathbf{p}_1)}}. \quad (7)$$

Substituting the meson state vectors (1) into expressions (4) and (5), taking expressions (6), (7) and using relations

$$\Omega \left\{ \begin{matrix} 0 & 0 & 0 \\ \nu_1 & \nu_2 & \mu \end{matrix} \right\} (\theta_k, \varphi_k) = \delta_{\mu,0} \delta_{\nu_1, -\nu_2} \frac{\nu_1}{\sqrt{2\pi}}, \quad (8)$$

$$\Omega \left\{ \begin{matrix} 0 & 1 & 1 \\ \nu_1 & \nu_2 & \mu \end{matrix} \right\} (\theta_k, \varphi_k) = \delta_{\mu, \nu_1 + \nu_2} \frac{\sqrt{3 + 4\nu_1 \nu_2}}{4\sqrt{\pi}}, \quad (9)$$

leading us to integral representations of the leptonic decays constants of pseudoscalar and vector mesons f_P and f_V :

$$f_I(m_q, m_Q, \beta_{Qq}^I) = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{\pi} \int dk k^2 \Phi(k, \beta_{Qq}^I) \sqrt{\frac{W_{m_q}^+(\mathbf{k}) W_{m_Q}^+(\mathbf{k})}{M_0 \omega_{m_q}(\mathbf{k}) \omega_{m_Q}(\mathbf{k})}} \left(1 + a_1 \frac{k^2}{W_{m_q}^+(\mathbf{k}) W_{m_Q}^+(\mathbf{k})} \right),$$

$$I=P, V; \quad a_P = -1, \quad a_V = -1/3, \quad (10)$$

where

$$W_m^\pm(\mathbf{k}) = \omega_m(\mathbf{k}) \pm k, \quad \sqrt{\mathbf{k}^2} = k. \quad (11)$$

For further fixation of the model parameters, based on point form of PIQM, we use the constant of pseudoscalar density, which determined by relation

$$\langle 0 | \bar{Q} \gamma_5 q | \mathbf{Q}, 0, M_P \rangle = -\frac{i}{(2\pi)^{3/2}} \frac{g_P}{\sqrt{2\omega_{M_P}(\mathbf{Q})}}, \quad (12)$$

where axial current $\hat{J}_P^\alpha(x) = \bar{Q}(x)\gamma^\alpha\gamma_5 q(x)$ and pseudoscalar density $j^5(x) = i\bar{Q}(x)\gamma_5 q(x)$ are related by

$$\partial_\alpha \hat{J}_P^\alpha(x) = (\hat{m}_Q + \hat{m}_q) j^5(x), \quad (13)$$

with current masses of quarks $\hat{m}_{\bar{Q}}$ and \hat{m}_q . The equation (13) leads to the fact, that the constants f_P and g_P are related by

$$(\hat{m}_Q + \hat{m}_q) g_P = M_P^2 f_P \quad (14)$$

for u and d – quarks (sometimes and for s – quark).

Carrying out a similar procedure for substituting the meson state vector (1), after the calculations we obtain the integral representation decay constants g_P of pseudoscalar meson:

$$g_P(m_q, m_Q, \beta_{Qq}^P) = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{\pi} \int dk k^2 \Phi(k, \beta_{Qq}^P) \sqrt{\frac{M_0}{\omega_{m_q}(\mathbf{k}) \omega_{m_Q}(\mathbf{k})}} \times \\ \times \left(\sqrt{W_{m_q}^+(\mathbf{k}) W_{m_Q}^+(\mathbf{k})} + \sqrt{W_{m_q}^-(\mathbf{k}) W_{m_Q}^-(\mathbf{k})} \right). \quad (15)$$

2. Numerical calculation of the model parameters

The values of the constituent masses of light quarks (u , d and s) and the parameters of the wave function β_{Qq}^1 can be fixed by the experimental values of the decay constants and the values of the current quark masses [4]. Using wave function

$$\Phi^{os}(k, \beta) = N_{os} \exp\left[-\frac{k^2}{2\beta^2}\right], \quad N_{os} = \frac{2}{\pi^{1/4} \beta^{3/2}}; \quad (16)$$

and relations (10), (15), one can find the values of the model parameters:

$$m_u = 218.3 \pm 4.2 \text{ MeV}, \bar{m}_{ud} = 219.6 \pm 4.2 \text{ MeV}, \bar{m}_{us} = 226.2 \pm 59.7 \text{ MeV}, \beta_{ud}^P = 370.8 \pm 9.3 \text{ MeV}, \\ \beta_{us}^P = 373.2 \pm 20.9 \text{ MeV}, \beta_{ud}^V = (310.9 \pm 2.2) \text{ MeV}, \beta_{us}^V = (314.3 \pm 83.6) \text{ MeV} \quad (17)$$

(more details of these calculations see in [5]).

3. Radiative decays of vector mesons in point form of PIQM

Let us consider the application of the technique, presented in the work, to radiative decays $V \rightarrow P\gamma$, which are widely used to study the structure of hadrons.

Parameterization of the matrix element for the vector meson transition V with the polarization vector $\varepsilon_V(\lambda)$ into a pseudoscalar meson P by emitting a virtual γ^* is given by [6]:

$$\langle \mathbf{Q}', 0, M_P | \hat{J}^\alpha(0) | \mathbf{Q}, 1\lambda, M_V \rangle = i \frac{g_{VP\gamma^*}(q^2)}{(2\pi)^3} \frac{\varepsilon^{\alpha\nu\rho\sigma} \varepsilon_V(\lambda) Q_\rho Q'_\sigma}{\sqrt{4\omega_{M_V}(\mathbf{Q}) \omega_{M_P}(\mathbf{Q}')}} \quad (18)$$

Multiplying the expression (18) by $K^{*\alpha}(\lambda) = -i\varepsilon^{\alpha\nu\rho\sigma} \varepsilon_V^*(\lambda) V_\rho V'_\sigma$ and rewriting in terms of 4-velocities one can obtain:

$$g_{VP\gamma^*}(q^2) = (2\pi)^3 \sqrt{4V_0 V'_0} \langle \mathbf{Q}', 0, M_P | \frac{(K^*(\lambda) \hat{J}(0))}{\sqrt{M_P M_V} (K(\lambda) K^*(\lambda))} | \mathbf{Q}, 1\lambda, M_V \rangle. \quad (19)$$

Decay process $V \rightarrow P\gamma^*$ is due to the electromagnetic interaction of quarks Q and q with charges e_q, e_Q : in this approach, the current $\hat{J}^\alpha(0)$ will be written in the form

$$\hat{J}^\alpha(0) = \sum_{q=u,d,\dots} e_q \bar{\psi}_q \Gamma^\alpha \psi_q. \quad (20)$$

For this decay in the Breit system, we have [3]

$$\begin{aligned} J' = L' = s' = L = 0, \quad J = s = 1, \\ m_q = m'_q, \quad m_Q = m'_Q, \\ K(\lambda) = \frac{\sqrt{\varpi^2 - 1}}{\sqrt{2}} \{0, 0, -i\lambda, 1, 0\}, \quad \varpi = (V_Q V_{Q'}) \end{aligned} \quad (21)$$

and

$$\Gamma^\alpha = F_1(q^2) \gamma^\alpha + \frac{1}{2m_{q,Q}} F_2(q^2) \sigma^{\mu\nu} q_\nu. \quad (22)$$

Note, that in (22) form-factors are defined as

$$F_1(q^2 = 0) + F_2(q^2 = 0) = \mu_{q,Q}, \quad F_2(q^2 = 0) = \kappa_{q,Q}, \quad (23)$$

where $\mu_{q,Q}$ – quark magnetic moment and

$$\varpi = \varpi_{12} = \frac{M_0'^2(k') + M_0^2(k) + q^2}{2 M_0(k) M_0'(k')}. \quad (24)$$

For fixing quark magnetic moments, we use experimental data for ρ^+ , K^{*+} and K^{*0} -meson (this choice is because of fact, that the quark structure of these mesons doesn't depend on the mixing angles). Simple, but great calculations, lead us to following values:

Quark magnetic moment	PIQM, μ_N	[8], μ_N	[9], μ_N
μ_u	2.558 ± 0.08	2.066	2.08 ± 0.07
μ_d	-1.36 ± 0.015	-1.11	-1.31 ± 0.06
μ_s	-0.714 ± 0.011	-0.633	-0.77 ± 0.06

Table 1. Quark magnetic moments

Authors note, that in the case $m_q = m_Q = m$ one can get the integral representation of the radiative decay constant as follows:

$$g_{VP\gamma} = \int dk \, k^2 \Phi_V(k) \Phi_P(k) \left(e_q f_1(k, m) + \frac{\kappa_q}{2m_q} f_2(k, m) - e_Q f_1(k, m) - \frac{\kappa_Q}{2m_Q} f_2(k, m) \right), \quad (25)$$

where

$$f_1(k, m) = \frac{2m + \omega_m(k)}{3 \omega_m^2(k)}, \quad f_2(k, m) = \frac{2(k^2 - \omega_m(k) (m + 2 \omega_m(k)))}{3 \omega_m^2(k)}. \quad (26)$$

Conclusion and remarks

The paper presents a technique for calculating the form factors and the radiative decay constants taking into account quark structure in the framework of the point-form of the PIQM. In this approach, the integral expressions for the observables do not depend on the meson masses: similar property observed in methods developed in on the light-front dynamics and in the instant form of PIQM [9].

The authors note, that this model can be used for a self-consistent description of the leptonic decays of hadrons and radiative decays of vector mesons: it is became possible only taking into account the quarks magnetic moments, which in the developed model correlate with other works.

References

1. Ioffe B. Quantum chromodynamics: perturbative and nonperturbative aspects / B. Ioffe, V. Fandin. – Cambridge Univ. Press, 2010. – 597 p.
2. Walter G. Quantum chromodynamics / G. Walter, Stefan S. – 2nd ed. – Springer, 2004. – 572 p.
3. Andreev V.V. Method of calculation of electroweak characteristics of mesons in the Poincaré invariant quantum mechanics / V.V. Andreev, V. Yu. Haurysh // Problems of physics, mathematics and technics. – 2018. – № 1 (34). – P. 7-20.
4. Review of Particle Physics / C. Patrignani [et al.] // Chinese Physics C. – 2016. – Vol. 40, № 10. – P. 100001.
5. Andreev V.V. Constituent quark masses in Poincaré-invariant quantum mechanics / V.V. Andreev, V.Yu. Haurysh // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – Vol. 938. – P. 012030.
6. Andreev V.V. Radiative decays of light vector mesons in Poincare invariant quantum mechanics / V.V. Andreev, V.Yu. Haurysh // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – Vol. 678. – P. 012041.
7. Bijker R. Unquenched quark model for baryons: Magnetic moments, spins and orbital angular momenta/ R. Bijker, E. Santopinto // Phys. Rev. C. – 2009. – Vol. 80. – P. 065210.
8. Dothan Y. Quark magnetic moments/ Y. Dothan // Physica. – 1982. – Vol. 114A. – P.216-220.
9. Krutov A.F. The K-meson form factor and charge radius: linking low-energy data to future Jefferson Laboratory measurements / A.F. Krutov, S.V. Troitsky, V.E. Troitsky // European Physical Journal C. – 2017. – Vol.77. – P. 464.

Непертурбативные эффекты поляризации вакуума в одномерных и двумерных сверхкритических системах Дирака-Кулона

А. С. Давыдов

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия
E-mail: davydov.andrey@physics.msu.ru

В работе показывается, что для широкого диапазона параметров внешнего источника нелинейные эффекты в закритической области могут приводить к существенно отличному от пертурбативного квадратичного роста поведению вакуумной энергии вплоть до четко выраженного убывания в отрицательную область ($\sim -Z^2/R$ в 1+1 D и $\sim -Z^3/R$ в 2+1 D) со скачками, вызванными погружением дискретных уровней в нижний континуум. Подчеркивается, что методы, примененные для расчета вакуумной энергии в 2+1 D, с минимальным числом изменений могут быть перенесены на трехмерный случай, где поведение вакуумной энергии, как ожидается, должно быть $\sim -Z^4/R$, и, следовательно, вакуумная энергия будет конкурировать с классической электростатической энергией кулоновского источника.

Ключевые слова: непертурбативные квантовоэлектродинамические эффекты, одномерные и двумерные системы Дирака-Кулона, сверхкритические поля, поляризация вакуума.

Введение

В настоящее время большой интерес представляют непертурбативные квантовоэлектродинамические (КЭД) эффекты, вызванные опусканием дискретных уровней в нижний континуум в сверхкритических статических или адиабатически медленно меняющихся кулоновских полях, которые создаются локализованными протяженными источниками с зарядом $Z > Z_{cr,1}$ ($Z_{cr,1}$ – значение первого критического заряда). Такие эффекты являются предметом непрерывно растущего теоретического и экспериментального интереса ввиду того, что в 3+1 КЭД для $Z > Z_{cr,1} \approx 170$ предсказывается непертурбативная перестройка вакуума, сопровождающаяся целым рядом нетривиальных эффектов, в том числе рождением электрон-позитронных пар [1]. Похожие по существу эффекты должны наблюдаться также в 2+1 (двумерные графеновые гетероструктуры) и 1+1 (одномерный «атом водорода») измерениях.

Настоящий доклад посвящен исследованию таких существенно непертурбативных вакуумных эффектов в сверхкритических системах Дирака-Кулона (ДК) в 1+1 и 2+1 измерениях. При этом главное внимание уделяется энергетической характеристике поляризации вакуума (вакуумной энергии). Несмотря на то что в большинстве работ вакуумная плотность заряда рассматривается как основная характеристика поляризации вакуума, вакуумная энергия является не менее информативной и во многих отношениях дополнительной к вакуумной плотности заряда.

По аналогии с большим числом пространственных измерений в настоящей работе рассматриваются системы ДК с внешним потенциалом:

I) кулоновский потенциал с гладким обрезанием на масштабе $a > 0$ (в 1+1 D)

$$V(x) = -\frac{Z\alpha}{|x|+a}; \quad (1)$$

II) проекция трехмерного кулоновского потенциала сферической оболочки радиуса R (на плоскость в 2+1 D и на ось x в 1+1 D)

$$V(r) = -Z\alpha \left[\theta(R-r) \frac{1}{R} + \theta(r-R) \frac{1}{r} \right]. \quad (2)$$

Хотя при стандартном выборе электромагнитной константы $\alpha \approx 1/137$ и без специального подбора параметров обрезания кулоновского поля такая система может рассматриваться лишь как значительно упрощенная модель для 3+1 D, тем не менее ее исследование при $Z > Z_{cr,1}$ представляет существенный интерес, так как при этом воспроизводятся почти все свойства реальной 3+1 D задачи поляризации вакуума сверхтяжелым ядром (ядерной квазимолекулой). В связи с этим радиус внешнего источника выбирается таким, как в 3+1 D для случая сверхтяжелого ядра

$$R = R(Z) \approx 1.2(2.5Z)^{1/3} \text{ Фм.} \quad (3)$$

В работе сперва исследуется перенормированная вакуумная плотность заряда в сверхкритической области методом Вихманна-Кролла. Далее, основываясь на этих результатах, формулируется процедура перенормировки для вакуумной энергии. Везде используется релятивистская система единиц $\hbar = m_e = c = 1$. Далее будут представлены формулы для 2+1 D, соответствующие формулы для 1+1 D получаются аналогично.

1. Теоретическая часть

1.1. Вакуумная плотность заряда

Отправной точкой является вакуумное среднее плотности заряда, соответствующее С-нечетному оператору фермионного тока в 2+1 D:

$$\rho_{VP}(r) = -\frac{1}{2\pi} \frac{|e|}{2} \left(\sum_{m_{h,m_j} < m_F} \psi_{n,m_j}(r)^\dagger \psi_{n,m_j}(r) - \sum_{m_{h,m_j} \geq m_F} \psi_{n,m_j}(r)^\dagger \psi_{n,m_j}(r) \right), \quad (4)$$

где m_F – энергия Ферми ($m_F = -1$), а m_n и ψ_n – собственные значения и собственные функции соответствующей задачи ДК:

$$\begin{cases} \partial_r \psi_1(r) + \frac{1/2 - m_j}{r} \psi_1(r) = (\tau - V(r) + 1) \psi_2(r), \\ \partial_r \psi_2(r) + \frac{1/2 + m_j}{r} \psi_2(r) = -(\tau - V(r) - 1) \psi_1(r). \end{cases} \quad (5)$$

Согласно методу Вихманна-Кролла вакуумная плотность заряда (4) выражается через интеграл от следа функции Грина по мнимой оси на первом листе римановой поверхности по комплексной энергии. Получающееся при этом выражение для ρ_{VP} при интегрировании по всему пространству приводит к логарифмически расходящемуся полному вакуумному заряду как в 1+1 D [2], так и в 2+1 D [3] (в двумерном случае также расходится парциальный ряд по квантовому числу третьей проекции полного углового момента m_j). Следовательно, выражение для вакуумной плотности заряда нуждается в перенормировке. Действительно, диаграмма Фейнмана (рис. 1), соответствующая поляризации вакуума в первом порядке теории возмущений (ТВ), логарифмически расходится в 1+1 D и линейно в 2+1 D.

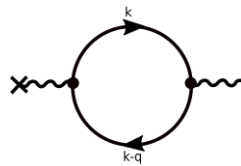


Рис. 1. Расходящаяся диаграмма поляризации вакуума.

Окончательно, перенормированное в первом порядке ТВ выражение для вакуумной плотности заряда примет вид

$$\rho_{VP}^{ren}(r) = 2 \sum_{m_j=\pm 1/2, \pm 3/2, \dots} \left(\rho_{VP, m_j}^{(1)}(r) + \rho_{VP, m_j}^{(3+)}(r) \right), \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} \rho_{VP, m_j}^{(1)}(r) = & \delta_{|m_j|, 1/2} \frac{Z\alpha |e|}{16\pi} \int_0^{+\infty} dq q J_0(qr) \left[\frac{2}{q} + \left(1 - \frac{4}{q^2} \right) \text{arctg} \left(\frac{q}{2} \right) \right] \times \\ & \times \left(2[1 + J_1(qR) - qRJ_0(qR)] + \pi qR [J_0(qR)\mathbf{H}_1(qR) - J_1(qR)\mathbf{H}_0(qR)] \right), \end{aligned} \quad (7)$$

где $J_\nu(z)$ – функция Бесселя, $\mathbf{H}_\nu(z)$ – функция Струве,

$$\begin{aligned} \rho_{VP, m_j}^{(3+)}(r) = & \frac{|e|}{2\pi} \left[\sum_{-1 \leq \tau_{n, m_j} < 0} \psi_{n, m_j}(r)^\dagger \psi_{n, m_j}(r) + \right. \\ & \left. + \frac{1}{\pi} \int_0^\infty dy \text{Re} \left(\text{Tr} G_{m_j}(r, r; iy) + \text{Tr} G_{-m_j}(r, r; iy) - 2 \text{Tr} G_{m_j}^{(1)}(r; iy) \right) \right]. \end{aligned} \quad (8)$$

В формуле (6) множитель 2 перед суммой учитывает кратность вырождения состояний с определенным значением m_j . В формуле (8) функция Грина удовлетворяет уравнению

$$\left(-i(\sigma_x \partial_x + \sigma_y \partial_y) + V(r) + \sigma_z - \tau \right) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (9)$$

Выражение для $G^{(1)}$ находится из первого борновского приближения:

$$G^{(1)} = Z \left[\frac{\partial G}{\partial Z} \right]_{Z=0} = G^{(0)} (-V) G^{(0)}, \quad (10)$$

где $G^{(0)}$ – функция Грина свободного радиального уравнения Дирака.

1.2. Вакуумная энергия

Исходным выражением для вакуумной энергии E_{VP} является

$$E_{VP} = \frac{1}{2} \left(\sum_{\tau_n < \tau_F} \tau_n - \sum_{\tau_n \geq \tau_F} \tau_n \right). \quad (11)$$

Поскольку вакуумная плотность заряда ρ_{VP} определяется так, что при $A_{ext}^0 = 0$ она тождественно равна нулю (4), E_{VP} естественно нормировать таким же образом, вычтя вакуумную энергию для свободного случая. Далее эта разность представляется в виде интеграла от фазы упругого рассеяния $\delta(k)$ (см. [2]). Кроме того, при наличии внешних кулоновских потенциалов типа (1) и (2) в сумме (11) имеется ещё и (бесконечный) набор связанных состояний. Для выделения исключительно эффектов взаимодействия необходимо поэтому вычесть из каждого дискретного уровня массу свободного покоящегося электрона. Таким образом, в физически мотивированном виде, согласованном с ρ_{VP} , перенормированное в первом порядке ТВ исходное выражение для вакуумной энергии приобретает вид

$$\begin{aligned} E_{VP}^{ren} = & 2 \sum_{m_j=\pm 1/2, \pm 3/2, \dots} \left(E_{VP, m_j} + \eta_{m_j} Z^2 \right), \\ E_{VP, m_j} = & \frac{1}{2\pi} \int_0^{+\infty} dk \frac{k}{\sqrt{k^2 + 1}} \left(\delta_{m_j}^{(+)}(k) + \delta_{m_j}^{(-)}(k) \right) + \frac{1}{2} \sum_{-1 \leq \tau_{n, m_j} < 1} (1 - \tau_{n, m_j}), \end{aligned} \quad (12)$$

где

$$\eta_{m_j} = \lim_{Z_0 \rightarrow 0} \frac{E_{\text{VP},m_j}^{(1)}(Z_0) - E_{\text{VP},m_j}(Z_0)}{Z_0^2}, \quad (12)$$

$$E_{\text{VP},m_j}^{(1)} = \delta_{|m_j|,1/2} \frac{(Z\alpha)^2}{32} \int_0^{+\infty} dq \left[\frac{2}{q} + \left(1 - \frac{4}{q^2} \right) \arctg\left(\frac{q}{2}\right) \right] \times \quad (13)$$

$$\times \left(2[1 + J_1(qR) - qRJ_0(qR)] + \pi qR [J_0(qR)\mathbf{H}_1(qR) - J_1(qR)\mathbf{H}_0(qR)] \right)^2.$$

В формуле (12) $\delta^{(+)}(k)$ и $\delta^{(-)}(k)$ – фазовые сдвиги упругого рассеяния для состояний верхнего и нижнего континуума соответственно.

2. Результаты численных расчетов

2.1. Вакуумная плотность заряда

На Рис. 2 представлены результаты численных расчетов вакуумной плотности заряда для случая 1+1 D [2] и 2+1 D [3]. Прямым численным интегрированием проверяется, что в докритической области интегральный вакуумный заряд равен нулю ($Z=10, 115$ на Рис. 2а, $Z=100$ на Рис. 2б), а в закритической области – числу упавших уровней (с учетом кратности вырождения в 2+1 D) $\times |e|$.

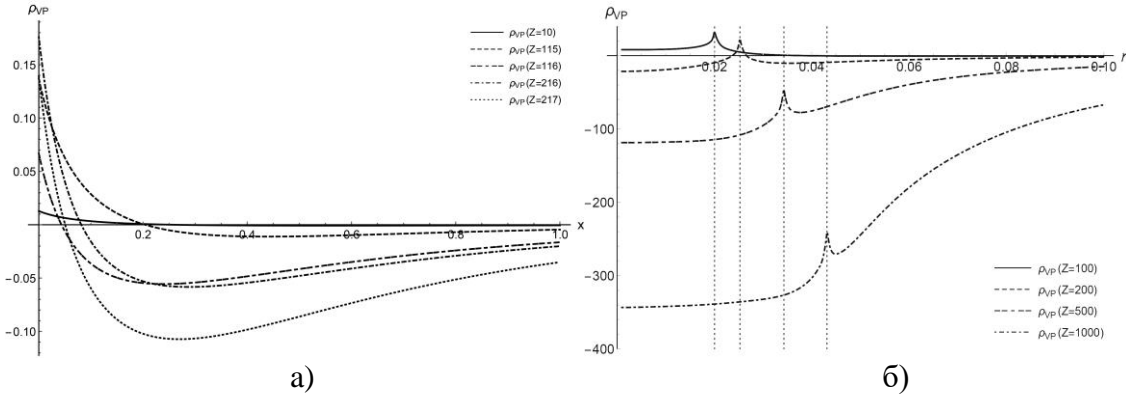


Рис. 2. Вакуумные плотности заряда а) в 1+1 D для $a=0.1$; б) в 2+1 D для $R(Z)$.

Логарифмическая особенность $\rho_{\text{VP}}^{\text{ren}}(r)$ в 2+1 D (Рис. 2б) при $r=R$ обуславливается расходимостью интеграла для $\rho_{\text{VP}}^{(1)}(r)$ (7) в этой точке.

2.2. Вакуумная энергия

На Рис. 3 представлены результаты численных расчетов вакуумной энергии для случая 1+1 D и 2+1 D. Скачки на графиках для вакуумной энергии соответствуют тем значениям Z , при которых уровень дискретного спектра погружается в нижний континуум. Поведение вакуумной энергии для фиксированного радиуса R_0 внешнего источника при больших Z оценивается как $E_{\text{VP}} \sim -Z^2 / R_0$ в 1+1 D [2] и $E_{\text{VP}} \sim -Z^3 / R_0$ в 2+1 D [4].

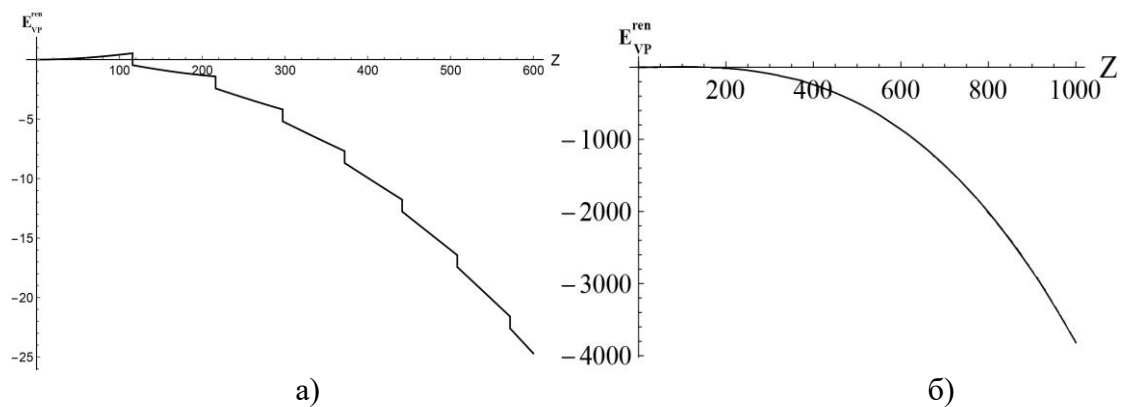


Рис. 3. Вакуумная энергия а) в 1+1 D для $a = 0.1$; б) в 2+1 D для $R(Z)$.

Заключение

В настоящей работе показано, что для широкого диапазона параметров внешнего источника, нелинейные эффекты в закритической области могут приводить к существенно отличному от пертурбативного квадратичного росту поведению вакуумной энергии вплоть до чётко выраженного убывания в отрицательную область. В рассматриваемом в работе диапазоне изменения параметров Z и R , вакуумная энергия ведет себя $E_{vp} \sim -Z^2 / R_0$ в 1+1 D [2] и $E_{vp} \sim -Z^3 / R_0$ [4] в 2+1 D, достигая больших отрицательных значений. Такое поведение вакуумной энергии в закритической области показывает правильность вывода о превращении нейтрального вакуума в заряженный, который оказывается основным состоянием электрон-позитронного поля в сверхкритических полях, и тем самым о спонтанном излучении вакуумных позитронов, которые должны возникать при рождении очередной вакуумной оболочки вследствие закона сохранения полного заряда [1]. В заключение подчеркнем, что методы, примененные для расчета вакуумной энергии в 2+1 D, с минимальным числом изменений могут быть перенесены на трёхмерный случай, где поведение вакуумной энергии, как ожидается, должна быть $E_{vp} \sim -Z^4 / R_0$ [4], и, следовательно, вакуумная энергия будет конкурировать с классической электростатической энергией кулоновского источника.

Благодарности

Данная работа была поддержана грантом Фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС».

Литература

1. Greiner W. Quantum electrodynamics of strong fields // *Hadrons and Heavy Ions*. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1985. – P. 95-226.
2. Davydov A., Sveshnikov K., Voronina Y. / Vacuum energy of one-dimensional supercritical Dirac–Coulomb system // *International Journal of Modern Physics A*. – 2017. – Vol. 32, №. 11. – P. 1750054.
3. Davydov A., Sveshnikov K., Voronina Y. / Nonperturbative vacuum polarization effects in two-dimensional supercritical Dirac–Coulomb system I. Vacuum charge density // *International Journal of Modern Physics A*. – 2018. – Vol. 32, №. 1. – P. 1850004.
4. Davydov A., Sveshnikov K., Voronina Y. / Nonperturbative vacuum polarization effects in two-dimensional supercritical Dirac–Coulomb system II. Vacuum energy // *International Journal of Modern Physics A*. – 2018. – Vol. 32, №. 1. – P. 1850005.

Non-perturbative vacuum polarization effects in one- and two-dimensional supercritical Dirac-Coulomb systems

A. S. Davydov

M. V. Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Russia

E-mail: davydov.andrey@physics.msu.ru

It is shown that, for a wide range of the external source parameters, in the supercritical region the renormalized vacuum energy could significantly deviate from the perturbative quadratic growth up to pronouncedly decreasing behavior ($\sim -Z^2/R$ in 1+1 D and $\sim -Z^3/R$ in 2+1 D) with jumps, which occur each time, when the next discrete level dives into the negative continuum. It is also noted that the methods, developed for the vacuum energy evaluation in 2+1 D, with minimal complements could be carried over to the three-dimensional case, where the vacuum energy is expected to be $\sim -Z^4/R$ and so could be competitive with the classical electrostatic energy of the Coulomb source.

Keywords: non-perturbative QED-effects, one- and two-dimensional Dirac-Coulomb systems, supercritical fields, vacuum polarization.

Информационный подход к оптимизации ширины корреляции источника в схеме квантового имаджинга

И. Л. Карусейчик^а, А. Б. Михалычев^а, А. А. Сакович^а, Д. С. Могилевцев^а,

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

E-mail: ilkarusei@gmail.com

В рамках данной работы был проведён анализ обусловленности задачи квантовой реконструкции изображений по корреляционной функции второго порядка. Для анализа обусловленности использовался информационный подход на основе матрицы Фишера. Данный подход позволил сформулировать критерий разрешения в схеме квантового имаджинга с произвольным объектом. На основе данного критерия была найдена оптимальная ширина корреляции псевдотеплового источника при которой задача реконструкции в ближней и дальней зонах является наиболее устойчивой.

Ключевые слова: квантовый имаджинг, матрица Фишера, коррелированное излучение, критерий Релея.

Введение

В классической микроскопии широко используемым критерием разрешения в оптической системе является критерий Релея [1]. Данный критерий описывает возможность непосредственного разрешения двух пиков и имеет существенную важность для спектроскопии, однако не описывает в полной мере количество информации об объекте, содержащейся в его изображении и, соответственно, возможность реконструировать объект при помощи алгоритмов пост-обработки изображения. Различные обобщённые критерии разрешения [2-3], развиваемые с 50-х годов прошлого века, решают эту проблему и демонстрируют возможность классического имаджинга с использованием пост-обработки изображения с разрешением за Релеевским пределом. Стоит отметить, что упомянутые критерии существенно используют линейность преобразования функции пропускания объекта в изображение, характерную для классического имаджинга.

Параллельно с развитием алгоритмов классического имаджинга развивается и направление квантового имаджинга, использующее некогерентное излучение и детектирование интенсивности 2-го и большего порядков. Экспериментально показано, что измерение интенсивности второго порядка способно приводить к смещению Релеевского предела в схемах имаджинга с квантово-коррелированным [4] и классически-коррелированным [5] излучением. В случае квантового имаджинга преобразование объекта в изображение не является линейным, что существенно затрудняет реконструкцию изображения, а также анализ разрешения в таких системах для произвольных изображений.

В рамках данной работы на основе определения информации Фишера вводится обобщённый критерий разрешения в схеме квантового имаджинга с произвольным объектом. Введённый критерий позволяет проанализировать задачу имаджинга с информационной точки зрения и оптимизировать схему имаджинга для достижения наибольшего разрешения в системе. В частности, в рамках данного исследования было проанализировано влияние ширины корреляции псевдотеплового источника на устойчивость задачи имаджинга по корреляционной функции второго порядка, измеренной в ближней и дальней зонах и найдены значения ширины корреляции, при которой задача реконструкции является наиболее устойчивой. В перспективе данный подход позволяет оптимизировать и другие параметры схемы имаджинга.

1. Задача квантового имаджинга

1.1 Схема имаджинга

В данной работе анализируется простая схема квантового имаджинга с одной линзой, изображённая на рис. 1. Для измерения корреляционной функции в ближней зоне матричный детектор одиночных фотонов помещается в плоскость изображения, т.е. расстояния от объекта до линзы S_0 и от линзы до плоскости детектирования S_i удовлетворяют формуле тонкой линзы (с фокусным расстоянием f).

Чтобы измерить корреляционные функции в дальней зоне, плоскость детектирования нужно поместить в фокальную плоскость линзы ($S_i = f$).

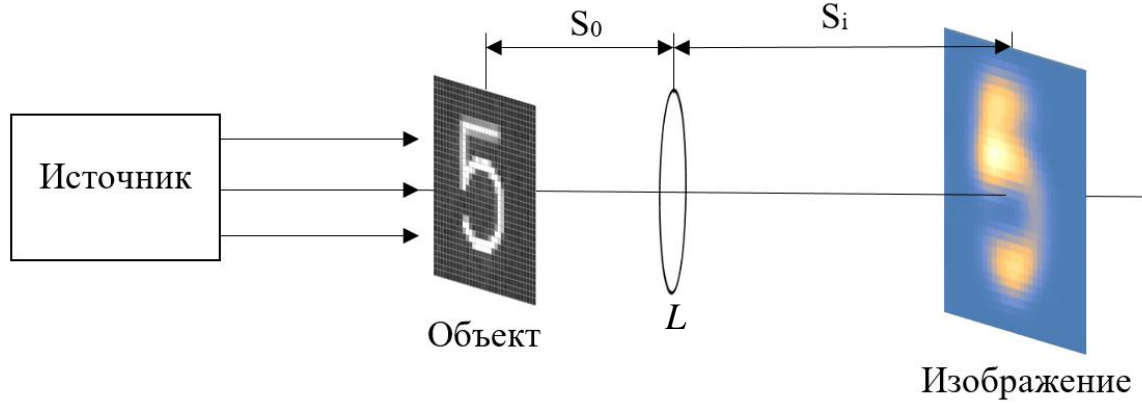


Рис. 1. Схема квантового имаджинга. S_0 — расстояния от объекта до линзы, S_i — расстояние от линзы до детектора, L — линза радиуса R с фокусным расстоянием f .

1.2 Корреляционные функции

Исследуемый объект в общем случае характеризуется некоторой аналитической апертурной функцией $A(\vec{\rho})$, которая в случае поглощающего объекта имеет значения в диапазоне от 0 до 1. Так как корреляционные функции в описанной схеме имаджинга измеряются дискретным набором детекторов, расположенных в точках \vec{r}_j плоскости детектирования, то возникает естественный способ приближённой параметризации объекта счётным числом параметров: область определения апертурной функции разбивается на счётное число участков (пикселей) $\vec{\rho} \in \text{pix } \mu$, значение апертурной функции на каждом из которых считается постоянным и равным x_μ .

Измеряемая в точках \vec{r}_j, \vec{r}_k корреляционная функция второго порядка таким образом может быть выражена через параметры объекта x_μ следующим образом:

$$G(\vec{r}_j, \vec{r}_k) \propto p_{jk} = \left| \sum_{\mu, \nu} x_\mu x_\nu^* D_{\mu\nu}^{jk} \right|^2, \quad (1)$$

где коэффициенты $D_{\mu\nu}^{jk}$ выражаются через функцию переноса $h(\vec{\rho}, \vec{r})$ как

$$D_{\mu\nu}^{jk} = \int_{\substack{\vec{\rho}_1 \in \text{pix } \mu \\ \vec{\rho}_2 \in \text{pix } \nu}} h(\vec{\rho}_1, \vec{r}_j) h^*(\vec{\rho}_2, \vec{r}_k) \exp\left(-\frac{|\vec{\rho}_1 - \vec{\rho}_2|^2}{w^2}\right) d^2 \vec{\rho}_1 d^2 \vec{\rho}_2, \quad (2)$$

где экспоненциальный множитель соответствует Гауссовой корреляции псевдотеплового источника с шириной корреляции w .

Функция переноса $h(\vec{\rho}, \vec{r})$ для измерения в ближнем поле имеет вид

$$h(\vec{\rho}, \vec{r}) = \text{somb}\left(\frac{kR}{s_o} \left| \vec{\rho} - \vec{r} \frac{S_0}{S_i} \right| \right) \exp\left(-ik \frac{|\vec{\rho}|^2}{S_0}\right), \quad \text{somb}(x) = 2J_1(x)/x, \quad (3)$$

где k — волновое число падающего излучения, J_1 — функция Бесселя.

При измерении в дальней зоне функцию переноса $h(\vec{\rho}, \vec{r})$ можно записать как

$$h(\vec{\rho}, \vec{r}) = \exp(ik \vec{\rho} \cdot \vec{r} / f). \quad (4)$$

Используя такой подход задачу имаджинга можно свести к задаче минимизации разницы измеренных детекторами частот парных отсчётов q_{jk} и теоретических частот p_{jk} (1) по параметрам объекта x_μ .

2. Анализ обусловленности задачи

2.1 Анализ Фурье-компонент

Анализ функции преобразования объекта в изображение показывает, что Фурье компоненты объекта с частотой большей чем q_{\max} слабо влияет на изображение, где

$$q_{\max} = nk\alpha, \quad (5)$$

где n — коэффициент равный 2 в случае δ -коррелированного излучения, и равный 1 для когерентного излучения (некоррелированного), α в случае ближнего поля — угловой размер линзы ($\alpha = R/S_0$), а в случае дальнего поля — угловой размер матричного детектора ($\alpha = L_D/2f$, где L_D — линейный размер матричного детектора).

Подход на основе анализа Фурье-компонент не позволяет подробно проанализировать случай частично-коррелированного излучения, а также ввести численный критерий обусловленности задачи, однако может быть полезен для задания масштаба деталей объекта и введения опорного размера пикселя объекта

$$d_0 = \pi/q_{\max} = \pi/(2k\alpha), \quad (6)$$

где коэффициент n для определённости зафиксирован равным 2 для всех ширин корреляции. Интересно отметить, что в коррелированном случае величина d_0 вдвое меньше расстояния $d_R = 2d_0$ между точками, разрешимыми по Релею.

2.2 Информационный подход на основе матрицы Фишера

Более детальный анализ обусловленности задачи реконструкции можно провести при помощи матрицы Фишера

$$F_{\mu\nu} = \sum_{ij} \frac{1}{p_{ij}} \frac{\partial p_{ij}}{\partial x_\mu} \frac{\partial p_{ij}}{\partial x_\nu}. \quad (7)$$

Диагональные элементы обратной матрицы Фишера, согласно неравенству Крамера-Рао [6] определяют дисперсию величины несмещённой оценки параметров x_μ :

$$\Delta^2(x_\mu) \geq \frac{1}{N} \left[F^{-1} \right]_{\mu\mu}, \quad (8)$$

где N — полное число событий совместного детектирования. Таким образом, найдя след обратной матрицы Фишера (сумма обратных собственных значений прямой

матрицы), можно получить оценку обусловленности задачи реконструкции: чем больше значение следа — тем хуже обусловленность задачи и тем выше требуется отношение сигнал-шум в экспериментальных данных.

Результаты анализа следа обратной матрицы Фишера для ближнего и дальнего поля при различных размерах пикселя объекта d и ширинах корреляции псевдотеплового излучения w представлены на рис. 2.

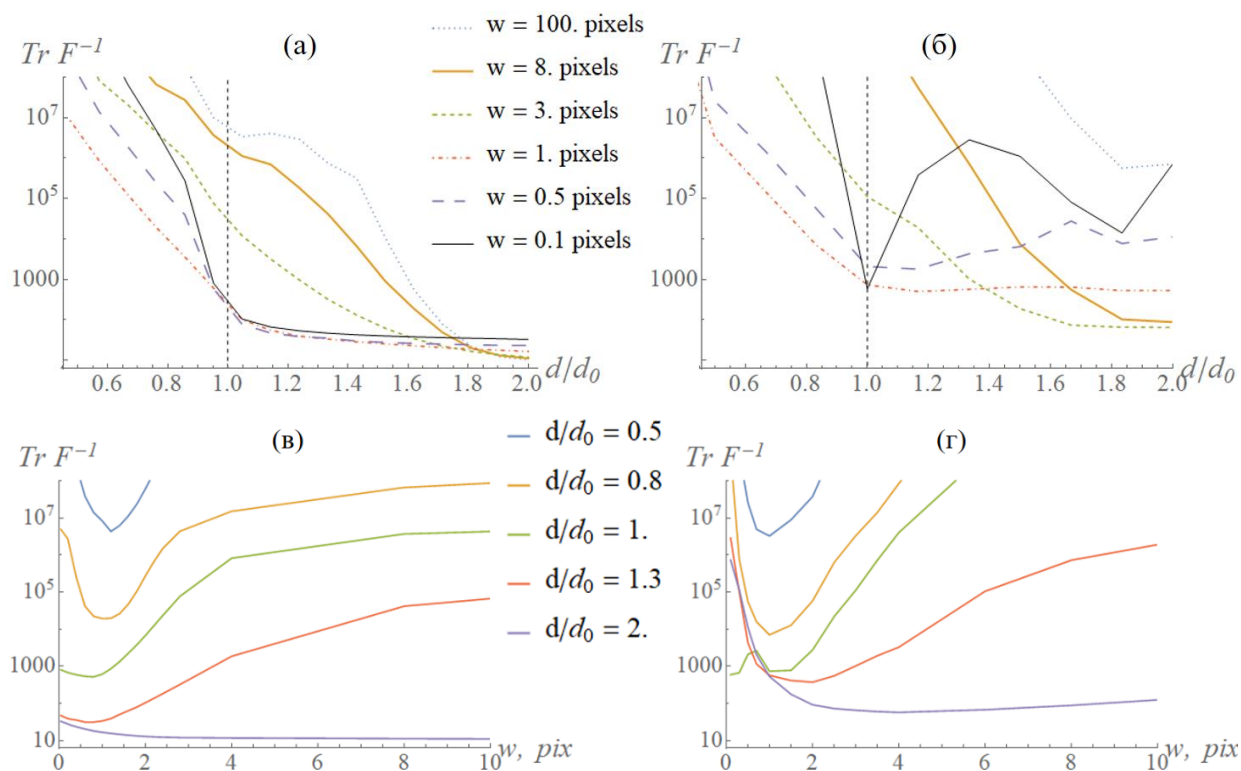


Рис. 2. След обратной матрицы Фишера. (а), (в) – ближнее поле (б), (г) – дальнее поле.

Из графика (а) видно, что в ближнем поле в случае узко-коррелированного излучения обусловленность задачи резко падает при попытке восстановления деталей объекта мельче чем d_0 , а в слабо-коррелированном случае обусловленность ухудшается уже начиная с $2d_0$, что хорошо согласуется с предсказаниями анализа Фурье компонент.

При этом в дальней зоне (рис. 2 (б)) сохраняется та же тенденция, за исключением случаев с шириной корреляции менее 1 пикселя, обусловленность которых ведёт себя хаотично и сильно зависит от параметров самого исследуемого объекта.

Графики (в) и (г) построены для набора фиксированных размеров пикселя при различных ширинах корреляции источника. Данные кривые позволяют сделать вывод, что задача имаджинга, как в ближнем, так и в дальнем поле, является наиболее устойчивой при ширине корреляции источника приблизительно равной размеру деталей исследуемого объекта (и, соответственно, выбираемому размеру пикселя объекта) и ухудшается, как при увеличении, так и при уменьшении ширины корреляции.

Все графики на рис.2 построены для фиксированного объекта, однако полученные выводы сохраняются для реконструкции произвольного объекта, имеющего детали размером порядка d .

Заключения

Разработанный метод анализа обусловленности задачи реконструкции может быть применён для оптимизации других параметров схемы имаджинга, а также к другим задачам, решаемым при помощи томографического подхода.

Благодарности

Авторы выражают благодарность за поддержку ГПНИ «Конвергенция 3.8», проекту SUPERTWIN Horizon-2020 id.686731 и проекту БРФФИ Ф18У-006.

Литература

1. Rayleigh B. J. W. S. The collected optics papers of Lord Rayleigh. – Optical Society of America, 1994.
2. Di Francia G. T. / Resolving power and information // JOSA. – 1955. – Vol. 45, №. 7. – P. 497-501.
3. Bertero M., Pike E. R. / Resolution in diffraction-limited imaging, a singular value analysis // Optica Acta: International Journal of Optics. – 1982. – Vol. 29, №. 6. – P. 727-746.
4. Pittman T. B., Shih Y.H., Strekalov D. V., Sergienko A.V. / Optical imaging by means of two-photon quantum entanglement // Physical Review A. – 1995. – Vol. 52, №. 5. – P. R3429.
5. Valencia A., Scarcelli G., D'Angelo M., Shih Y. / Two-photon imaging with thermal light // Physical Review Letters. – 2005. – Vol. 94, №. 6. – P. 063601.
6. Rao C. R. / Information and the accuracy attainable in the estimation of statistical parameters // Breakthroughs in statistics. – Springer, New York, NY, 1992. – P. 235-247.

Informational approach to the quantum imaging problem optimization over source correlation width

I. Karuseichyk^a, A. Mikhalychev^a, A. Sakovich^a, D. Mogilevtsev^a

^a *B. I. Stepanov Institute of Physics NAS of Belarus, Nezavisimosti ave. 68, Minsk 220072
Belarus*

E-mail: ilkarusei@gmail.com

In present paper we analyze conditioning of the problem of quantum imaging over 2nd order correlation function. For this purpose, informational approach based on Fisher matrix was used. Approach used allowed to formulate resolution criterion for quantum imaging of arbitrary object. Optimal correlation width of quasi-thermal light for far- and near-field case leading to the best problem conditioning was found on the basis of criterion used.

Keywords: quantum imaging, Fisher matrix, correlated light, Raleigh limit.

Исследование движения пульсара в двойной системе, движущейся в поле черной дыры Керра, по его электромагнитному излучению

С. О. Комаров, А. К. Горбачевич, А. Н. Тарасенко

Белорусский государственный университет, пр Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь.

E-mail: staskomarov@tut.by

В работе рассмотрена задача о движении двойной звезды во внешнем гравитационном поле черной дыры Керра в рамках общей теории относительности. Предложен метод для вычисления времени прихода импульсов пульсара, входящего в такую двойную звезду, в системе отсчета наблюдателя. Получены численные результаты при использовании некоторых модельных значений параметров движения двойной звезды.

Ключевые слова: Уравнения движения в общей теории относительности, сильное гравитационное поле, Центр Галактики, релятивистское красное смещение

Введение

Из многолетних наблюдений известно, что в центре нашей галактики находится сверхмассивная черная дыра массы $M \approx 10^6 M_\odot$, где M_\odot – масса Солнца (см., напр. [1]). В связи с этим, большой интерес представляет исследование движения различных компактных объектов в окрестности Центра Галактики, так как вследствие сильного гравитационного поля, создаваемого черной дырой, движение указанных объектов определяется различными релятивистскими эффектами. Для цели изучения их движения могут быть использованы наблюдательные данные излучения обычных звезд (входящих в так называемое S-скопление), или данные характеристик излучения рентгеновских пульсаров, также обнаруженных в этой области (см. [2]). Большой интерес также представляет исследование двойных систем, содержащих пульсар, так как в этом случае движение будет определяться большим числом гравитационных эффектов. Таким образом, результаты подобных исследований могут быть использованы для тестирования различных теорий гравитации (см., напр. [3, 4, 5]).

В представленной работе анализируется задача о вычислении красного смещения излучения, приходящего от пульсара в двойной системе, которая движется в гравитационном поле черной дыры Керра. Так как в силу известной теоремы (см., напр. [6]) все астрофизические черные дыры (электрический заряд которых равен 0) могут быть описаны с помощью этой метрики, то результаты нашей работы могут быть использованы при анализе времен прихода импульсов рентгеновских пульсаров, движущихся в окрестности Центра Галактики.

Для решения поставленной задачи мы получили уравнения движения двойной звезды во внешнем гравитационном поле, используя координаты Ферми. Также мы указали метод вычисления красного смещения такой звезды, как функции времени наблюдения. В работе представлены результаты численных вычислений для некоторой модельной двойной системы.

1. Уравнения движения двойной звезды во внешнем гравитационном поле.

Прежде чем рассматривать принимаемое излучение пульсара, необходимо рассмотреть его движение. Для этой цели нам понадобится ввести так называемые координаты Ферми.

1.1 Координаты Ферми

Далее везде будем использовать греческие и латинские индексы, которые могут принимать следующие значения:

$$i, j, \dots = 1, 2, 3, 4 ;$$

$$\alpha, \beta, \dots = 1, 2, 3 .$$

На 3-хмерной гиперповерхности, ортогональной к u^i , введем три взаимно ортогональных единичных вектора $h_{(\alpha)}^i$. Определим тетраду, состоящую из четырех векторов $h_{(m)}^i$, в соответствии с условием сопутствия:

$$h_{(4)}^i = \frac{u^i}{c} . \quad (1)$$

Тогда по построению имеем соотношения:

$$h_{(m)}^i h_{i(n)} = \eta_{(m)(n)} , \quad (2)$$

где $\eta_{(m)(n)}$ – компоненты метрического тензора Минковского.

Тогда система координат Ферми вводится посредством соотношений:

$$x^{\hat{\alpha}} = \sigma_p h_i^{(\alpha)} \ell^i \quad \text{и} \quad x^4 = c\tau . \quad (3)$$

Здесь σ_p – длина геодезической, соединяющей наблюдателя и рассматриваемую точку на введенной нами пространственноподобной гиперповерхности, ℓ^i – единичный пространственноподобный вектор, касательный к этой геодезической, c – скорость света в вакууме.

1.2 Уравнения движения

В координатах Ферми уравнения движения двойной звезды имеют следующий вид (см. [7]):

$$(m_1 + m_2) \frac{dv^{(\kappa)}}{d\tau} = (m_1 + m_2) (2\varepsilon^{(\kappa)}_{(\mu)(\nu)} V^{(\mu)} \omega^{(\nu)} - 2cR^{(\kappa)}_{(\nu)(\mu)(4)} X^{(\mu)} V^{(\nu)} + 2D^{(\kappa)}_{(\nu)} X^{(\nu)} - W^{(\kappa)}) - 2mcR^{(\kappa)}_{(\nu)(\mu)(4)} x^{(\mu)} v^{(\nu)} . \quad (4)$$

$$\frac{dv^{(\kappa)}}{d\tau} = \left(\frac{G(m_1 + m_2)}{r} \right)_{,(\kappa)} + 2\varepsilon^{(\kappa)}_{(\mu)(\nu)} v^{(\mu)} \omega^{(\nu)} - \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 + m_2)} 2cR^{(\kappa)}_{(\nu)(\mu)(4)} x^{(\mu)} v^{(\nu)} + 2D^{(\kappa)}_{(\nu)} x^{(\nu)} + \frac{2c}{3} (R_{(\nu)(\mu)(\kappa)(4)} - R_{(\nu)(\kappa)(\mu)(4)}) (X^{(\mu)} v^{(\nu)} + x^{(\mu)} V^{(\nu)}) . \quad (5)$$

Здесь $x^{(\nu)}$, $v^{(\nu)}$ – соответственно координаты и скорости относительного движения компонент двойной звезды, а $X^{(\nu)}$, $V^{(\nu)}$ – соответствующие величины для движения ее центра масс. $\omega^{(\alpha)}$, $W^{(\alpha)}$ – угловая скорость и ускорение тетрадного базиса соответственно. При выводе формул (4) и (5) использовалось предположение о малости скорости относительного движения: $v \ll c$, и компактности системы: $x \ll M$.

2. Время прихода импульсов излучения пульсара

Наша цель состоит в вычислении промежутков времени между приходящими к наблюдателю импульсами излучения. Имеет место следующая формула:

$$t_{TOA}^{(N)} = t_{TOA}^{(N-1)} + T_p (1 + z) , \quad (6)$$

где $t_{TOA}^{(N)}$ – время прихода N-го импульса к наблюдателю, T_p – период пульсара в собственной системе отсчета, z – красное смещение.

Для протяженного объекта, каким является рассматриваемая двойная звезда, красное смещение может быть найдено из соотношения (см. [8, 9]):

$$z(t) = (1 + z_0(t)) \left(1 + \frac{m_2}{(m_1 + m_2)} \frac{d}{d\tau} (n^{(\alpha)} x_{(\alpha)}) \right), \quad (7)$$

где $n^{(\alpha)}$ – тетрадные компоненты единичного вектора, направленного вдоль луча в точке излучения. z_0 – красное смещение от воображаемого источника, находящегося в центре масс двойной системы. Оно может быть найдено по формуле:

$$z_0 = \frac{(k_i u^i)_s}{(k_i u^i)_o} - 1, \quad (8)$$

Здесь u^i – касательный вектор к времениподобной геодезической, вдоль которой движется центр масс двойной системы. k^i – касательный вектор к изотропной геодезической, вдоль которой направлены лучи испускаемого пульсаром излучения. Для вычисления компонент последнего, необходимо решить граничную задачу. В данной работе для этой цели мы использовали аналитическое решение для изотропных геодезических в метрике Керра. Индексы o и s в формуле (8) обозначают точку в пространстве-времени, где располагаются наблюдатель и пульсар соответственно.

На рис. 1 показаны результаты численного вычисления красного смещения как функции времени наблюдения пульсара.

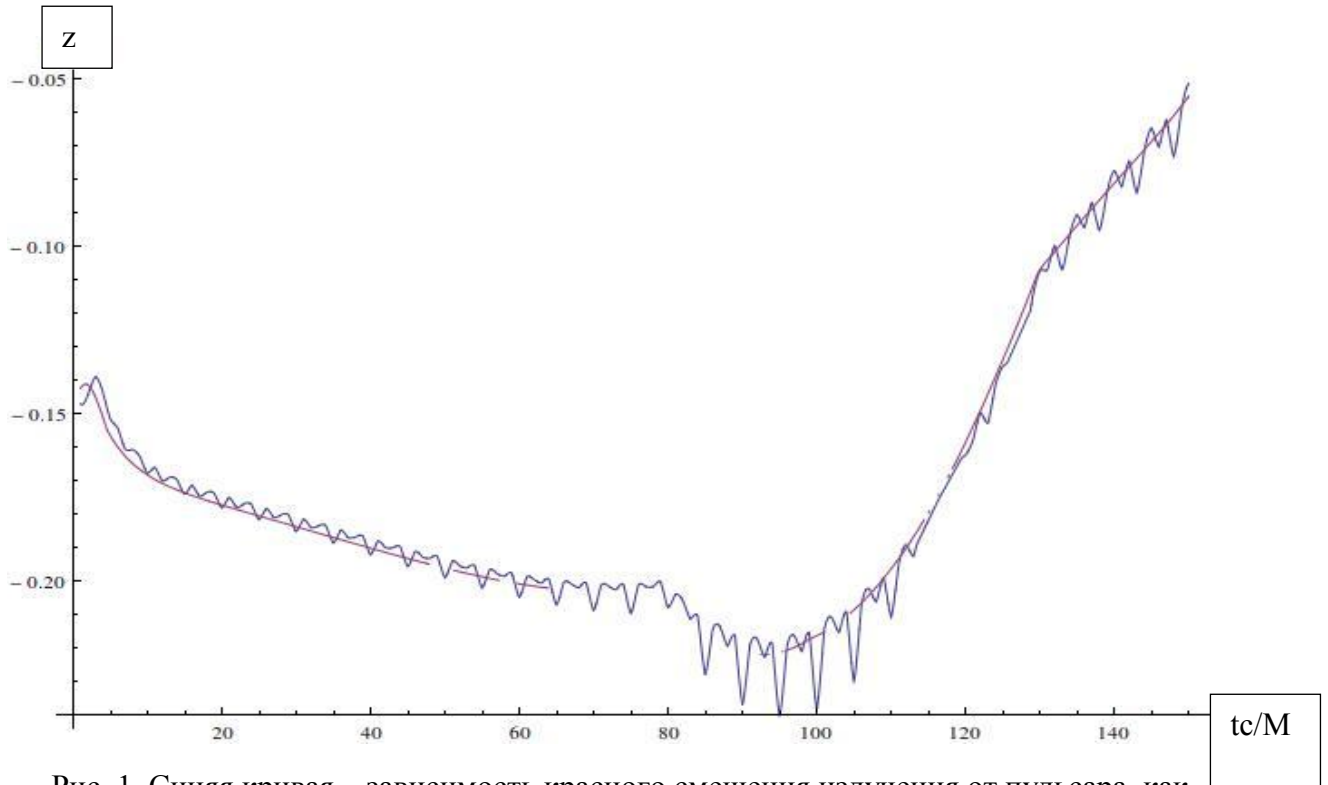


Рис. 1. Синяя кривая – зависимость красного смещения излучения от пульсара, как функция времени наблюдения. Параметры движения геодезической, совпадающей с мировой линией центра масс: энергия на единицу массы $E=0,984$, момент импульса на единицу массы $L=4,9 M$, постоянная Картера на единицу массы $Q=3,0 M$. Начальные координаты относительного движения $(0, 0,001, 0)$, скорости $(0,004, 0, 0,003)$. Красная – красное смещение излучения от воображаемого источника, находящегося в центре масс той же системы.

Літэратура

1. Morris M.R. / The environment of the galaxy's central black hole // The galactic black hole. Lectures on General Relativity and Astrophysics, ed. H. F. Falcke, F. W. Hehl. – CRC Press, 2003. – P. 95–122.
2. Hailey C.J., Mori K., Bauer F.E., Berkowitz M.E., Hong J., Hord B.J. / A density cusp of quiescent X-ray binaries in the central parsec of the Galaxy // Nature. – 2018 – Vol. 556. – P. 70–73.
3. Wex N. / Testing Relativistic Gravity with Radio Pulsars // arXiv:1402.5594. – 2014.
4. Taylor J. et al. / Further observations of the binary pulsar PSR 1913+16 // Astrophys. J. – 1976. – Vol. 206. – P. 53–58.
5. Hulse R. et al. / Discovery of a pulsar in a binary system // Astrophys. J. – 1975. – Vol. 195. – P. 51–53.
6. Chandrasechar S. The mathematical theory of black holes. – Oxford University Press, 1983. Baganoff F. et al. / Rapid X-ray flaring from the direction of the supermassive black hole at the Galactic Centre // Nature. – 2001. – Vol. 413. – P. 45–48.
7. Gorbatsievich A., Bobrik A. // The Sun, The Stars, The Universe and General Relativity: International Conference in Honor of Ya.B. Zeldovich's 95th Anniversary. – AIP, 2010. – P. 87–96.
8. Komarov S., Gorbatsievich A., Tarasenko A. / Time delay of radiation from pulsar in a binary system that moves in field of Schwarzschild black hole // Lithuanian Journal of Physics. – 2017. – Vol. 57, № 2. – P. 88–93.
9. Komarov S., Gorbatsievich A., Tarasenko A. / Redshift of a compact binary star in the neighborhood of a supermassive black hole // General Relativity and Gravitation (submitted).

The investigation of motion of pulsar in a binary system that moves in the field of a Kerr black hole by its electromagnetic radiation

S. O. Komarov, A. K. Gorbatsievich, A. N. Tarasenko

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

E-mail: staskomarov@tut.by

The problem of motion of binary star in the field of a Kerr black hole is considered in the framework of general theory of relativity. The method for the calculation of time of arrival of pulses of pulsar in such binary star is proposed. The numerical results for some model parameters are obtained.

Key words: Equations of motion in general theory of relativity, strong gravitational field, Galactic Center, relativistic redshift.

Двухфотонное рождение W-бозонных пар на ускорителях в лидирующем и в нелидирующем порядках теории возмущений

Манько А.Ю.

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

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

Ключевые слова: Двухфотонный механизм, петлевые интегралы, размерная регуляризация, перенормировка на массовой поверхности, W-бозон, приближение эквивалентных фотонов.

Введение

Как известно, механизм двухфотонного рождения W-бозонных пар имеет малый фон, обусловленный тем, что при его измерении детектируются как конечные частицы распада W-бозонов, так и конечные адроны или лептоны. Поэтому его удобно использовать для калибровки светимости ускорителей, поиска эффектов «новой физики» и измерения параметров Стандартной Модели. Этот процесс измерен [1, 2] с высокой точностью, которая будет повышаться в дальнейшем. Как правило, он рассчитывался в лидирующем порядке теории возмущений (ТВ) [3-9]. В данной работе проведен учет радиационных поправок к нему в однопетлевом приближении, что позволяет повысить точность расчета полных и дифференциальных сечений. Это 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) [10-12] рассчитан в нелидирующем порядке ТВ процесс рождения W-бозонных пар через двухфотонный механизм для физических условий ускорителей LHC и ILC (CLIC). Упругий случай рассчитан для LHC и ILC (CLIC). Нелидирующий порядок ТВ описывается 236 диаграммами и амплитудами, для вычисления амплитуд использовалась калибровка t' Хофта – Фейнмана и размерная регуляризация петлевых интегралов [13, 14] в амплитудах. Для устранения бесконечностей в петлевых интегралах была применена схема перенормировки на массовой поверхности [15]. 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-Карло генераторе [16] TwoPhotonGen, написанном на C++. Кроме того, в расчете использовались ограничения для LHC и ILC (CLIC) представленные в табл. 1-2 соответственно. Для моделирования двухфотонного процесса рождения W-бозонных пар использовались функции распределения γ -квантов $f_p(x)$, которые для протонов в приближении 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 $a = 7.16$, $b = -3.96$, $c = 0.028$. Для электронов она имеет вид:

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

где $q_{\min}^2 = \frac{m_e^2 x^2}{1-x}$ и $q_{\max}^2 = 2 \text{ ГэВ}^2$. Для ускорителей LHC и ILC (CLIC) данный процесс рождения W -бозонных пар рассчитан в упругом случае.

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

Таблица 1. 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 2. 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 LHC.

Ускоритель	Упругий случай σ_{pb}
Б	

\sqrt{s} ТэВ	LO	NLO
$\sqrt{s} = 7.0$	0.04018	0.04750
$\sqrt{s} = 8.0$	0.04953	0.05431
$\sqrt{s} = 13.0$	0.1022	0.1497
$\sqrt{s} = 14.0$	0.1133	0.1718

Таблица 5. Полные сечения для ILC (CLIC).

	$\sqrt{s} = 350$ ГэВ	$\sqrt{s} = 500$ ГэВ	$\sqrt{s} = 750$ ГэВ	$\sqrt{s} = 1.0$ ТэВ
LO σ pb	0.02087	0.04729	0.7774	0.1139
NLO σ pb	0.02418	0.05706	0.09746	0.1549

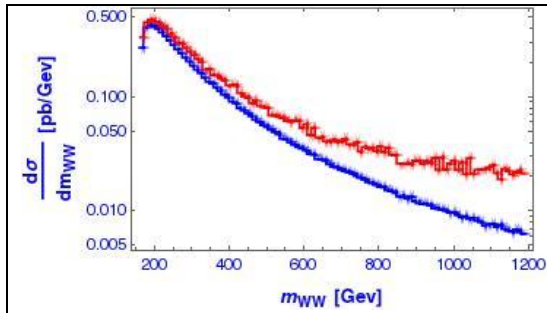


Рис. 1. Дифференциальное сечение в зависимости от инвариантной массы W-бозонной при $\sqrt{s} = 7.0$ ТэВ для LHC в упругом случае.

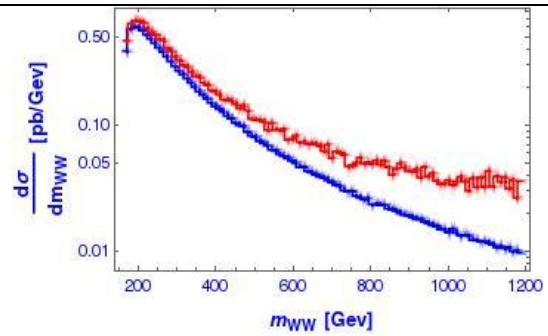


Рис. 2. Дифференциальное сечение в зависимости от инвариантной массы W-бозонной при $\sqrt{s} = 8.0$ ТэВ для LHC в упругом случае.

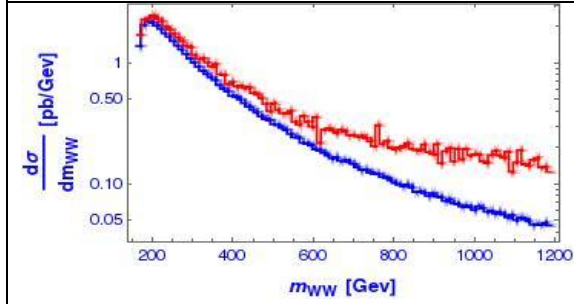


Рис. 3. Дифференциальное сечение в зависимости от инвариантной массы W-бозонной при $\sqrt{s} = 13.0$ ТэВ для LHC в упругом случае.

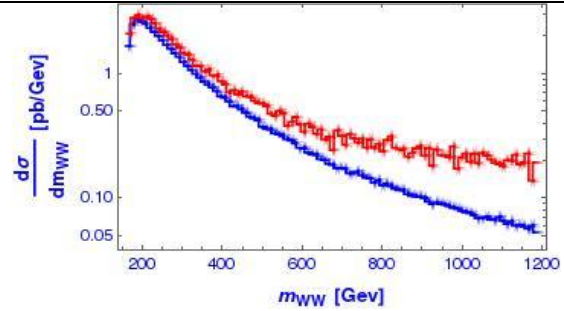


Рис. 4. Дифференциальное сечение в зависимости от инвариантной массы W-бозонной при $\sqrt{s} = 14.0$ ТэВ для LHC в упругом случае.

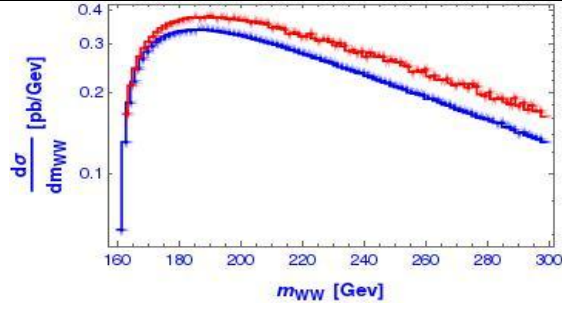


Рис. 5. Дифференциальное сечение в зависимости от инвариантной массы W-бозонной при $\sqrt{s} = 350$ ГэВ для ILC(CLIC) в упругом случае.

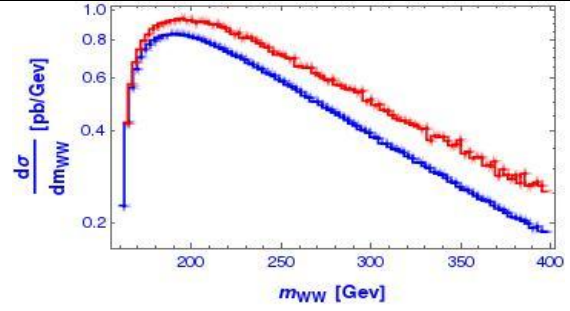


Рис. 6. Дифференциальное сечение в зависимости от инвариантной массы W-бозонной при $\sqrt{s} = 500$ ГэВ для ILC(CLIC) в упругом случае.

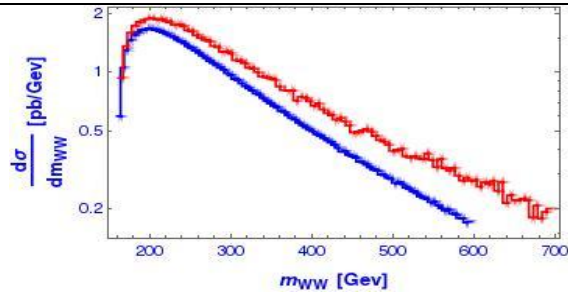


Рис. 7. Дифференциальное сечение в зависимости от инвариантной массы W-бозонной при $\sqrt{s} = 750$ ГэВ для ILC(CLIC) в упругом случае.

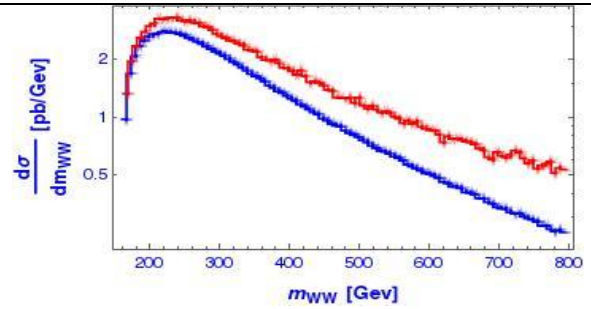


Рис. 8. Дифференциальное сечение в зависимости от инвариантной массы W-бозонной при $\sqrt{s} = 1.0$ ТэВ для ILC(CLIC) в упругом случае.

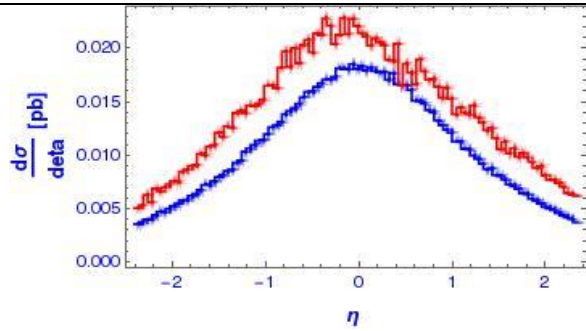


Рис. 9. Дифференциальное сечение в зависимости от псевдобыстроты W-бозона при $\sqrt{s} = 7.0$ ТэВ для LHC в упругом случае.

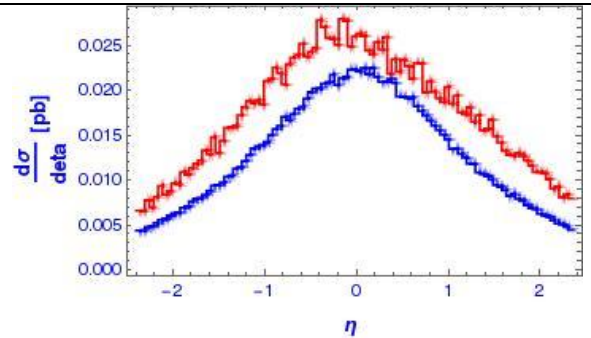


Рис. 10. Дифференциальное сечение в зависимости от псевдобыстроты W-бозона при $\sqrt{s} = 8.0$ ТэВ для LHC в упругом случае.

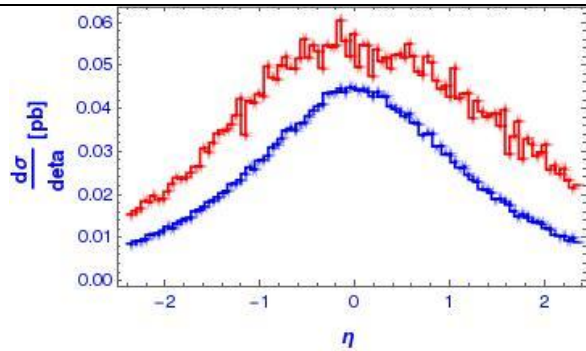


Рис. 11. Дифференциальное сечение в зависимости от псевдобыстроты W-бозона при $\sqrt{s} = 13.0$ ТэВ для LHC в упругом случае.

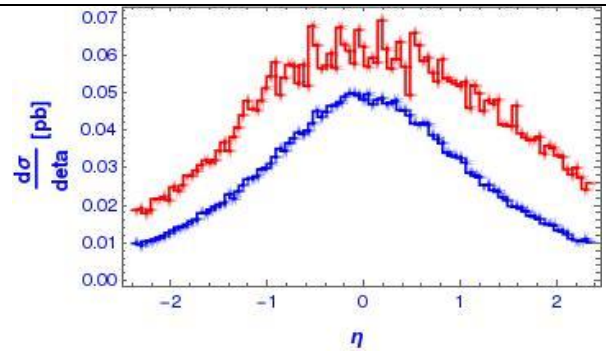


Рис. 12. Дифференциальное сечение в зависимости от псевдобыстроты W-бозона при $\sqrt{s} = 14.0$ ТэВ для LHC в упругом случае.

Закключение

Получены полные и дифференциальные сечения процесса двухфотонного рождения W бозонных пар для адронных и электрон-позитронных ускорителей в лидирующем и нелидирующем порядке теории возмущений. Полные и дифференциальные сечения рассчитаны для адронных ускорителей и для электрон-позитронных ускорителей в упругом случае.

Литература

1. M. Aaboud et al. / Measurement of exclusive $\gamma\gamma \rightarrow W^-W^+$ production and search for exclusive Higgs boson production in pp collisions at $\sqrt{s}=8.0$ TeV using the ATLAS detector // hep-ph:1607.03745.
2. CMS Collaboration. / Study of exclusive two-photon production of W^+W^- in pp collisions at $\sqrt{s}=7.0$ TeV and constraints on anomalous quartic gauge couplings // JHEP07 – 2013. – Vol. 2013. – P. 116.
3. Буднев В.М. / Двухфотонное рождение частиц и приближение эквивалентных фотонов // ФЭЧАЯ. – 1973 – Т. 4, вып. 1. – С. 239-284.
4. Baer H. et al. The International linear collider: Technical design report. – CERN, 2013. – Vol. 4.
5. De Favereau de Jeneret J. / High energy photon interaction at the LHC // hep-ph:0908.2020.
6. Belanger G., Boudjema F. / $\gamma\gamma \rightarrow WW$ and $\gamma\gamma \rightarrow ZZ$ as tests of novel quartic couplings // Phys. Lett. B. – 1992. – Vol. 288. – P. 210.
7. Chapon E., Royon C., Кепка О. / Anomalous quartic $WW\gamma\gamma$ and $ZZ\gamma\gamma$ and trilinear $WW\gamma$ couplings in two-photon processes at high luminosity at the LHC // Phys. Rev. D. – 2010. – Vol. 81. – P. 074003.
8. Bahr M. et al. / Herwig++ Physics and Manual // Eur. Phys. J. C. – 2008. – Vol. 58. – P. 639.
9. Boonekamp M. et al. / FPMC: a generator for forward physics // hep-ph:1102.2531.
10. Budnev V.M. et al. / The two-photon particle production mechanism. Physical problems. Applications. Equivalent photon approximation // Phys. Rep. – 1975. – Vol. 15. – P. 181-282.
11. Pisano C. / The polarized and unpolarized photon content of the nucleon (thesis) // hep-ph:0512306.
12. Williams E.J. / Nature of the High Energy Particles of Penetrating Radiation and Status of Ionization and Radiation Formulae // Phys. Rev. – 1934. – Vol. 45. – P. 729-730.
13. t'Hooft G. / Renormalization of massless Yang-Mills fields // Nucl. Phys. B. – 1971. – Vol. 33. – P. 173-179.
14. t'Hooft G., Veltman M. / Regularization and renormalization of gauge fields // Nucl. Phys. B. – 1972. – Vol. 44. – P. 189-213.
15. Denner A. / Techniques for the Calculation of Electroweak Radiative Corrections at the One-Loop Level and Results for W-physics at LEP200 // Fortschr. Phys. – 1993. – Vol. 41. – P. 307-420.
16. King S.F., Singh N.N. / Renormalisation Group Analysis of Single Right-handed Neutrino Dominance // hep-ph:0006229v1.

The two-photon production of W bosons pairs at colliders in the leading and next-to-leading orders

A. Manko

Institute of Physics NASB, 220072 Minsk, Belarus

The two-photon mechanism of production of W boson pairs at hadron colliders and at electron-positron colliders in the leading and next-to-leading orders is studied in the article. The total and differential cross sections of two-photon production of W boson pairs are obtained for hadron and electron-positron colliders.

Keywords: two-photon mechanism, one-loop integrals, dimensional regularization, on-shell renormalization, W boson, approximation of equivalent photon.

Исследование влияния импульсного модулирования ультразвукового поля на интенсивность звуколюминесценции и активность кавитации

А. В. Ковальчук, А.М. Скопцов, В.С. Минчук, А.В. Красовский

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники

Ул. П. Бровки 6, 220027, Минск.

E-mail: slava.minchuk@bk.ru

Показано, что зависимости интенсивности звуколюминесценции от приложенного к излучателю напряжения, от длительности и периода следования импульсов ультразвука имеют вид кривой с максимумом. Установлено, что максимальная активность кавитации, достигаемая при варьировании интенсивности ультразвука в достаточно широких пределах, растёт при увеличении периода следования импульсов и при уменьшении длительности импульсов ультразвукового поля.

Ключевые слова: Звуколюминесценция, кавитация, ультразвук.

Введение

Фокусированные ультразвуковые поля широко используются в медицине для целей терапии [1] и диагностики [2,3]. Разрешающая способность диагностических аппаратов во многом определяется интенсивностью ультразвука. Однако повышение интенсивности выше порога кавитации может приводить к нежелательным воздействиям, вызывая разрушения тканей. В терапевтических применениях часто необходимо реализовать достаточно высокие интенсивности, поддерживая при этом режим озвучивания докавитационным [1,2]. В последние годы расширяются также применения, в которых терапевтический эффект достигается за счет воздействия кавитации на физико-химические процессы в клетках [4-8]. В связи с изложенным разработка методов воздействия на активность кавитации (подавления или усиления) при постоянной интенсивности ультразвука представляет значительный интерес.

В данной работе исследовалась возможность управления активностью кавитации и динамикой развития кавитационной области путем импульсного модулирования ультразвукового поля.

1. Методика и установка

Используемая установка исследований детально описана в работах [9,10]. Она выполнена в виде цилиндра из нержавеющей стали с полыми водоохлаждаемыми стенками внутренним диаметром 100 мм и высотой 180 мм.

Пьезокерамический фокусирующий излучатель диаметром 65 мм с резонансной частотой 880 кГц вмонтирован через отверстие в днище емкости с помощью тефлоновой крышки, навинчиваемой на емкость. На уровне фокального пятна излучателя в боковой поверхности емкости выполнено окно диаметром 20 мм, на котором установлен световод фотоумножителя. Широкополосный гидрофон вмонтирован через крышку ёмкости таким образом, что его приемный элемент находится за фокальным пятном излучателя на расстоянии 25 мм от него. В качестве рабочей жидкости использовалась дистиллированная вода.

Сигнал с гидрофона после предварительного усиления широкополосным усилителем подавался на многоканальный запоминающий осциллограф. На осциллографе записывался также сигнал L с фотоумножителя, с помощью которого

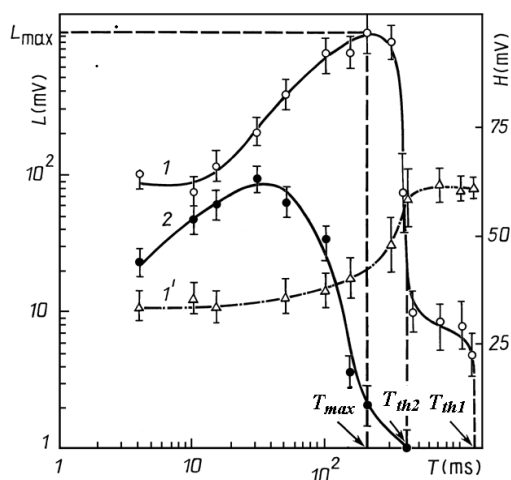
измерялась интенсивность звуколюминесценции (ЗЛ). Активность кавитации оценивалась по интенсивности звуколюминесценции. В экспериментах варьировались период следования импульсов ультразвука T , длительность импульсов τ и напряжение на излучателе U .

2. Результаты исследований и обсуждение

При уменьшении периода следования импульсов T интенсивность ЗЛ увеличивается вначале медленно, а затем, начиная с некоторых критических значений T – наблюдается значительное увеличение наклона зависимости $L(T)$.

Интенсивность ЗЛ достигает максимума и начинает уменьшаться, стремясь к некоторому предельному значению. При больших интенсивностях ультразвука (кривая 1. рис. 1) увеличение интенсивности ЗЛ носит явно выраженный скачкообразный (пороговый) характер, при котором уменьшение T на 20 – 30% приводит к увеличению L почти на два порядка.

а)



б)

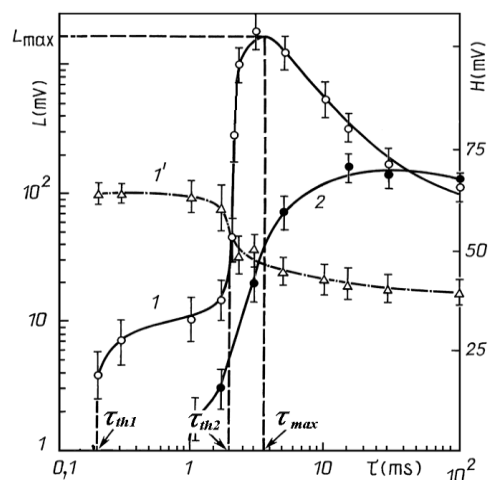


Рис.1. Зависимости интенсивности звуколюминесценции (1) и выходного сигнала гидрофона (2) от периода следования импульсов (а) и от длительности импульсов ультразвукового поля (б). $\tau = 3$ мс (а); $T = 75$ мс (б); $U = 175$ В(1), 75 В(2).

Таким образом, можно выделить два порога кавитации: первый (T_{th1}) соответствует возникновению звуколюминесценции, второй (T_{th2}) значительному увеличению ее интенсивности (или изменению наклона зависимости $L(T)$). Интенсивность сигнала, принимаемого гидрофоном (штриховая линия), вначале меняется незначительно, точнее – в пределах ошибки измерений. При $T = T_{th2}$ начинается быстрое падение выходного сигнала гидрофона, что указывает на соответствующее увеличение поглощения ультразвука.

Аналогичным же образом изменяется величина L с ростом длительности импульсов τ при постоянных T и U (рис 1б).

На рис. 2 представлены интенсивности ЗЛ от T и τ для различных интенсивностей ультразвука.

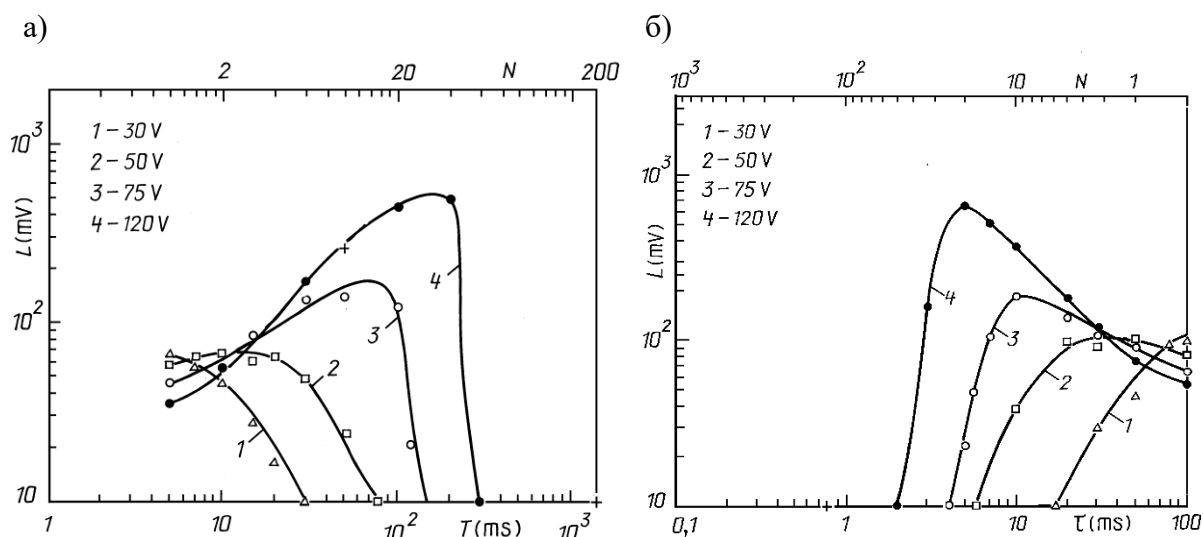


Рис. 2. Зависимости интенсивности звуколюминесценции L от периода следования T импульсов ультразвукового поля (а) от длительности импульсов ультразвукового поля (б) для различных напряжений U на излучателе: рабочая жидкость – дистиллированная вода, $t = 23^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ мс; $U = 30\text{В}$ (1), 50 (2), 75 (3) и 120В (4).

Как и в первом случае, можно выделить два порога τ_{th1} и τ_{th2} . При $\tau = \tau_{th1}$ звуколюминесценция возникает, при $\tau = \tau_{th2}$ наблюдается резкое изменение наклона зависимости $L(\tau)$ и увеличение поглощения ультразвука в кавитационной области (кривая 2, рис. 3). Величины T и τ , соответствующие максимальным значениям интенсивности ЗЛ L_{max} в дальнейшем будем обозначать как T_{max} и τ_{max} соответственно. Из представленных графиков видно, что при увеличении напряжения, приложенного к излучателю, максимум интенсивности ЗЛ смещается в сторону больших T и меньших τ соответственно пороговые значения τ уменьшаются, а пороговые значения T увеличиваются с ростом U .

В результате исследования зависимости порога кавитации (т.е. минимальной интенсивности ультразвука, при которой возникает кавитация) от параметров импульсов ультразвука было установлено, что порог кавитации повышается при увеличении периода следования импульсов и уменьшении длительности импульсов.

Наличие максимума на зависимости интенсивности звуколюминесценции от длительности импульсов τ обусловлено конкурирующим влиянием двух факторов, связанных с увеличением концентрации кавитационных полостей и их размеров в кавитационной области: это — увеличение числа кавитационных событий (коллапсов) в единицу времени, с одной стороны, и уменьшение эффективности концентрации энергии пузырьками при захлопывании — с другой. При $\tau < \tau_{max}$ преобладающим фактором является рост числа кавитационных событий; интенсивность ЗЛ растет с ростом τ в этом диапазоне τ . При $\tau > \tau_{max}$ преобладающим становится второй фактор — уменьшение эффективности преобразования и концентрации энергии пузырьками при их захлопывании, что приводит к уменьшению интенсивности ЗЛ с ростом τ в данном диапазоне τ . Аналогичными же причинами обусловлено уменьшение активности кавитации после достижения максимума с уменьшением периода следования T импульсов ультразвука.

Заключение

Показано, что зависимости интенсивности звуколюминесценции от приложенного к излучателю напряжения, от длительности и периода следования импульсов ультразвука имеют вид кривой с максимумом. Такой характер полученных зависимостей обусловлен конкурирующим влиянием двух факторов, связанных с увеличением концентрации кавитационных полостей и их размеров в кавитационной области: увеличением числа кавитационных событий (коллапсов) в единицу времени, с одной стороны, и уменьшением эффективности концентрации энергии пузырьками при захлопывании — с другой.

Установлено, что максимальная активность кавитации, достигаемая при варьировании интенсивности ультразвука в достаточно широких пределах, растёт при увеличении периода следования импульсов и при уменьшении длительности импульсов ультразвукового поля.

Благодарности

Работа выполнена в лаборатории «Ультразвуковые технологии и оборудование» БГУИР под руководством кандидата технических наук Н.В. Дежкунова.

Литература

1. Улащик В.С., Чиркин А.А. Ультразвуковая терапия. – Минск, 1983. – 254 с.
2. Щупакова А.Н., Литвяков А.М. Клиническая ультразвуковая диагностика: учебн. пособие для студентов вузов по специальности «Лечебн. дело». – Мн.: Кн. дом, 2004. – 366 с.
3. Волков Н.В. Основы ультразвуковой диагностики: учебно-методическое пособие для студентов по специальности лечебное дело. – Гродно: ГрГМУ, 2005. – 46 с.
4. Самосюк И.З., Шимков Г.Е., Чухраев Н.В., Лавриненко Е.Э., Самосюк Н.И., Парамончик Е.В. Терапия ультразвуковыми волнами. – Киев: НМЦ «МЕДИНТЕХ», 2003.
5. Николаев А.Л., Гопин А.В., Божевольнов В.Е., Трещалина Е.М., Андропова Н.В., Мелихов И.В. / Применение твердофазных неоднородностей для повышения эффективности ультразвуковой терапии онкологических заболеваний // Акустический журнал. – 2017. – Т. 55, № 4-5. – С. 565-574.
6. Miller D.L., Dou C. / Induction of Apoptosis in Sonoporation and Ultrasonic Gene Transfer // Ultrasound in Medicine & Biology. – 2009. – Vol. 35, № 1. – P. 144-154.
7. Rui Li, Hui Zhong. / Effects of Ultrasonic Cavitation on Migration of Tumor Cells // Ultrasound in Medicine & Biology. – 2009. – Vol. 35, № 8. – P. S235-S236.
8. Karshafian R., Bevan P.D., Williams R., Samac S., Burns P.N. Sonoporation by Ultrasound-Activated Microbubble Contrast Agents: Effect of Acoustic Exposure Parameters on Cell Membrane Permeability and Cell Viability // Ultrasound in Medicine & Biology. – 2009. – Vol. 35, № 5. – P. 847-860.
9. Дежкунов Н.В. / Связь порога кавитации и максимальной интенсивности звуколюминесценции // Письма в Журн. техн. физ. – 2008. – Вып. 8. – С. 59-67.
Котухов А.В. и др. / Влияние наночастиц магнетита на активность кавитации в высокочастотном фокусированном ультразвуковом поле // Физическая акустика: сборник трудов 22-й сессии Российского акустического общества, Москва, 15–17 июня 2010 г. – Москва, 2010. – С. 44–47.

Вычисление критических расстояний в сверхтяжёлых ядерных квазимолекулах за рамками монопольного приближения

А. А. Рое́нко^а, К. А. Свешников^а

^а *Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова, физический факультет, 119991 Москва, Россия*
E-mail: roenko@physics.msu.ru

Предложен метод расчёта энергии связанных состояний в компактных сверхтяжёлых ядерных квазимолекулах, основанный на численном решении уравнения Дирака в сферических координатах с использованием мультипольного разложения двухцентрового потенциала. Показано, что для межъядерных расстояний, не превышающих ~ 100 фм, данный метод обладает быстрой сходимостью, что позволяет вычислять энергию электронных уровней с точностью не хуже 10^{-6} , при этом все мультипольные моменты могут быть вычислены аналитически. Были рассчитаны критические расстояния между одинаковыми сталкивающимися ядрами для нижнего чётного $1\sigma_g$ и нижнего нечётного $1\sigma_u$ уровней в диапазоне $Z \approx 87 - 100$.

Ключевые слова: критическое расстояние, уравнение Дирака, столкновения тяжёлых ионов, сверхтяжёлые квазимолекулы

Введение

Исследование компактных ядерных квазимолекул, образующихся в процессах столкновения тяжёлых ионов, представляет большой интерес в свете планируемых экспериментов на вводимых в ближайшее время коллайдерах тяжёлых ионов FAIR (Германия), NICA (Россия), HIAF (Китай) и др. В частности, особого внимания заслуживает закритическая область, когда суммарный заряд сталкивающихся ядер превышает критический заряд $Z_{cr} \approx 170$, поскольку в этом случае происходит погружение дискретных электронных уровней в область отрицательного континуума, что должно приводить к непертурбативной перестройке вакуума КЭД, сопровождающейся рождением вакуумных позитронов [1-3].

При этом важной характеристикой двух сталкивающихся ядер является критическое расстояние между ядрами R_{cr} , для которого энергия связи электронного уровня составляет ровно две массы покоя электрона. К настоящему времени разработано большое количество разнообразных методов решения двухцентрового уравнения Дирака [4-14], позволяющих в том числе определять и величину R_{cr} . По современным оценкам [3,8-14], критическое расстояние между сталкивающимися ядрами с суммарным зарядом $Z_{\Sigma} \approx 170 - 190$ составляет $10 - 50$ фм, что совпадает с диаметром сталкивающихся ядер по порядку величины и оказывается на несколько порядков меньше расстояний в молекулах. По этой причине большинство методов, основанных на ЛКАО и широко использующихся в квантовой химии, оказываются плохо применимыми в этом случае, поскольку с уменьшением межъядерного расстояния требуется значительно увеличивать число базисных элементов.

В то же время, создаваемое двумя близко расположенными ядрами кулоновское поле отличается от сферически симметричного лишь на некоторые поправки, что создаёт мотивацию к решению уравнения Дирака непосредственно в сферической системе координат с использованием мультипольного разложения потенциала. В данной работе показано, что для интересующих межъядерных расстояний данный метод обладает быстрой сходимостью, позволяющей находить энергию уровней с

точностью $\sim 10^{-6}$. С использованием разработанного численного алгоритма были вычислены критические расстояния между тяжёлыми ядрами с $Z \approx 87-100$. Полученные значения R_{cr} находятся в хорошем согласии с другими результатами для нижнего чётного уровня $1\sigma_g$ и уточняют оценки, полученные ранее для нижнего нечётного $1\sigma_u$ уровня в рамках монопольного приближения.

1. Двухцентровое уравнение Дирака в сферических координатах

Рассмотрим случай простейшей ядерной квазимолекулы, состоящей из двух одинаковых ядер с зарядом Z , расстояние между центрами которых составляет $d = 2a$. Систему координат выберем таким образом, чтобы центры ядер были расположены на оси z симметрично относительно начала координат. Уравнение Дирака имеет вид ($\hbar = c = 1$):

$$(\alpha \mathbf{p} + \beta m + U(\mathbf{r}))\psi = \tau \psi, \quad (1)$$

где энергия кулоновского взаимодействия $U(\mathbf{r})$ выражается через объёмную плотность заряда ядер $\rho_0(r)$:

$$U(\mathbf{r}) = -\alpha \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_0(\mathbf{r}-\mathbf{d}) + \rho_0(\mathbf{r}+\mathbf{d})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \quad (2)$$

Верхнюю и нижнюю компоненту дираковского биспинора φ и χ , соответствующую решению уравнения (1) с определённой чётностью и фиксированным значением m_j , будем искать в виде разложения по шаровым спинорам

$$\varphi = \sum_{\kappa=\pm 1}^{\pm N} i f_{\kappa} X_{\kappa, m_j}, \quad \chi = \sum_{\kappa=\pm 1}^{\pm N} g_{\kappa} X_{-\kappa, m_j}, \quad (3)$$

где $\kappa = \pm(j+1/2)$, определение шаровых спиноров X_{κ, m_j} соответствует [14]. В результате получаем систему уравнений на радиальные функции f_{κ}, g_{κ}

$$\begin{aligned} \partial_r f_{\kappa} + \frac{1+\kappa}{r} f_{\kappa} &= (1+\tau) g_{\kappa} + \alpha \sum_{\bar{\kappa}} \sum_n U_n(r) \langle X_{-\kappa, m_j} | P_n(\cos \vartheta) | X_{-\bar{\kappa}, m_j} \rangle g_{\bar{\kappa}}, \\ \partial_r g_{\kappa} + \frac{1-\kappa}{r} g_{\kappa} &= (1-\tau) f_{\kappa} - \alpha \sum_{\bar{\kappa}} \sum_n U_n(r) \langle X_{\kappa, m_j} | P_n(\cos \vartheta) | X_{\bar{\kappa}, m_j} \rangle f_{\bar{\kappa}} \end{aligned} \quad (4)$$

где матричные элементы $\langle X_{\kappa, m_j} | P_n(\cos \vartheta) | X_{\bar{\kappa}, m_j} \rangle$ могут быть выражены через $3j$ -символы [14], а мультипольные моменты U_n содержат в себе всю зависимость от функции распределения заряда внутри ядра ρ_0 :

$$U_n(r) = \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') P_n(\cos \vartheta') \left(\Theta(r-r') \frac{r'^n}{r^{n+1}} + \Theta(r'-r) \frac{r^n}{r'^{n+1}} \right). \quad (3)$$

Будем рассматривать протяжённые ядра в виде равномерно заряженных по объёму шаров радиусом R , который определяется через Z с помощью упрощённого выражения $R \approx 1.23(2.5Z)^{1/3}$ фм. В этом случае [14]

$$U_n(r) = \begin{cases} \frac{2Za^n}{r^{n+1}}, & r < a-R \\ \frac{3Z}{R^3} \left(\frac{1}{r^{n+1}} \int_{a-R}^r dr' r'^{n+2} \zeta_n(r') + r^n \int_r^{a+R} dr' \frac{1}{r'^{n-1}} \zeta_n(r') \right), & |r-a| \leq R, \\ \frac{2Zr^n}{a^{n+1}}, & r > a+R \end{cases} \quad (4)$$

где $\zeta_n(r') = \frac{P_{n-1}(x'_0) - P_{n+1}(x'_0)}{2n+1}$, $x'_0 = \frac{a^2 + r'^2 - R^2}{2ar'}$. Отметим, что интегралы в промежуточной области $|r-a| \leq R$ могут быть вычислены аналитически для произвольных n с помощью методов компьютерной алгебры, хотя и не могут быть записаны в общем виде для произвольного n . Аналитические выражения мультипольных моментов для некоторых начальных n приведены в работе [14].

2. Точность метода и критические расстояния

Выбор сферической системы координат и разложения волновой функции (3) выглядит тем более оправданным, чем ближе конфигурация источников к сферически симметричной, то есть чем ближе ядра друг к другу. Естественно, совокупность шаровых спиноров X_{κ, m_j} представляет из себя полный ортонормированный базис, но при численном решении системы (4) возможен учёт лишь конечного их числа.

Оказывается, что для межъядерного расстояния $d = 38.5$ фм для достижения точности 10^{-5} достаточно ограничиться $N \sim 4-5$ в разложении (3), для точности 10^{-6} необходим учёт старших гармоник до $N \sim 7$. С увеличением расстояния между ядрами количество гармоник, необходимых для достижения заданной точности, растёт, но остаётся приемлемым вплоть до $d = 100$ фм ($N \sim 12-13$ для точности 10^{-5} и $N \sim 15$ для 10^{-6}). Отметим, что для фиксированного N в систему уравнений (4) входят мультипольные моменты с $n \leq 4N + 4$.

В Табл. 1 приведены полученные значения критических расстояний R_{cr} в симметричных квазимолекулах для нижнего чётного и нижнего нечётного уровней для $Z \approx 87-100$. Также для сравнения в Табл. 1 приведены результаты, полученные в работах [10-13]. Различия между приведёнными значениями обусловлены использованием различных моделей распределения заряда в ядре и значений радиусов ядер. В наиболее точных вычислениях [10] был использован подход, основанный на разложении электронной волновой функции по двухцентровому базису, при этом использовались экспериментальные значения радиусов ядер. В работе [11] вычисления проводились с помощью вариационного метода, а конечный размер ядер учитывался в рамках квазиклассического приближения. В работе [12] критические расстояния были вычислены с учётом лишь нескольких первых мультипольных моментов, чего оказывается недостаточно для достижения хорошей точности, особенно для наибольших Z из рассматриваемого диапазона.

Таблица 1. Критические расстояния в симметричной квазимолекуле для уровней $1\sigma_g$ и $1\sigma_u$ (в фм).

Z	$R_{cr}(1\sigma_g)$	$R_{cr}(1\sigma_g, \text{other})$	$R_{cr}(1\sigma_u)$	$R_{cr}(1\sigma_u, \text{other})$
87	16.20	16.42 ^[10] 16.0 ^[11]		
88	19.69	19.89 ^[10] 19.4 ^[11] 19.88 ^[12]		
90	26.96	26.96 ^[10] 26.5 ^[11] 26.88 ^[12]		
92	34.75	34.72 ^[10] 34.3 ^[11] 34.38 ^[12] 34.7 ^[13]		
94	43.10	43.10 ^[10] 42.6 ^[11] 42.52 ^[12]	15.42	
96	52.01	52.06 ^[10] 52.6 ^[11] 51.07 ^[12]	20.25	
98	61.48	61.56 ^[10] 61.0 ^[11] 60.08 ^[12] 61.1 ^[13]	25.26	25.4 ^[13]
100	71.46	71.57 ^[10] 71.1 ^[11]	30.53	

Заключение

Таким образом, метод поиска электронных уровней, основанный на мультипольном разложении двухцентрового потенциала и разложении волновой функции по шаровым спинорам (3), может успешно применяться в случае компактных ядерных квазимолекул ($d \leq 100$ фм), что позволяет исследовать процессы погружения дискретных уровней в нижний континуум не только на качественном уровне (для чего достаточно монопольного приближения), но и на количественном. Вычисленные критические расстояния для $1\sigma_g$ уровня находятся в хорошем согласии с другими результатами, а полученные значения для $1\sigma_u$ уровня уточняют предыдущие оценки, полученные ранее в рамках монопольного приближения.

Литература

1. W. Greiner, B. Mueller, J. Rafelski. Quantum Electrodynamics of Strong Fields. – Berlin: Springer, 1985. – 596 p.
2. J. Rafelski et al. / Probing QED Vacuum with Heavy Ions // New Horizons in Fundamental Physics. – Springer, 2017. – P. 211–251.
3. В. С. Попов. / Критический заряд в квантовой электродинамике // Ядерная физика. – 2001. – Т. 64, № 3. – С. 421–446.
4. B. Mueller, J. Rafelski. / Solution of the Dirac equation with two Coulomb centers // Phys. Lett. B. – 1973. – Vol. 47, №1. – P. 5–7.
5. J. Rafelski, B. Mueller. / The critical distance in collisions of heavy ions // Phys. Lett. B. – 1976. – Vol. 65, №3. – P. 205–208.
6. D. Sundholm. / Fully numerical solutions of molecular Dirac equations for highly charged one-electron homonuclear diatomic molecules // Chem. Phys. Lett. – 1994. – Vol.223, № 5. – P. 469–473.
7. O. Kullie, D. Kolb. / High accuracy Dirac-Finite-Element (FEM) calculations for H_2^+ and Th_2^{179+} // Eur. Phys. J. D. – 2001. – Vol. 17, № 2. – P. 167–173.
8. A. N. Artemyev et al. / Finite basis set approach to the two-centre Dirac problem in Cassini coordinates // J. Phys. B. – 2010. – Vol. 43, № 23. – P. 235207.
9. G. Soff et al. / Electrons in superheavy quasimolecules // Phys. Rev. A. – 1979. – Vol. 20, № 1. – P. 169–193.

10. D. V. Mironova et al. / Relativistic calculations of the ground state energies and critical distances for one-electron homonuclear quasi-molecules // Chem. Phys. – 2015. – Vol. 449. – P. 10-13.
11. V. I. Lisin, M. S. Marinov, V. S. Popov. / Critical electron state in heavy-ion collisions // Phys. Lett. B. – 1980. – Vol. 91, №1. – P. 20-22.
12. A. Marsman, M. Horbatsch. / Calculation of supercritical Dirac resonance parameters for heavy-ion systems from a coupled-differential-equation approach // Phys. Rev. A. – 2011. – Vol. 84, №3. – P. 032517
13. B. Mueller, W. Greiner. / The two centre Dirac equation // Z. Naturforsch. A. – 1976. – Vol. 31. – P. 1.
14. A. Roenko, K. Sveshnikov. / Estimating the radiative part of QED effects in superheavy nuclear quasimolecules // Phys. Rev. A. – 2018. – Vol. 91, № 1. – P.021113.

Calculation of the critical distances in superheavy nuclear quasimolecules beyond the monopole approximation

A. A. Roenko^a, K. A. Sveshnikov^a

^a*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, 119991 Moscow, Russia*
E-mail: roenko@physics.msu.ru

A method for calculating the electronic levels in the compact superheavy nuclear quasimolecules, based on solving the Dirac equation in the spherical coordinates using the multipole expansion of the two-center potential, is developed. It is shown, that for the internuclear distances up to ~ 100 fm such technique reveals a fast convergence, which allows one to calculate energy of the electronic levels with an accuracy 10^{-6} , moreover all the multipole moments may be calculated analytically. The critical distances between the similar colliding nuclei are calculated for lower even $1\sigma_g$ and odd $1\sigma_u$ electronic levels in the region $Z \approx 87 - 100$.

Keywords: critical distance, Dirac equation, heavy-ions-collisions, superheavy quasimolecules

Применение информации Фишера к задаче о квазилокальной итеративной реконструкции изображения неизвестного объекта

А. А. Сакович, А. Б. Михалычев, И. Л. Карусейчик, Д. С. Могилевцев

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

E-mail: sakovich.2.718281828459045@gmail.com

В настоящей работе рассматривается вопрос о реконструкции изображения неизвестного объекта по корреляционным функциям света различных порядков с использованием минимальных вычислительных ресурсов. Предлагается итеративный «квазилокальный» метод реконструкции, при котором различные части объекта восстанавливаются последовательно друг за другом, но при этом учитывая доступную информацию обо всём объекте на каждой итерации. Проводится анализ предложенного метода с помощью формализма информации Фишера, указывается условие его сходимости. Предложенный метод применяется к реконструкции объекта по реальным экспериментальным данным.

Ключевые слова: информация Фишера, матрица Фишера, квантовый имаджинг.

Введение

Развитие квантовых технологий позволило увеличить разрешение оптических схем получения изображения за счёт применения в них квантовых методов генерации и анализа оптических полей («квантовый имаджинг»), не прибегая ни к использованию флуоресцирующих меток, требующих вмешательства в исследуемый образец, ни к сканирующему режиму, требующему длительной фиксации исследуемого образца, что является важным преимуществом оптических схем для задач медицины и биологии. Например, использование перепутанных пар фотонов для освещения исследуемого объекта и измерение корреляции фотоотсчётов вместо интенсивности света позволяют увеличить разрешение системы в два раза [1].

Однако переход к более сложным, чем в классической оптике, состояниям и схемам детектирования оптических полей приводит к более сложной связи между измеряемыми величинами и собственно искомым изображением объекта. Зачастую это связь является нелинейной и требует для своего обращения выполнения нелинейной оптимизации, что является ресурсоемкой задачей. В настоящей работе на примере реальной задачи квантового имаджинга будет продемонстрирована возможность существенно сократить ресурсы, требуемые для восстановления изображения неизвестного объекта, не ухудшая при этом точность такого восстановления.

Основная идея предлагаемого подхода состоит в том, чтобы выполнить восстановление искомого объекта итеративно, по частям, так что на каждой итерации восстанавливается только некоторая область объекта, однако при этом принимая во внимание информацию также и о других частях объекта. Такое «квазилокальное» восстановление позволяет уменьшить количество неизвестных на каждой итерации, сохранив при этом точность восстановления за счёт учета всей имеющейся об объекте информации. Сходимость такой итеративной «квазилокальной» реконструкции анализируется с помощью формализма информации Фишера.

1. Задача квантового имаджинга

В настоящей работе рассматривается следующая задача квантового имаджинга. Исследуемый объект, который представляет собой тонкую пластинку, освещается линейно поляризованным, монохроматическим светом, квантовое состояние которого описывается оператором плотности ρ . С помощью собирающей линзы формируется действительное изображение исследуемого объекта. В плоскости изображения

помещается матрица фотодетекторов и измеряются частоты совместных срабатываний различных детекторов матрицы.

Вероятность одновременного срабатывания n детекторов в положениях $\{\mathbf{r}_{j_1}, \dots, \mathbf{r}_{j_n}\}$, где \mathbf{r} — поперечный вектор в плоскости изображения, определяется корреляционной функцией поля соответствующего порядка [2]:

$$p(\mathbf{r}_{j_1}, \dots, \mathbf{r}_{j_n}) \equiv p_{j_1, \dots, j_n} = \text{const} \cdot G^{(n)}(\mathbf{r}_{j_1}, \dots, \mathbf{r}_{j_n}), \quad (1)$$

где

$$G^{(n)}(\mathbf{r}_{j_1}, \dots, \mathbf{r}_{j_n}) = \text{Tr} \left\{ \rho E^{(-)}(\mathbf{r}_{j_1}) \dots E^{(-)}(\mathbf{r}_{j_n}) E^{(+)}(\mathbf{r}_{j_1}) \dots E^{(+)}(\mathbf{r}_{j_n}) \right\}, \quad (2)$$

а $E^{(-)}(\mathbf{r})$ и $E^{(+)}(\mathbf{r})$ — отрицательно и положительно частотные операторы поля в точке \mathbf{r} соответственно (вернее, проекции этих операторов на направление поляризации света). Если аппроксимировать искомый объект набором прямоугольных пикселей постоянного пропускания, так что функция пропускания объекта $A(\mathbf{s})$, где \mathbf{s} — поперечный вектор в плоскости объекта, представится в виде суммы

$$A(\mathbf{s}) = \sum_{\mu} x_{\mu} f_{\mu}(\mathbf{s}), \quad (3)$$

где μ — номер пикселя, x_{μ} — искомое пропускание пикселя, а

$$f_{\mu}(\mathbf{s}) = \begin{cases} 1, & \mathbf{s} \in \text{pix}_{\mu}, \\ 0, & \mathbf{s} \notin \text{pix}_{\mu}, \end{cases} \quad (4)$$

функция пропускания пикселя с номером μ , то вероятности совместного срабатывания детекторов (1) выразятся через искомые пропускания пикселей $\{x_{\mu}\}$ как

$$p_{j_1, \dots, j_n} = \sum_{\mu_1, \dots, \mu_n; \mu'_1, \dots, \mu'_n} D_{j_1, \dots, j_n}^{\mu_1, \dots, \mu_n; \mu'_1, \dots, \mu'_n} x_{\mu_1} \dots x_{\mu_n} x_{\mu'_1}^* \dots x_{\mu'_n}^*, \quad (5)$$

где коэффициенты $D_{j_1, \dots, j_n}^{\mu_1, \dots, \mu_n; \mu'_1, \dots, \mu'_n}$ определяются соотношением

$$D_{j_1, \dots, j_n}^{\mu_1, \dots, \mu_n; \mu'_1, \dots, \mu'_n} = \int \prod_{k=1}^n d^2 \mathbf{s}'_k d^2 \mathbf{s}_k f_{\mu'_k}^*(\mathbf{s}'_k) f_{\mu_k}(\mathbf{s}_k) h^*(\mathbf{s}'_k, \mathbf{r}_{j_k}) h(\mathbf{s}_k, \mathbf{r}_{j_k}) \times \\ \times \text{Tr} \left\{ \rho E_0^{(-)}(\mathbf{s}'_1) \dots E_0^{(-)}(\mathbf{s}'_n) E_0^{(+)}(\mathbf{s}_1) \dots E_0^{(+)}(\mathbf{s}_n) \right\}, \quad (6)$$

в котором $h(\mathbf{s}, \mathbf{r})$ — функция рассеяния точки линзы. Следовательно, задача квантового имаджинга состоит в том, чтобы по измеренным частотам совместных срабатываний детекторов в положениях $\{\mathbf{r}_{j_1}, \dots, \mathbf{r}_{j_n}\}$ q_{j_1, \dots, j_n} , которые примерно равны вероятностям p_{j_1, \dots, j_n} , определить пропускания пикселей $\{x_{\mu}\}$ на основе соотношения (5), в котором коэффициенты $D_{j_1, \dots, j_n}^{\mu_1, \dots, \mu_n; \mu'_1, \dots, \mu'_n}$ являются известными величинами.

2. Квазилокальная реконструкция

В качестве решения задачи квантового имаджинга (5) принимаются пропускания пикселей $\{x_\mu\}$, для которых расстояние между экспериментально измеренными частотами срабатывания детекторов q_{j_1, \dots, j_n} и теоретическими вероятностями p_{j_1, \dots, j_n}

$$\sum_{j_1, \dots, j_n} (q_{j_1, \dots, j_n} - p_{j_1, \dots, j_n})^2 \quad (7)$$

минимально при соблюдении требования

$$0, x_\mu, 1 \quad \forall \mu, \quad (8)$$

которое вытекает из смысла функции пропускания света объектом ($0 < A(s) < 1$). Таким образом, решается задача нелинейной оптимизации, в ходе которой ищутся такие пропускания пикселей $\{x_\mu\}$, которые приводят к вероятностям (5) наиболее близким к полученным на эксперименте частотам. Так как количество вероятностей (частот), входящих в сумму (7), равно N^n , а сами вероятности в общем случае зависят от M^{2n} пропусканий, где N и M — количество детекторов и пикселей объекта соответственно, а n — порядок корреляций, то при использовании корреляционных функций высших порядков сложность задачи оптимизации быстро растёт с увеличением числа пикселей, на которые разбивается объект, что представляет проблему при реконструкции больших объектов.

Однако из-за конечности ширины функции рассеяния точки линзы вероятность совместного срабатывания детекторов с номерами $\{j_1, \dots, j_n\}$ p_{j_1, \dots, j_n} существенно зависит только от значений пропускания пикселей, чьи изображения находятся недалеко от детекторов с номерами $\{j_1, \dots, j_n\}$. И наоборот, пиксели с номерами $\{\mu_1, \dots, \mu_n\}$ вносят существенный вклад только в вероятности совместного срабатывания детекторов, которые находятся недалеко от изображений этих пикселей. Поэтому для восстановления прямоугольной области объекта (рис. 1), которую мы будем называть «окном», можно включить в расстояние (7) только вероятности совместного срабатывания детекторов из области, которая является изображением «окна» в линзе. На рис. 1 эта область помечена как «релевантные детекторы» для случая, когда сетка пикселей объекта отображается 1:1 в сетку детекторов. Задачу минимизации можно упростить далее, если считать, что пропускания всех пикселей за пределами «окна» равны постоянным значениям и не варьировать их. Это приведёт к тому, что помимо упрощения расстояния (7) число параметров оптимизации уменьшится, что значительно уменьшит требуемые вычислительные ресурсы. Ошибка, вносимая при этом в найденные пропускания пикселей из «окна», будет зависеть от того, насколько пиксели близки к границе «окна», и от того, насколько истинные значения пропускания пикселей за пределами «окна» отличаются от тех, которые использовались при расчёте расстояния (7). Если значения пропускания пикселей вне «окна» сильно отличаются от истинных, то полученные пропускания пикселей внутри «окна», близких к его границе, будут далеки от истинных и их нужно будет отбросить. Эта область на рис. 1 помечена как «буфер». Однако пропускания пикселей, далеких от границы «окна» (достоверная область на рис. 1), все-равно будут близки к правильным значениям, если «буфер» достаточно велик. Если же пропускания пикселей за пределами «окна» изначально были выбраны близкими к правильным, то не только ответ для пикселей из «окна» будет близок к правильному при любом размере

«буфера», но и ошибка для внутренних пикселей будет меньше, чем ошибка для внешних пикселей, так что итеративный метод сходится.

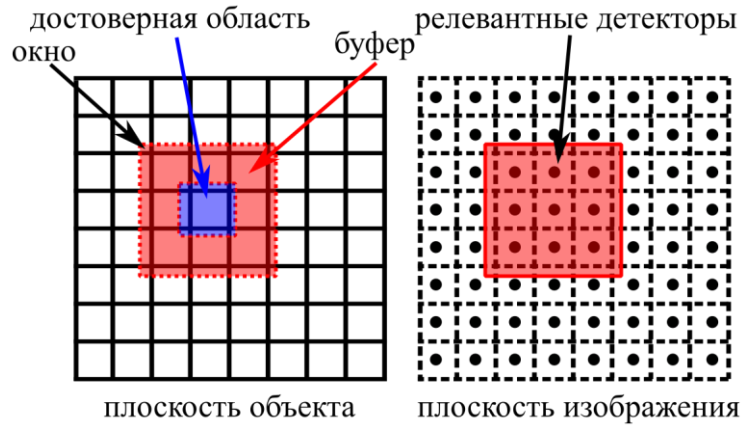


Рисунок 1 — Схематичное изображение «окна»

3. Информация Фишера и сходимость квазилокальной реконструкции

Рассмотренную задачу восстановления объекта можно рассмотреть как задачу отыскания параметров распределения фотоотсчетов с вероятностями (5) по измеренной выборке — частотам совместного срабатывания. Пропускания пикселей при этом выполняют роль параметров распределения. Для матрицы ковариаций вектора несмещенных оценок пропускания пикселей $\mathbf{x} = \{x_1, x_2, \dots\}$ справедливо неравенство Крамера-Рао:

$$\text{cov}(\mathbf{x}, \mathbf{x}) \geq F^{-1}, \quad (9)$$

в котором

$$F_{\mu, \nu} = \sum_{j_1, \dots, j_n} \frac{1}{p_{j_1, \dots, j_n}} \frac{\partial p_{j_1, \dots, j_n}}{\partial x_\mu} \frac{\partial p_{j_1, \dots, j_n}}{\partial x_\nu} \quad (10)$$

матрица Фишера распределения фотоотсчетов. Матрица Фишера определяет степень влияния различных пикселей на получаемые частоты, а её обратная — степень корреляции ошибок в полученных пропусканиях пикселей. На рис. 2(а) представлена матрица Фишера для случая, когда пиксели объекта классически разрешимы. Видно, что она диагональ доминантна, а значит и её обратная будет диагональ доминанта, и при достаточном размере буфера (который определяется шириной обратной матрицы Фишера) квазилокальное восстановление объекта возможно без какой-либо априорной информации о нем.

Если размер пикселя меньше, чем можно различить классически, то обратная матрица Фишера не является диагональ-доминантной. Но если имеется начальное приближение для объекта, так что начальная ошибка для пикселей вне окна мала, как описывалось в предыдущем разделе, и она равномерно ограничена числом ε , то можно показать, что ошибка для центрального пикселя из окна не больше, чем

$$\sum_{\sigma \notin \text{win}} \left| \sum_{\nu \in \text{win}} \tilde{F}_{\mu, \nu}^{-1} F_{\nu, \sigma} \right| \cdot \varepsilon = \delta \cdot \varepsilon, \quad (11)$$

где μ — номер центрального пикселя, win обозначает пиксели из окна, а \tilde{F} — матрица Фишера, взятая только по индексам из окна. График зависимости величины δ от размера буфера для различных размеров пикселей (d_0 — размер пикселя,

соответствующий классическому разрешению) представлен на рис. 2(б). Из него видно, что при любом размере буфера в области, близкой к классическому разрешению, $\delta < 1$ и итеративный метод сходится.

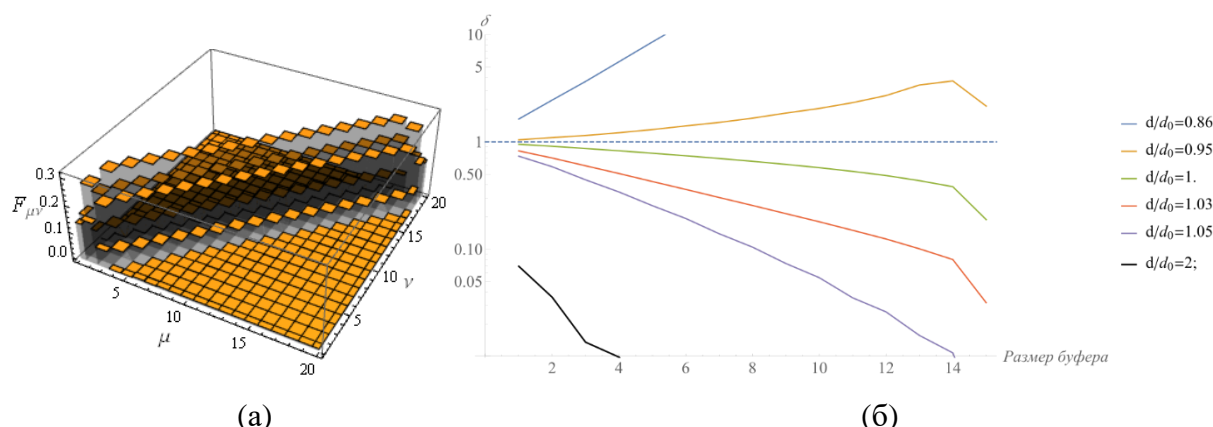


Рисунок 2 — (а) Матрица Фишера для случая классического разрешения пикселей; (б) влияние ошибки в значениях пропуска пикселей вне окна на результат восстановления пикселей внутри окна (достоверные пиксели)

4. Результаты реконструкции

На рис. 3 показан пример применения алгоритма для реконструкции пластинки с щелями, представленной в виде одномерного набора прямоугольных пикселей. Реконструкция выполнялась по частотам парных срабатываний фотодетекторов, пропорциональных корреляционной функции второго порядка $G^{(2)}$. Пластика освещалась светом, полученным в результате спонтанного параметрического распада, который представлял собой набор пар перепутанных фотонов.

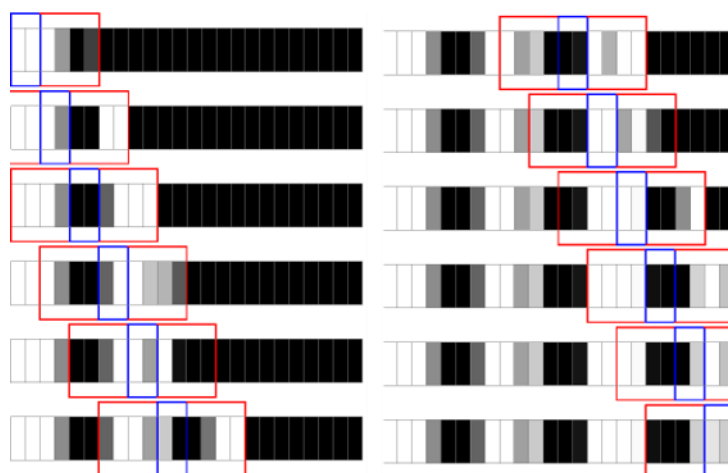


Рисунок 3 — Пример квазилокальной реконструкции одномерного объекта. Синяя рамка ограничивает достоверную область «окна», а красные рамки ограничивают «буфер»

Благодарности

Авторы выражают благодарность за поддержку проекту SUPERTWIN рамочной программы Европейского Союза «Горизонт-2020» № 686731, проекту БРФФИ Ф18У-006 и ГПНИ «Конвергенция-2020» (задание 3.8). Также авторы выражают благодарность Институту прикладной физики Бернского университета, Швейцария за выполнение экспериментов.

Літэратура

1. Shih Y. / Quantum imaging // IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics. — 2007. — Vol. 13. — № 4. — P. 1016-1030.
2. Glauber R. J. / Optical coherence and photon statistics // Quantum Theory of Optical Coherence: Selected Papers and Lectures. — Weinheim: Wiley, 2007. — P. 23-182.

Fisher information approach to the problem of quasi local iterative image reconstruction

A. Sakovich, A. Mikhalychev, I. Karuseichyk, D. Mogilevtsev

*B. I. Stepanov Institute of Physics NAS of Belarus, Nezavisimosti ave. 68, Minsk 220072
Belarus*

E-mail: sakovich.2.718281828459045@gmail.com

The problem of image reconstruction from correlation functions of light of different order with minimal computational resources required is considered. An iterative “quasi local” technique, when different parts of the object are reconstructed sequentially, yet taking into account all object information available in each step, is proposed. The technique is analysed from Fisher information perspective and its convergence criteria are presented. The technique is then applied to experimental data processing.

Keywords: Fisher information, Fisher matrix, quantum imaging.

Оптика, лазерная физика и оптические технологии

Влияние добавок Ce, Mg, Al и В на структурные и спектрально-люминесцентные свойства золотосодержащих кварцевых золь-гель стекол

К. А. Акиншев, В. А. Янковская

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

Разработана методика синтеза и изучены структурные и спектральные свойства Au-содержащих кварцевых гель-стекол, легированных Ce, Mg, Al и В. Установлено, что формирование $(Au^0)_n$ наночастиц в этих стёклах происходит уже на стадии термообработки ксерогелей. После спекания ксерогелей наиболее эллипсоидальные наночастицы золота характерны для В-Au-содержащего кварцевого стекла, а наиболее сфероидальные – для Ce-Au-содержащего; в Al-Au-содержащем стекле значительная доля золота присутствует в виде ионов и/или кластеров Al-Au. Отжиг стекол на воздухе при $T \leq 1000^\circ\text{C}$ практически не влияет на положение и форму полосы поверхностного плазмонного резонанса наночастиц $(Au^0)_n$; в Al-Au-содержащем же стекле значительно возрастает доля ионов золота и/или комплексов Al-Au. Дифрактометрическое исследование синтезированных образцов не выявило присутствия фазы Au, что может свидетельствовать о малых размерах и концентрации золотых наночастиц.

Ключевые слова: кварцевые стёкла, золь-гель синтез, наночастицы золота.

1. Методика эксперимента

Были синтезированы модифицированным золь-гель методом и термообработаны при различных температурах стекла следующих составов (масс. %): 1.0Au-99.0SiO₂ (1), 0.5Au-1.0MgO-98.5SiO₂ (2), 0.5Au-1Al₂O₃-98.5SiO₂ (3) 0.5Au-0.4Ce₂O₃-99.1SiO₂ (4) и 0.5Au-1.0B₂O₃-98.5SiO₂ (5). Исследование их структуры осуществлялось с использованием дифрактометра ДРОН 3.0, сканирующего электронного микроскопа LEO 1420 и спектрофотометра Cary-500.

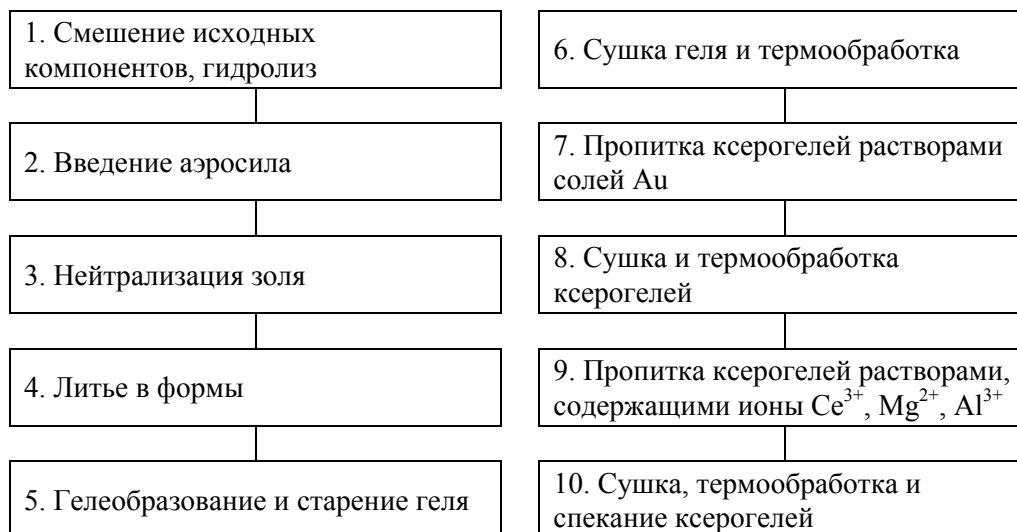


Рис. 1 – Схема золь-гель синтеза активированных кварцевых стекол

2. Структурные и спектральные свойства синтезированных Au-содержащих кварцевых гель-стекол

Установлено, что наночастицы золота в стёклах формируются уже в процессе термообработки ксерогелей, о чем свидетельствовало появление характерной

красноватой окраски. В спечённых кварцевых стёклах, судя по спектрам светоослабления (рис. 1) и микрофотографиям, наиболее эллипсоидальные наночастицы золота присутствуют в В–Au-содержащем кварцевом стёкле, а наиболее сфероидальные – в Се–Au-содержащем.

Отжиг на воздухе при $T = 970^\circ\text{C}$ в течение 25 часов Au-, Au–В-, Au–Се- и Au–Mg-содержащих стекол оказывает незначительное влияние на интенсивность и форму полосы ППР в соответствии с рисунком 2б. В то же время в спектре Au–Al-содержащего стекла наблюдается значительное (примерно вдвое) возрастание интенсивности полосы при $\lambda \approx 260$ нм, которое можно объяснить реализацией хорошо известного процесса самоокисления кварцевого гидроксил-содержащего стекла [1]. Логично полагать, что он сопровождается окислением поверхностных атомов золотых наночастиц. При этом незначительное снижение интенсивности полосы ППР свидетельствует о достаточно большом значении силы осциллятора для абсорбционного перехода при $\lambda \approx 260$ нм.

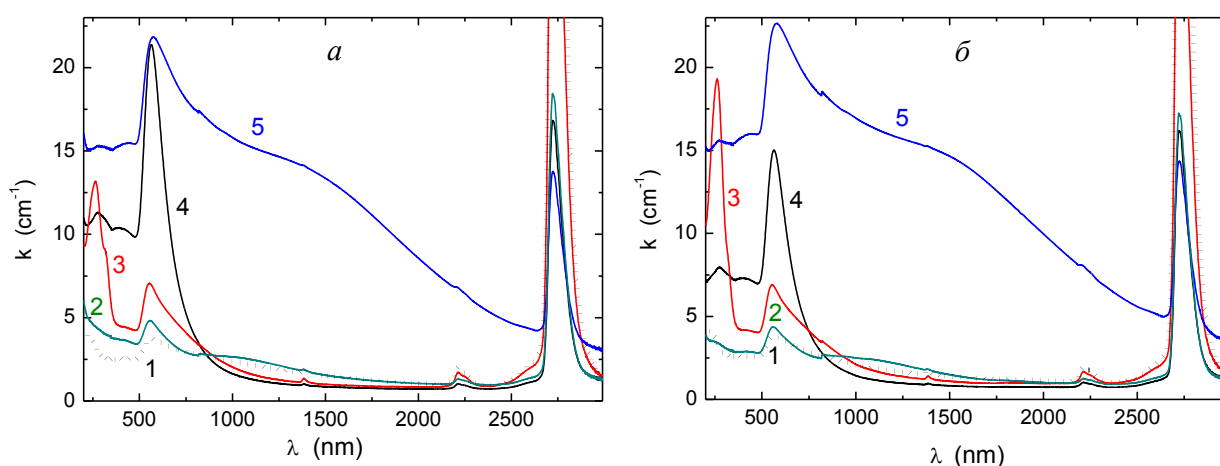


Рис. 2 – Спектры светоослабления синтезированных кварцевых гель-стёкол исходных (а) и после термообработки (б) при $T = 970^\circ\text{C}$ в течение 25 часов. Номера кривых соответствуют номерам экспериментальных образцов стекла.

Дифрактометрическое исследование синтезированных образцов не выявило, в соответствии с рисунком 3, присутствия фазы Au, что может свидетельствовать о малых размерах и концентрации наночастиц $(\text{Au}^0)_n$.

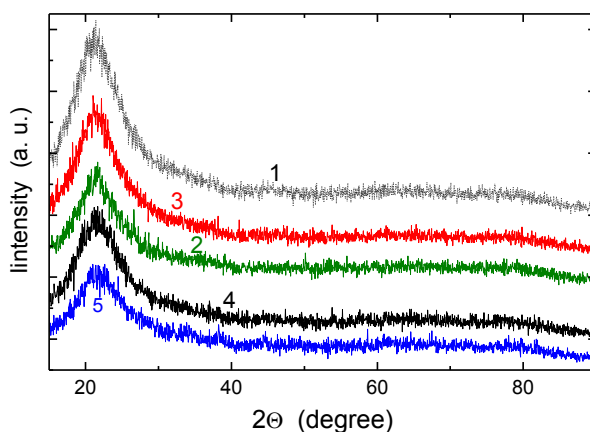


Рис. 3 – Дифрактограммы исходных синтезированных стёкол. Номера кривых соответствуют номерам экспериментальных образцов стекла.

Заклучение

Таким образом, разработана методика синтеза кварцевых гель-стёкол с наночастицами золота и исследовано влияние на их структурные и спектральные свойства дополнительного легирования бором, алюминием, церием и магнием. Установлено, что наночастицы золота в этих стёклах формируются уже на стадии термообработки ксерогелей, причём в В-, Се-, и Mg-содержащих ксерогелях при гораздо более низких температурах, чем в Al-содержащем. После спекания ксерогелей наиболее эллипсоидальные наночастицы золота характерны для В–Au-содержащего кварцевого стекла, а наиболее сфероидальные – для Се–Au-содержащего; в Al–Au-содержащем стекле имеет место реализация значительной доли золота в виде ионов и/или кластеров Al–Au. Отмечается, что отжиг этих стекол на воздухе при $T \leq 1000^\circ\text{C}$ практически не влияет на положение и форму полосы поверхностного плазмонного резонанса наночастиц золота. При этом для Al–Au-содержащего стекла имеет место значительное увеличение доли ионов золота и/или комплексов Al–Au.

Причины наблюдаемых эффектов и возможные пути использования таких стекол обсуждаются.

Литература

1. G.E. Malashkevich, E.N. Poddenezhny, I.M. Melnichenko, A.A. Boiko // J. Non-Cryst. Solids. – 1995. – Vol. 188. – P. 107-117.

Influence of doping with Ce, Mg, Al and B on the structural and spectral and luminescent properties of Au-containing sol-gel silica glasses

K. A. Akinshau, V. A. Yankovskaya

*B. I. Stepanov Institute of Physics, NASB, 220072 Minsk, Belarus
e-mail: akinshau@ifanbel.bas-net.by*

The synthesis method of Au-containing sol-gel silica glasses doped with Ce, Mg, Al, and B was developed. Structural and spectral properties of these glasses were studied. It is found, that gold nanoparticles are formed during the high-temperature treatment procedure of xerogels. After sintering of xerogels, most elliptical gold nanoparticles are characteristic of B-Au-containing silica glass and most spherical ones are characteristic of Ce-Au-containing glass. In Al-Au-glass much of Au exist in ionic form and/or in Al-Au clusters. Annealing of these glasses at $T \leq 1000^\circ\text{C}$ doesn't affect the position and the shape of $(\text{Au}^0)_n$ SPR-band but in Al-Au-containing glass it results in a significant increase of the share of Au^{3+} ions and/or Au-Al clusters. XRD studying didn't show a presence of the Au phase, what could be explained by small sizes and concentrations of gold nanoparticles in glasses.

Keywords: silica glasses, luminescence, gold nanoparticles.

Механическое действие света на неоднородные анизотропные частицы

Р.Х. Альварес Родригес, А.В. Новицкий

Белорусский государственный университет, 220030 Минск, Беларусь

E-mail: novitsky@bsu.by

Проведен расчет оптических сил, действующих на неоднородные анизотропные сферические частицы в полях различных электромагнитных пучков: плоской волны, пары плоских волн и непараксиального бесселева пучка. Вычисление рассеянных полей на неоднородном объекте выполнено с помощью операторного метода. Полученные результаты играют важную роль в современной оптике, позволяя описывать движение сложных микрочастиц в световых полях.

Ключевые слова: электромагнитные волны, рассеяние света, оптические силы.

Введение

Поток фотонов (оптический пучок) обладает импульсом, который может передаваться объектам, заставляя их двигаться в требуемом направлении. При этом на объекты действует механическая сила, чье направление обычно связано с эффектами градиента интенсивности пучка и направления потока энергии. Для небольших микрочастиц по сравнению с длиной волны излучения преобладающей является градиентная сила, и на этом основана работа оптических пинцетов [1,2], способных перемещать частицы почти произвольно. Оптические пинцеты имеют ограниченную область воздействия вблизи фокуса пучка, и для выхода из нее требуется подстройка параметров системы. Световые пучки без градиента интенсивности (плоская волна, бесселев пучок) способны воздействовать примерно постоянной силой на больших масштабах. При этом оптическая сила может быть обусловлена не привычным световым отталкиванием (давлением падающего потока энергии) [3], но притяжением [4,5]. Притяжение имеет интерференционную природу, благодаря чему происходит конверсия поперечного потока энергии пучка в продольный с последующей передачей импульса в направлении, противоположном волновому вектору падающей волны [6]. Целью работы является исследование влияния типа пучка и неоднородности частицы на возбуждение мультипольных резонансов и возникновение притягивающих оптических сил. Используется гауссова система единиц.

1. Неоднородные частицы в поле действия оптических сил

Рассмотрим неоднородные сферические частицы радиуса R в пустоте, освещаемые монохроматическим волновым пучком угловой частоты ω вдоль оси z (напряженности полей \mathbf{E}_{inc} , \mathbf{H}_{inc}). Неоднородная анизотропная частица моделируется согласно работам [7,8]. В рассматриваемых неоднородных средах уравнения Максвелла решаются аналитически, после чего граничные условия позволяют найти электромагнитные поля \mathbf{E}_{sc} , \mathbf{H}_{sc} , рассеянные на таких частицах.

В работе рассмотрены два типа неоднородных объектов. Волны в первой частице описываются сферическими функциями Бесселя, как в однородной частице, а тензоры диэлектрической $\hat{\epsilon}$ и магнитной $\hat{\mu}$ проницаемостей имеют вид [7]

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_1 \left(h_0 + h_2 k_0^2 r^2 \right)^{-1} \mathbf{e}_r \otimes \mathbf{e}_r + \epsilon_1 (1 - \mathbf{e}_r \otimes \mathbf{e}_r), \quad \hat{\mu} = \mu_1 \left(h_0 + h_2 k_0^2 r^2 \right)^{-1} \mathbf{e}_r \otimes \mathbf{e}_r + \mu_1 (1 - \mathbf{e}_r \otimes \mathbf{e}_r). \quad (1)$$

где ε_1 , μ_1 , h_0 и h_2 — постоянные, $(\mathbf{a} \otimes \mathbf{b})_{ij} = a_i b_j$ — тензорное произведение векторов, r — радиальная координата, $k_0 = \omega/c$ — волновое число в вакууме. Однородная частица соответствует параметрам $h_0=1$ и $h_2=0$. Неоднородность другого вида обеспечивает возникновение решений в виде смеси гармонической функции и функции Эйри. Тензоры проницаемостей и гирации $\hat{\kappa}_{\pm}$ такой бианизотропной частицы равны [8]

$$\hat{\varepsilon}(r) = a\hat{\mu} = \varepsilon_1(r)\mathbf{e}_r \otimes \mathbf{e}_r + \varepsilon_2(1-\mathbf{e}_r \otimes \mathbf{e}_r), \quad \hat{\kappa}_{\pm}(r) = \kappa_1(r)\mathbf{e}_r \otimes \mathbf{e}_r \pm \kappa_2(1-\mathbf{e}_r \otimes \mathbf{e}_r), \quad (2)$$

где $\varepsilon_1(r) = y_1 r^{-3} - y_2 r^{-2}$, $\kappa_1(r) = y_1 r^{-3} + y_2 r^{-2}$, и a , y_1 , y_2 , ε_2 , κ_2 — постоянные величины. Материальные параметры бианизотропной среды задают индукции электрического и магнитного полей соответственно как $\mathbf{D} = \hat{\varepsilon}\mathbf{E} + \hat{\kappa}_+\mathbf{H}$ и $\mathbf{B} = \hat{\mu}\mathbf{E} + \hat{\kappa}_-\mathbf{H}$.

Оптическая сила может быть рассчитана интегрированием по поверхности, охватывающей частицу, согласно

$$\mathbf{F} = \oint_S \hat{T} ds, \quad \hat{T} = \frac{1}{8\pi} \text{Re} \left(\mathbf{E} \otimes \mathbf{E}^* + \mathbf{H} \otimes \mathbf{H}^* - \frac{1}{2} (|\mathbf{E}|^2 + |\mathbf{H}|^2) \right), \quad (3)$$

где \hat{T} — усредненный по времени тензор натяжений Максвелла, поля в (3) — сумма падающего (\mathbf{E}_{inc} , \mathbf{H}_{inc}) и рассеянного (\mathbf{E}_{sc} , \mathbf{H}_{sc}) полей. Для расчета полей, рассеянных неоднородными частицами, применяется операторная теория [8].

Исследуются три электромагнитных пучка, не обладающие градиентом интенсивности в направлении оптической оси z : плоская волна, пара плоских волн с углами падения $\pm\psi$ по отношению к оптической оси и непараксиальный бесселев пучок. Поля первых двух пучков могут быть описаны единым образом согласно

$$\mathbf{E}_{\text{inc}} = A e^{ik_z z} \cos(k_x x) \mathbf{e}_y, \quad \mathbf{H}_{\text{inc}} = k_0^{-1} A e^{ik_z z} [-k_z \cos(k_x x) \mathbf{e}_x + ik_x \sin(k_x x) \mathbf{e}_z]. \quad (4)$$

Здесь введены единичные векторы \mathbf{e}_x , \mathbf{e}_y и \mathbf{e}_z вдоль координатных осей, A — амплитуда волны, $k_x = k_0 \sin\psi$ и $k_z = k_0 \cos\psi$ — проекции волнового вектора. Плоской волне соответствует $\psi=0^\circ$.

Непараксиальный бесселев пучок — устойчивая волновая структура, представляющая собой суперпозицию плоских волн, чьи волновые векторы лежат на конусе с углом 2ψ при вершине. Поля бесселева пучка могут быть представлены в виде [5]

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{\text{inc}} &= A e^{im\varphi + ik_z z} \left[J_m(k_x \rho) c_2 \mathbf{e}_z - \frac{k_0}{k_x} c_1 \mathbf{e}_z \times \mathbf{b} + \frac{k_z}{k_x} c_2 \mathbf{b} \right], \\ \mathbf{H}_{\text{inc}} &= A e^{im\varphi + ik_z z} \left[J_m(k_x \rho) c_1 \mathbf{e}_z + \frac{k_0}{k_x} c_2 \mathbf{e}_z \times \mathbf{b} + \frac{k_z}{k_x} c_1 \mathbf{b} \right], \end{aligned} \quad (5)$$

где $\mathbf{b} = iJ'_m \mathbf{e}_\rho - \frac{m}{k_x \rho} J_m \mathbf{e}_\varphi$, (ρ, φ, z) — цилиндрические координаты, \mathbf{e}_ρ , \mathbf{e}_φ и \mathbf{e}_z — базисные векторы, J_m и J'_m — функция Бесселя первого рода порядка m и ее производная, c_1 и c_2 определяют поляризацию пучка. Параксиальный бесселев пучок характеризуется малыми значениями угла ψ .

Полагаем, что частица находится на оси пучка, так что силы в поперечном сечении скомпенсированы, и существует только одна компонента силы F_z .

2. Результаты численных расчетов

Указанные выше волновые пучки использовались ранее для изучения их воздействия на однородные частицы. На рис. 1 показано, что плоская волна лишь отталкивает микрочастицы без усиления, так как импульс падающей волны всегда больше импульса прошедшей. Уменьшая импульс падающей волны вдоль оптической оси пучка за счет косого падения под углом ψ (кривые 2 и 3 на рис. 1), при некоторых значениях параметра размера k_0R можно перенаправить излучение вперед и за счет интерференции мультипольных моментов добиться отрицательной, притягивающей силы [4,5]. При этом для пары плоских волн $k_0R > 2.5$ и требуется участие квадрупольных моментов, тогда как тянущая сила в непараксиальных бесселевых пучках появляется благодаря эффективному возбуждению электрических и магнитных дипольных моментов (k_0R вблизи 1.2).

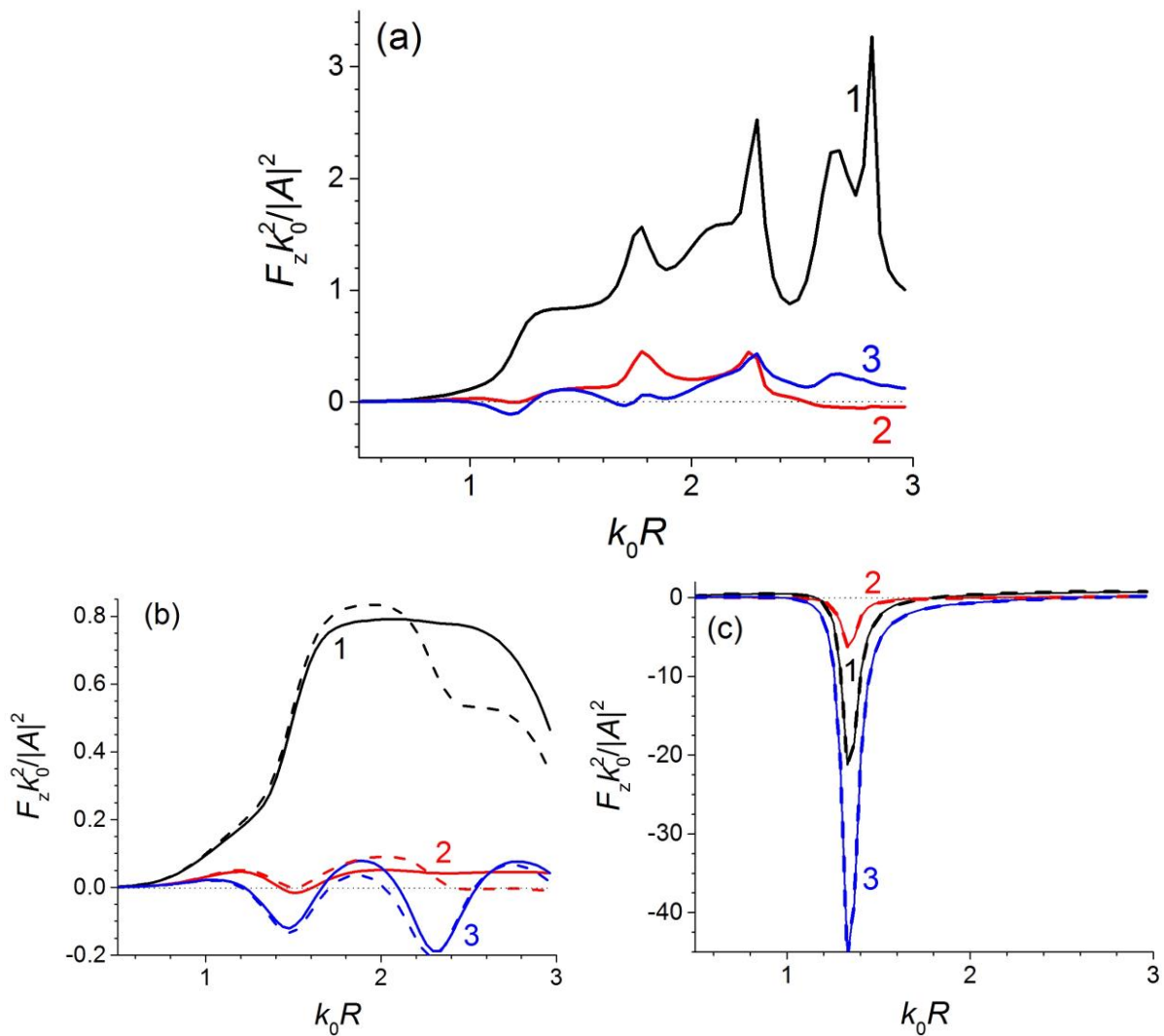


Рис. 1. Оптическая сила, действующая со стороны плоской волны (кривая 1), пары плоских волн (2) и непараксиального бесселева пучка (3) на (а) однородные с показателем преломления 2.4 и (б,с) неоднородные сферические частицы согласно соответственно формуле (1) с параметрами $\epsilon_1=2.4^2$, $\mu_1=1$, $h_0=1$ и $h_2=1$ и формуле (2) с параметрами $\epsilon_2=1$, $\kappa_2=i$, $a=1$, $y_1=1$, $y_2=1$. Параметры пучков: $\psi=70^\circ$, $c_1=1$ и $c_2=i$.

Штриховые линии соответствуют силам в дипольном приближении.

Подобный эффект достигается и в случае неоднородных частиц на рис. 1(b). Однако для пары плоских волн сила притяжения теперь обусловлена взаимодействием дипольных моментов (см. штриховые линии для дипольного приближения). Более сильный эффект притяжения возникает в случае бесселевого пучка. Он существует как в дипольном приближении, так и с учетом высших мультипольных порядков. Более того, сила скорее притягивающая, чем отталкивающая, и имеет выраженный осциллирующий характер.

В случае неоднородности на рис. 2(с) притягивающая сила имеет другую природу. Она обусловлена дипольными моментами, которые благодаря киральности материальных параметров включают в себя как электрическую, так и магнитоэлектрическую поляризуемости вида $\mathbf{p} = \alpha_e \mathbf{E} + \alpha_{em} \mathbf{H}$ и $\mathbf{m} = \alpha_m \mathbf{H} + \alpha_{me} \mathbf{E}$ [9]. Именно киральный отклик позволяет получить притягивающую силу даже для плоской волны. Дипольный характер сил продемонстрирован на рисунке совпадением кривых точного решения и дипольного приближения. Киральный бесселев пучок усиливает эффект, как показано кривой 3 на рис. 2(с).

Заключение

Для двух типов неоднородных анизотропных частиц с аналитическими решениями волновых уравнений были найдены рассеянные поля и оптические силы при падении плоской волны, пары плоских волн и непараксиального бесселева пучка. Продemonстрирована тянущая оптическая сила, возникающая благодаря двум механизмам: взаимодействию мультипольных моментов и киральности частицы.

Литература

1. Ashkin A., Dziedzic M.J., Bjorkholm E.J., Chu S. / Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles // Optics Letters.– 1986.– Vol. 11.– P. 288-290.
2. Grier D.G. / A revolution in optical manipulation // Nature Photonics.– 2003.– Vol. 424.– P. 810–816.
3. Lebedew P.N. / Untersuchungen über die Druckkräfte des Lichtes // Annalen der Physik.– 1901.– Vol. 6.– P. 433–460.
4. Chen J., Ng J., Lin Z., Chan C.T. / Optical pulling force // Nature Photonics.– 2011.– Vol. 5.– P. 531–534.
5. Novitsky A., Qiu C.-W., Wang H. / Single Gradientless Light Beam Drags Particles as Tractor Beams // Phys. Rev. Lett.– 2011.– Vol. 107.– 203601.
6. Gao D., Novitsky A., Zhang T., Cheong F.C., Gao L., Lim C.T., Luk'yanchuk B., Qiu C.-W. / Unveiling the correlation between non-diffracting tractor beam and its singularity in Poynting vector // Laser & Photonics Reviews.– 2015.– Vol. 9.– P. 75–82.
7. Новицкий А.В., Альварес Родригес Р.Х., Галынский В.М. / Сферические бесселевы решения уравнений Максвелла в неоднородных вращательно-симметричных средах // Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика.– 2017.– № 1.– С. 52-60.
8. Novitsky A., Shalin, A.S., Lavrinenko A.V. / Spherically symmetric inhomogeneous bianisotropic media: Wave propagation and light scattering // Phys. Rev. A.– 2017.– Vol. 95.– 053818.
9. Canaguier-Durand A., Genet C. / Chiral route to pulling optical forces and left-handed optical torques // Phys. Rev. A.– 2015.– Vol. 92.– 043823.

Mechanical action of light on inhomogeneous anisotropic particles

R.J. Alvarez-Rodriguez, A.V. Novitsky

Belarusian State University, 220030 Minsk, Belarus

E-mail: novitsky@bsu.by

We calculate the optical forces acting on the inhomogeneous anisotropic spherical particles in the fields of different electromagnetic beams: plane wave, couple of plane waves and nonparaxial Bessel beam. Calculation of the fields scattered by inhomogeneous objects is carried out using the operator approach. The results obtained can be important in modern optics to describe complex microparticles in light fields.

Keywords: electromagnetic waves, light scattering, optical forces.

Определение положения оси неидеального бesselева светового пучка высшего порядка

И. В. Балыкин^{a, b}, Т. А. Железнякова^b, А. А. Рыжевич^a

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

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

E-mail: tol@dragon.bas-net.by

Предложен и апробирован метод определения положения оси экспериментально сформированных бesselевых световых пучков высших порядков, не обладающих осевой симметрией. С использованием программных средств анализируется и обрабатывается зарегистрированное экспериментально цифровое изображение поперечного распределения интенсивности светового пучка, после чего производится кластеризация пикселей с целью выделения приосевого кольцевого максимума интенсивности с последующей аппроксимацией эллипсом. Центр аппроксимирующего эллипса используется в качестве центра распределения интенсивности. Нахождение центра распределения позволяет точнее задать начальное приближение для ускорения подбора аппроксимирующей функции Бесселя при расчете параметров качества неидеального бesselева светового пучка высшего порядка. Предложенный метод применим для многокольцевых световых пучков других типов, имеющих на своей оси минимум интенсивности.

Ключевые слова: бesselев световой пучок высшего порядка, качество бesselева светового пучка, ось светового пучка, параметры светового пучка, распределение интенсивности.

Введение

Бesselевы световые пучки высших порядков (БСП_{*n*}) – это аксиально симметричные когерентные световые поля, радиальное распределение интенсивности в поперечном сечении которых описываются квадратом функции Бесселя первого рода *n*-го порядка, где *n* – целое число, отличное от нуля. В настоящее время БСП_{*n*} вызывают повышенный научный интерес благодаря наличию у них винтовой дислокации волнового фронта, из-за которой на оси пучка формируется минимум интенсивности, окруженный в идеальном случае узким кольцевым максимумом интенсивности, диаметр которого может сохраняться практически неизменным во всей зоне существования БСП_{*n*}. К сожалению, в связи с несовершенством оптических элементов кольцевые максимумы интенсивности экспериментально сформированных БСП_{*n*}, особенно приосевой, зачастую искажены в большей или меньшей степени и не имеют осевой симметрии. Между тем, в некоторых случаях, например в профилометрии, требуется формировать БСП_{*n*} с распределением интенсивности, как можно более близким к идеальному. Более того, для корректной оценки качества объекта необходимо знать параметры качества самого светового пучка, являющегося своеобразным инструментом.

Для бesselевых световых пучков (БСП) нулевого порядка нами в [1] введены параметры качества, пригодные и для БСП_{*n*}, однако при аппроксимации экспериментальных распределений интенсивности соответствующими функциями Бесселя возникла необходимость как можно более точно определять положение оси светового пучка. Использование для этой цели метода моментов [2, 3] в случае БСП_{*n*} не дает достаточно точных результатов из-за наличия минимума интенсивности на оси пучка. Для исключения влияния на расчеты положения оси пучка неоднородности интенсивности по азимутальной координате в экспериментальных БСП_{*n*} необходимо учитывать в большей степени геометрические, чем мощностные характеристики пучка. Основываясь на этом положении, мы поставили цель разработать универсальный

метод, позволяющий эффективно и точно определять центр поперечного распределения интенсивности многокольцевого светового пучка, имеющего на оси минимум интенсивности.

1. Последовательность процедур для определения положения оси БСП высшего порядка

Разработанный нами метод определения положения оси экспериментального БСП_n (использованный в качестве примера неидеальный БСП₂ показан на Рис. 1,а) состоит из нескольких этапов.

1.1. Бинаризация изображения поперечного распределения по порогу.

Для формирования набора точек используется процедура бинаризации изображения. Переход от исходного изображения к бинаризованному производится с использованием преобразования вида

$$I_{ij}^* = \begin{cases} 1, & I_{ij} \geq \theta \\ 0, & I_{ij} < \theta \end{cases},$$

где I_{ij} – интенсивность пиксела в i -й строке и j -ом столбце исходного изображения, I_{ij}^* – интенсивность пиксела в i -й строке и j -ом столбце преобразованного изображения, θ – порог интенсивности. Пример выполнения бинаризации с порогом $\theta = 0.4 I_{\max}$ приведен на Рис. 1,б.

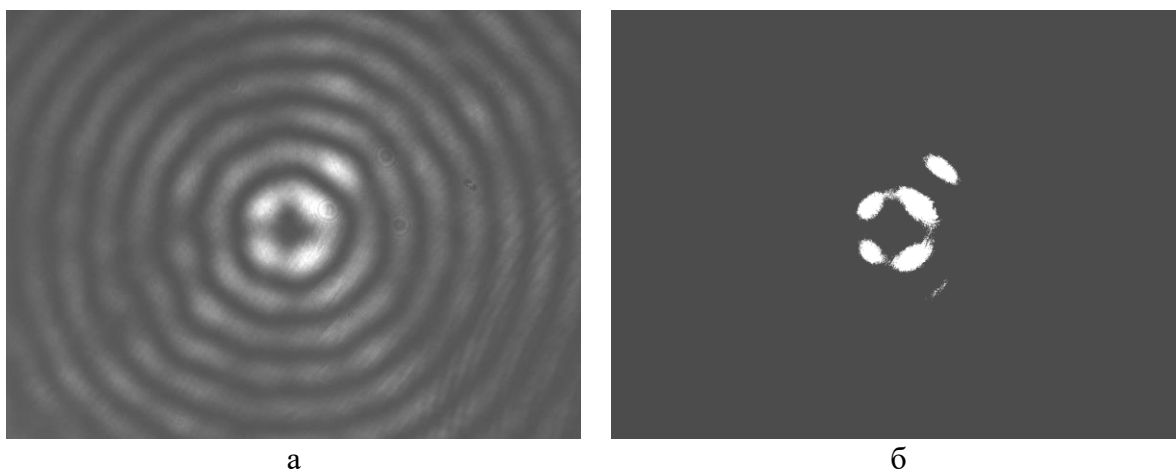


Рис. 1. Исходное (а) и бинаризованное (б) изображение неидеального БСП₂

1.2. Получение координат ненулевых пикселей (далее используется также термин «точки»).

Из бинаризованного изображения строится таблица координат ненулевых пикселей, которая затем используется для дальнейшего анализа.

Таблица. Координаты ненулевых пикселей

i	X	Y
1	x_1	y_1
2	x_2	y_2
3	x_3	y_3
...
N	x_N	y_N

1.3. Первичная кластеризация по методу k -средних для уменьшения числа точек.

Для сокращения объема выборки используется промежуточная первичная кластеризация по методу k -средних [4], суть которого состоит в минимизации суммарного квадратичного отклонения точек кластеров от центров этих кластеров. В качестве объектов кластеризации использовались ненулевые пикселы, полученные в этапе 2, а в качестве признаков объектов естественным образом выступали их координаты. Метрика пространства признаков – евклидова. Пример выполнения первичной кластеризации приведен на Рис. 2. На нем различными цветами обозначены области точек, принадлежащих различным кластерам, жирными черными точками обозначены «центры масс» кластеров.

1.4. Формирование кольцевых кластеров по центрам первичных кластеров с использованием алгоритма DBSCAN. Центры определяются по методу среднего [mean]).

Поскольку поперечное распределение интенсивности имеет форму кольца, необходимо применение более сложных алгоритмов кластеризации, отличных от k -средних. Одним из наиболее популярных решений в подобных задачах является алгоритм DBSCAN (Density-Based Spatial Clustering of Applications with Noise, плотностной алгоритм пространственной кластеризации в присутствии шума) [5]. Суть алгоритма состоит в группировании плотно расположенных объектов (объектов с наибольшим количеством ближайших соседей) и отбросу объектов, лежащих в областях с малой плотностью (объектов, для которых ближайшие соседи достаточно далеки). В качестве параметров используется две величины: порог ε , определяющий минимальное расстояние между точками, необходимое для подтверждения их «соседства» и minPts – минимальное число «соседей», необходимое для того, чтобы считать объект «основным объектом» (core point) кластера. Для определения этих параметров необходимо использование эвристик, основанных на структуре исходных данных. Параметр minPts устанавливается равным 3, как минимальное возможное значение, имеющее смысл, поскольку «шум» в исходных данных фактически отсутствует. Величина порога ε определяется как 10-перцентиль (величина, отделяющая 10 % наименьших значений) распределения расстояний между центрами первичных кластеров. Опыт показывает, что такая эвристика позволяет в большинстве случаев избежать объединения центрального и внешнего колец в один кластер. Пример гистограммы расстояний между центрами первичных кластеров и соответствующий 10-перцентиль (изображен жирной вертикальной чертой) изображены на Рис. 3.

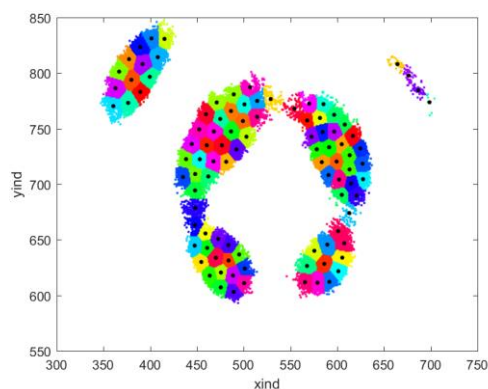


Рис. 2. Результат применения первичной кластеризации к бинаризованному изображению

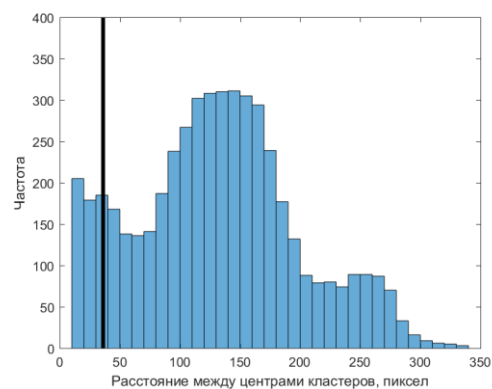


Рис. 3. Пример гистограммы расстояний между кластерами

Пример конечного результата кластеризации центров первичных кластеров методом DBSCAN изображен на Рис. 4.

1.5. Выбор наибольшего кластера из полученных в пункте 4 и его агрегация с кластерами, превышающими по численности объектов половину его объема.

В случае, если центральное кольцо сильно неоднородно по интенсивности, использование метода DBSCAN иногда приводит к его сегментации (формированию из первичных кластеров набора некольцевых кластеров, лежащих по кольцу) и, как следствие, неверному определению положения оси пучка. Для избежания этого эффекта используется процедура агрегации сегментных кластеров в кольцевой. Суть процедуры состоит в объединении кластеров, численность объектов в которых превышает половину наибольшего сегментного кластера. Дальнейшие процедуры производятся над полученным укрупненным кластером.

1.6. Построение для точек из пункта 5 аппроксимирующего эллипса.

Для построения аппроксимирующего эллипса используется функция MATLAB `fit_ellipse` [6]. Аппроксимация производится по методу наименьших квадратов. Результатом аппроксимации служит набор параметров, характеризующих положение и форму эллипса. В качестве оценки положения оси пучка используется центр аппроксимирующего эллипса (Рис. 5).

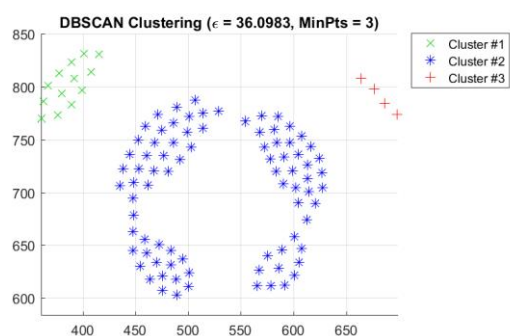


Рис. 4. Пример результата кластеризации DBSCAN

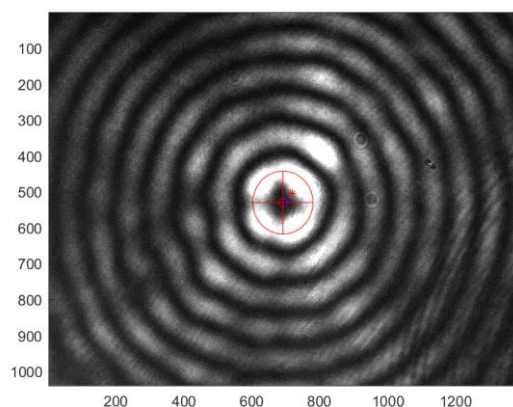


Рис. 5. Пример аппроксимации кластера эллипсом

Заключение

Разработанный метод достаточно надежно позволяет находить центры поперечных распределений экспериментально полученных БСП_п, не обладающих осевой симметрией. После нахождения положения центра радиальные распределения интенсивности вдоль лучей, проведенных из центра, аппроксимируются функциями Бесселя n -го порядка, по которым рассчитываются предложенные в [1] параметры качества БСП: коэффициент круглости, коэффициент постоянства и средняя оценка скорректированного коэффициента детерминации для аппроксимаций $R^2_{\text{ср}}$, а также удобные для восприятия максимальные относительные отклонения от среднего значения по интенсивности и радиусу для приосевого кольцевого максимума. Метод является универсальным в том смысле, что позволяет определять положение центра распределения, т. е. положение оси не только для БСП_п, но и для других многокольцевых пучков, имеющих на оси минимум интенсивности, что впоследствии существенно ускоряет определение других параметров этих пучков.

Данная работа выполнена в рамках задания 1.1.01 «Разработка физических основ распространения и преобразования квазибездифракционных вихревых световых пучков нового типа в анизотропных, неоднородных и рассеивающих средах и создание на этой основе инновационных диагностических оптико-электронных устройств» Государственной программы научных исследований «Фотоника, опто- и микроэлектроника», действующей в 2016-2020 гг. (№ гос. регистрации 20160091).

Литература

1. А. А. Рыжевич, И. В. Балыкин, Т. А. Железнякова. / Параметры качества бесселевых световых пучков нулевого порядка // Журн. прикл. спектр. – 2018. – Т. 85, № 1. – С. 144–153.
2. Ю.А. Ананьев, А.Я. Бекшаев. / Теория моментов интенсивности произвольных световых пучков // Оптика и спектроскопия. – 1997. – Т. 76, № 4. – С. 624–635.
3. И.В. Балыкин, В.А. Базылевич, Т.А. Железнякова, С.В. Солоневич, А.А. Рыжевич. / Использование различных программных средств для определения характеристик светового пучка // Молодежь в науке – 2015. Приложение к журналу Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. – 2015. – Ч. 4. – С. 3–11.
4. J. MacQueen. / Some methods for classification and analysis of multivariate observations // Proceedings of the Fifth Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability, 21.06–18.07.1965 and 27.12.1965–7.01.1966 / Univ. of California; eds: Lucien M. Le Cam and Jerzy Neyman. – Berkeley and Los Angeles, Calif.: University of California Press, 1967. – Volume 1: Statistics. – P. 281–297.
5. M. Ester, H.-P. Kriegel, J. Sander, X. Xu. / A density-based algorithm for discovering clusters in large spatial databases with noise // Proceedings of the Second International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining (KDD-96), Portland, USA, 2–4.08.1996 / Eds: Simoudis, Evangelos; Han, Jiawei; Fayyad, Usama M. – Palo Alto, Calif.: AAAI Press, 1996. – P. 226–231.
6. Ohad Gal [Electronic resource] / MathWorks. – Mode of access: <https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/3215-fit-ellipse>. – Date of access: 20.03.2018.

Determination of nonideal high order Bessel light beam axis location

I. V. Balykin ^{a, b}, T. A. Zheleznyakova ^b, A. A. Ryzhevich ^a

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

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

E-mail: tol@dragon.bas-net.by

We proposed and tested the method for determination of experimentally formed high order Bessel light beam that has not axial symmetry. With special software tools we analyzed the registered experimentally digital image of intensity distribution in the transversal cross-section of the light beam. Then, we make a clusterization of pixels to mark out a ring intensity maximum close to beam axis with the subsequent approximation by an ellipse. The centre of the approximating ellipse is used as the centre of intensity distribution. Determination of the intensity distribution centre permits more precisely to set an initial approximation for acceleration of approximating Bessel function selection during calculation of quality parameters of nonideal high order Bessel light beam. The proposed method is suitable also for multiring light beams of other types these have on the their axes the minimum of intensity.

Keywords: High order Bessel light beam, Bessel light beam quality, light beam axis, light beam parameters, intensity distribution.

Спектрально-кинетические характеристики нестационарного поглощения гранатов, активированных ионами церия и магния

Е. А. Барбарчик

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

Исследованы спектрально-кинетические характеристики нестационарного поглощения гранатов, активированных ионами церия и магния. Измерения проводились с использованием автоматизированного фемтосекундного спектрометра. Для исследованных образцов установлена сверхбыстрая временная динамика концентрации генерируемых свободных электронов, населенности ловушечных и сцинтиллирующих состояний. Продемонстрированы возможности формирования временных меток взаимодействия ионизирующего излучения с такими кристаллами на основе использования вынужденных оптических переходов.

Ключевые слова: сцинтилляционные кристаллы, нестационарное поглощение, фемтосекундный спектрометр, вынужденные оптические переходы.

Введение

В настоящее время кристаллы структурного типа граната широко используются в качестве быстродействующих сцинтилляционных материалов. Такие кристаллы, легированные ионами церия (Ce) имеют высокий квантовый выход, время затухания люминесценции короче 100 нс и полосу люминесценции хорошо соответствует спектральной чувствительности кремниевых фотоумножителей. Временное разрешение современных сцинтилляционных детекторов ограничивается 50-70 пс, что не удовлетворяет требованиям, предъявляемых к экспериментам на новых ускорителях, где требуемое временное разрешение детекторов должно быть лучше 20 пс. Это в значительной степени обусловлено спонтанными механизмами формирования излучательного отклика материала детектора на ионизирующее излучение.

Недавно было установлено, что со-допирование сцинтилляционных кристаллов гранатов ионами щелочноземельных металлов является перспективным подходом для улучшения временных характеристик сцинтилляторов [1]. Вместе с тем не было продемонстрировано прямых количественных результатов, характеризующих такие эффекты. Это обусловлено тем, что прямое измерение времени разгорания люминесценции ограничено быстродействием существующих фотоприемников. В этом смысле исследование динамики нестационарного поглощения методами фемтосекундной “pump-probe” спектроскопии позволяет восполнить этот пробел.

Для детектирования неравновесных состояний материала детектора, образующихся в результате взаимодействия с ионизирующим излучением, можно использовать вынужденные переходы, обусловленные поглощением (усилением) зондирующих ультракоротких импульсов в результате переходов с нестационарных состояний [2,3]. Нестационарные переходные состояния заселяются при этом в процессе термализации электронов и дырок внутри сцинтилляторов за единицы пикосекунд и могут быть использованы для формирования меток времени в соответствующем диапазоне. Для этих целей можно использовать оптическое поглощение, возникающее на термализованных свободных носителях, или, захваченных мелкими ловушками вблизи дна зоны проводимости.

В настоящей работе приводятся результаты исследования сверхбыстрой спектрально-временной динамики нестационарного поглощения сцинтилляционных кристаллов со структурой граната, активированных ионами церия и магния.

1. Экспериментальная установка и объекты исследования.

Измерения были получены с помощью фемтосекундного спектрометра, позволяющего проводить исследования быстропротекающих фотопроцессов в различных объектах с временным разрешением в несколько десятков фемтосекунд [4]. В его основе лежит оригинальный генератор фемтосекундных импульсов – лазер на сапфире с титаном с импульсной синхронной накачкой. Длительность фемтосекундных импульсов и энергия после усиления составляли 140 фс и 0.5 мДж, соответственно, с возможностью перестройки максимума спектра в диапазоне 770-820 нм. Излучение основной частоты (для исследований была выбрана длина волны 790 нм) после усилителя делится на две части в соотношении 1:4. Пучок большей интенсивности после преобразования во вторую или третью гармонику использовался в качестве возбуждающего. Пучок меньшей интенсивности использовался для генерации зондирующего излучения – фемтосекундного суперконтинуума.

Все образцы гранатов были предоставлены ЦЕРНом. Образцы GAGG:Ce, используемые в исследовании, были выращены методом Чохральского в иридиевых тиглях S&A Corporation (Япония). Образцы YAG и LuAG изготовлены в Институте физики Чешской Академии Наук. Измерения проводились при комнатной температуре.

На Рис. 1 приведены стационарные спектры поглощения исследованных кристаллов. Всем активируемым Ce^{3+} кристаллам гранатов присущи $4f-5d$ полосы поглощения, соответствующие межконфигурационным переходам ионов Ce^{3+} . Образцы дополнительно допированные ионами Mg^{2+} , характеризуются дополнительной широкой полосой поглощения с максимумом около 4.7 эВ (265 нм).

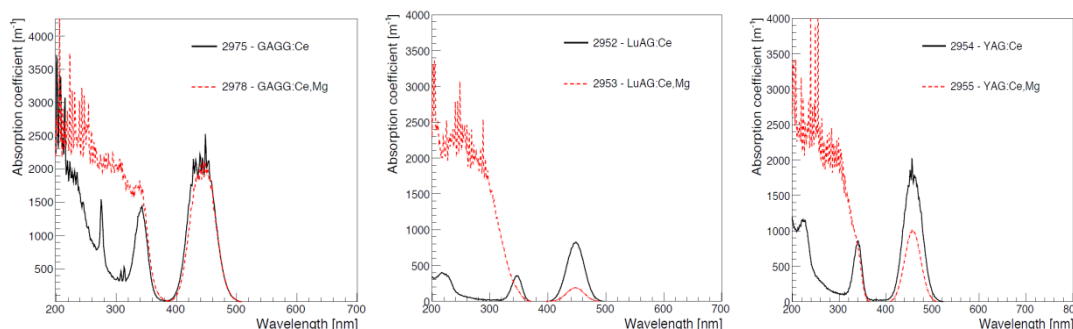


Рис. 1. Спектры поглощения активированных церием гранатов без (сплошные кривые) и с допированием ионами Mg^{2+} .

2. Результаты и обсуждение

В ходе экспериментов были измерены нестационарные спектры наведенного поглощения для всех исследуемых образцов гранатов. На Рис. 2 и 3 приведены нестационарные спектры поглощения кристаллов GAGG активированных Ce и с дополнительным допированием ионами Mg^{2+} для различных временных задержках между импульсами возбуждения и зондирования. Длина волны накачки 263 нм обеспечивает идентичность возбуждения для всех исследованных образцов. Такая накачка возбуждает ионы Ce^{3+} в длинноволновом плече третьей штарковской компоненты межконфигурационного $4f^1-5d^14f^0$ перехода. Соответствующий возбуждённый уровень расположен в зоне проводимости, так что перераспределение неравновесных электронов и их захват на ловушки легко осуществим.

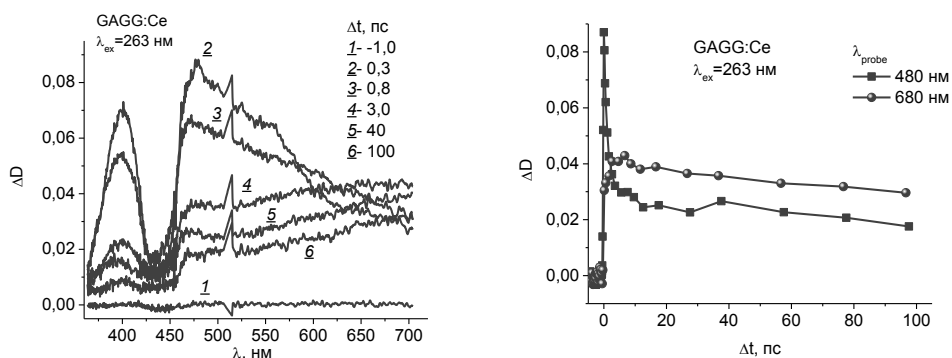


Рис. 2. Спектры наведённого поглощения кристалла GAGG:Ce и кинетики поглощения на длинах волн 480 и 680 нм. $E_{возб} = 10$ мкДж.

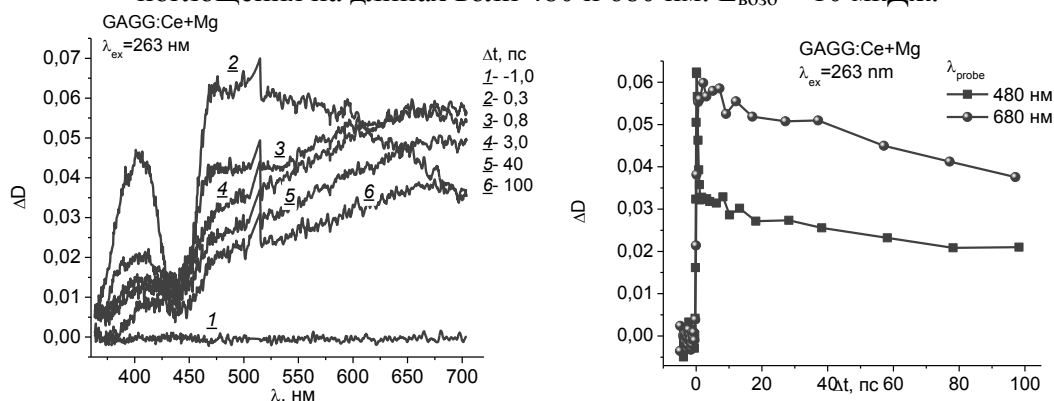


Рис. 3. Спектры наведённого поглощения кристалла GAGG:Ce,Mg и кинетики поглощения на длинах волн 480 и 680 нм. $E_{возб} = 10$ мкДж.

Общие характеристики спектров нестационарного поглощения сходны для всех исследованных образцов. Для спектров GAGG:Ce и YAG:Ce наблюдается провал в области первого $4f^1-5d^14f^0$ разрешённого перехода ионов, что может быть связано с более высокой концентрацией ионов Ce^{3+} для этих образцов и соответствующим истощением интенсивности зондирующего излучения в этой спектральной области, а также с влиянием эффектов просветления.

В регистрируемых широкополосных спектрах наведенного поглощения можно выделить слабовыраженную полосу (B_1) с максимумом в сине-зелёной области спектра, а также перекрывающуюся с ней полосу (B_2) с максимумом в области спектра около 650 нм. Как видно из кинетики наведенной оптической плотности нестационарное поглощение развивается практически без задержки. Полоса B_1 для образцов без дополнительного допирования ионами магния имеет быструю компоненту затухания в диапазоне до 4-5 пс и более медленную с временной константой более 200 пс. Полоса B_2 не имеет быстрой затухающей компоненты, но регистрируется дополнительное симбатное нарастание, а медленная затухающая компонента имеет приблизительно ту же временную константу. Кинетики поглощения со-допированных Mg образцов отличаются тем, что существенно сокращается время затухания быстрой компоненты полосы B_1 (примерно в два раза) и она становится менее выраженной. В тоже время практически полностью исчезает нарастающая компонента в кинетике наведенного поглощения в полосе B_2 (Рис. 4). Это указывает на то, что при введении дополнительного канала рекомбинации за счет формирования более глубоких ловушек в запрещённой зоне при допирования образцов ионами магния, мелкие ловушки быстро опустошаются за счет безызлучательных переходов на более глубокие и канал подпитки возбужденных состояний Ce^{3+} перестаёт играть заметную роль.

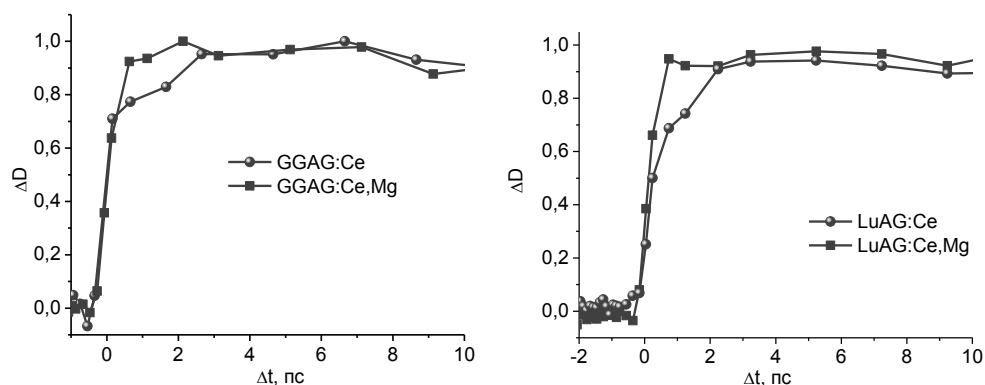


Рис. 4. Начальная часть кинетики поглощения для монокристаллов GGAG:Ce и LuAG:Ce ($\lambda_{\text{зонд}} = 580$ нм) с дополнительным допированием ионами Mg^{2+} и без него.

Экспериментальные данные показывают также, что быстрая компонента затухания полосы B_1 значительно слабее выражена в YAG:Ce и LuAG:Ce, как без, так и с дополнительным допированием Mg. Все это свидетельствует о том, что полоса B_1 в сине-зеленой области спектра наиболее вероятно связана с поглощением зондирующего излучения свободными электронами. Свободные электроны генерируются вследствие возбуждения ионов Ce^{3+} и последующей быстрой передачи электронов в зону проводимости. Быстрый спад поглощения свободных электронов можно объяснить локализацией свободных электронов в мелких ловушках. Между тем, полоса B_2 наблюдается во всех исследуемых образцах и может быть объяснена поглощением с возбужденного излучательного уровня Ce^{3+} . Эта интерпретация хорошо согласуется с противоположным поведением кинетики в полосах B_1 и B_2 , наблюдаемым в образцах на начальном этапе после возбуждения: концентрационное равновесие между свободными электронами и электронами возбужденного уровня Ce^{3+} для образцов не допированных ионами магния устанавливается в пределах 4 - 5 пс, в то время как дальнейшее уменьшение как плотности свободных электронов (зондирование при 480 нм), так и населенности возбужденного уровня Ce^{3+} (зондирование при 680 нм) протекает с одинаковой скоростью, определяемой рекомбинацией.

Заключение

Таким образом, применение методов фемтосекундной абсорбционной спектроскопии позволяет детально отслеживать временную динамику изменения концентрации генерируемых свободных электронов, населенности ловушечных и сцинтиллирующих состояний исследуемых кристаллов структурного типа граната, активированных ионами редкоземельных металлов.

Полученные результаты демонстрируют возможности для формирования временных меток взаимодействия ионизирующего излучения с кристаллами гранатов на основе использования вынужденных оптических переходов. Для этих целей предлагается использовать методы регистрации с временным разрешением переходных нестационарных процессов, реализующихся в результате взаимодействия ионизирующего излучения с кристаллическим материалом детектора.

Литература

1. E.Auffray, R.Augulis, A.Borisevich, V.Gulbinas, A.Fedorov, M.Korjik, M.T.Lucchini, V.Mechinsky, S.Nargelas, E.Songaila, G.Tamulaitis, A.Vaitkevicius, S.Zazubovich. Luminescence rise time in self-activated PbWO_4 and Ce-doped $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$

scintillation crystals // J.Lumin. – 2016. – V.178. – P. 54-60.

2. M.V Korjik, E. Auffray, O. Bugarov, A.A Fedorov, I. Emelianchik, E. Griesmayer, V. Mechinsky, S. Nargelas, O. Sidletskiy, G. Tamulaitis, S.A Tikhomirov, A. Vaitkevicius. Non-Linear Optical Phenomena in Detecting Materials as a Possibility for Fast Timing in Detectors of Ionizing Radiation // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2016. – Vol. 63. – P. 2979-2984.

3. E. Auffray, M. Korjik, M.T. Lucchini, S. Nargelas, O. Sidletskiy, G. Tamulaitis et al. Free carrier absorption in self-activated PbWO₄ and Ce-doped Y₃(Al_{0.25}Ga_{0.75})₃O₁₂ and Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ garnet scintillators // Opt. Mater. (Amst). – 2016. – Vol. 58. – P. 461-465.

4. V.I. Stsiapura, A.A. Maskevich, S.A. Tikhomirov, O.V. Bugarov. Charge transfer process determines ultrafast excited state deactivation of thioflavin T in low-viscosity solvents // J. Phys. Chem. A. – 2010. – Vol. 114. – P. 8345-8350.

Оптимизация температурных режимов блоков диодной накачки Nd:YAG активного элемента

Е.О. Батура, В.Н. Дудиков, А.М. Кот, П.В. Шпак*

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

**p.shpak@dragon.bas-net.by*

Получены температурные особенности спектров и энергетических характеристик матриц лазерных диодов, используемых для накачки Nd:YAG активного элемента. На основании полученных данных предложена математическая модель, описывающая процесс распространения излучения накачки в объеме активного элемента. Рассчитана рабочая температура матриц для получения оптимального распределения инверсии населенности для заданных токов накачки и длительности импульса.

Ключевые слова: твердотельный лазер, лазерный диод, математическая модель, оптическая накачка.

Введение

В настоящее время в качестве источников возбуждения твердотельных лазеров широко используются полупроводниковые излучатели – лазерные диоды, линейки и матрицы лазерных диодов (МЛД). Для них характерно смещение спектра излучения при изменении температуры р-п перехода. Ширина спектра диодных излучателей обычно сравнима с шириной полос поглощения активного элемента Nd:YAG. Для различных вариантов геометрии возбуждения активной среды излучением диодных линеек и матриц существуют оптимальные соотношения между спектром поглощения среды и спектром возбуждающего излучения, реализующим различные эффективные коэффициенты поглощения. Кроме того, для продольной схемы возбуждения необходимо учитывать не только эффективность поглощения излучения накачки, но также наводимую термическую линзу, которая приводит к абберациям пучка генерируемого лазерного излучения и может нарушать одномодовый режим работы лазера, или приводить к высоким механическим напряжениям в кристалле и даже его разрушению.

В геометрии поперечной накачки использование комбинации нескольких квантронов с различным положением пика испускания диодных излучателей относительно пика поглощения среды позволяет обеспечить температурную инвариантность поперечного распределения лазерного излучения в широких пределах [1], а также уменьшить эффект наведенного двулучепреломления в активной среде.

Стоит отметить, что самые эффективные методы обеспечения высокой однородности пучка являются очень дорогими, поскольку требуют большого количества матриц или линеек. Для задачи минимизации цены конечной системы необходимо уменьшать количество источников излучения вплоть до единицы.

Возникает задача поиска оптимальной температуры матриц диодных лазеров, обеспечивающей наиболее эффективное возбуждение активной среды в геометрии односторонней накачки излучением одиночной матрицы, с учетом зависимости спектральных характеристик матриц от силы и длительности импульсов тока, температуры.

1. Численное моделирование спектральных зависимостей

На рис. 1 а приведены спектры испускания МЛД, широко используемой для возбуждения активной среды Nd:YAG в поперечной геометрии, в том числе с одной стороны [2], при различных значениях температуры теплопроводящего основания матрицы. Они характеризуются температурным сдвигом спектрального пика испускания, равным $0,3 \text{ нм}/^\circ\text{C}$ (см. рис. 1 а). При температуре основания 40°C пик испускания приходится на длину волны $808,5 \text{ нм}$, при этом полуширина спектра испускания составляет $3,5 \text{ нм}$ на половине высоты. Положение пика испускания МЛД варьируется на $0,4 \text{ нм}$ при увеличении длительности импульсов тока с 50 до 250 мкс , что также приводит к некоторому увеличению ширины спектра (см. рис. 1 б).

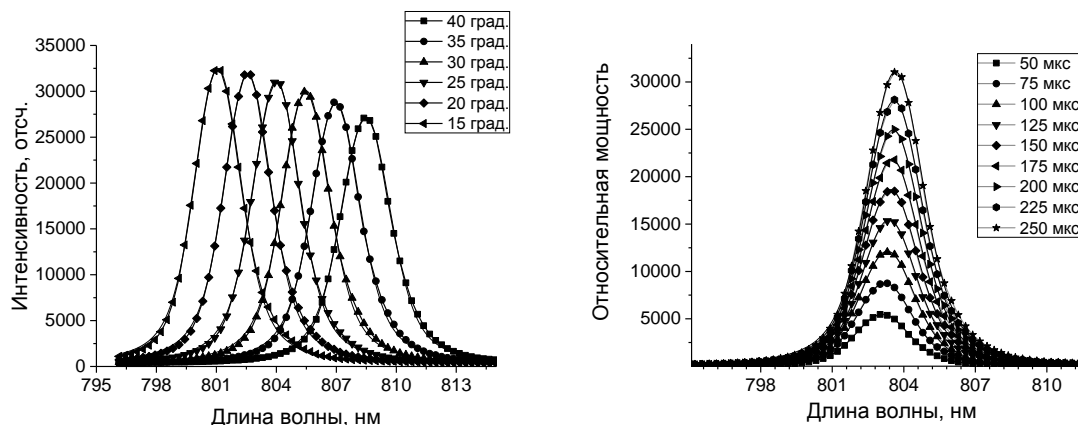


Рис. 1. а) зависимости спектральных характеристик МЛД от температуры, б) спектры испускания МЛД для различных значений длительности импульсов тока .

На рисунке 2 а приведены нормированные спектры поглощения кристалла Nd:YAG и типичный спектр испускания массива диодных линеек (матрицы) суммарной мощностью 2 кВт . В расчетах спектры поглощения кристалла Nd:YAG, а также спектры испускания матриц аппроксимировались функциями Фойхта (свертка функций Гаусса и Лоренца).

На рисунке 2 б представлена эволюция спектрального распределения излучения накачки при прохождении активной среды Nd:YAG на расстояние от 1 до 5 обратных коэффициентов поглощения.

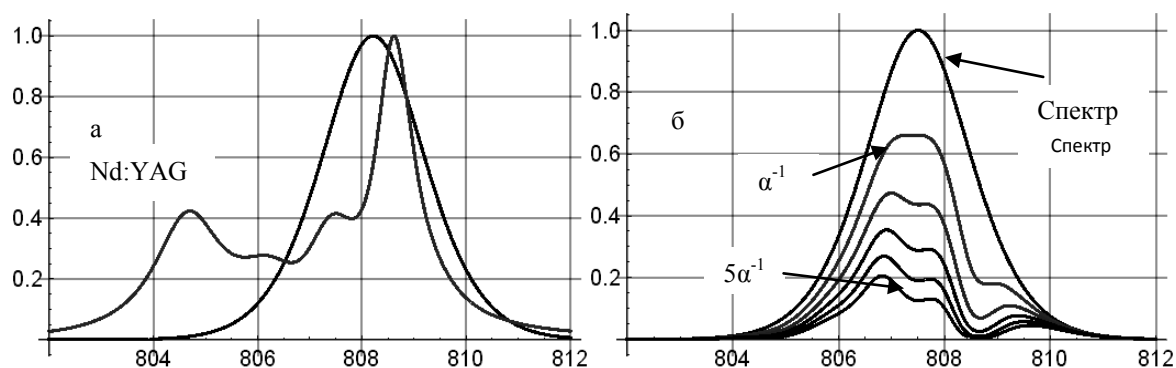


Рис. 2. а) спектр поглощения ионов неодима в матрице YAG, спектр испускания матрицы лазерных диодов, б) эволюция спектра излучения накачки при прохождении по активному элементу для разной длины (1-5 обратных коэффициентов поглощения).

Закон уменьшения интенсивности прошедшего излучения накачки с учетом перекрытия спектров поглощения среды и эволюции спектра излучения накачки может быть описан с помощью интегрального коэффициента поглощения, нелинейно меняющегося от расстояния распространения в среде. Причем данный закон будет зависеть от сдвига спектрального пика излучения накачки относительно пика спектра поглощения среды.

На рисунке 3 а представлена диаграмма (двумерная поверхность) зависимости интегрального коэффициента поглощения от глубины распространения в кристалле, для различных значений спектрального пика испускания МЛД, а на рисунке 3 б – сечения данной поверхности при длинах волн 807, 808 и 809 нм.

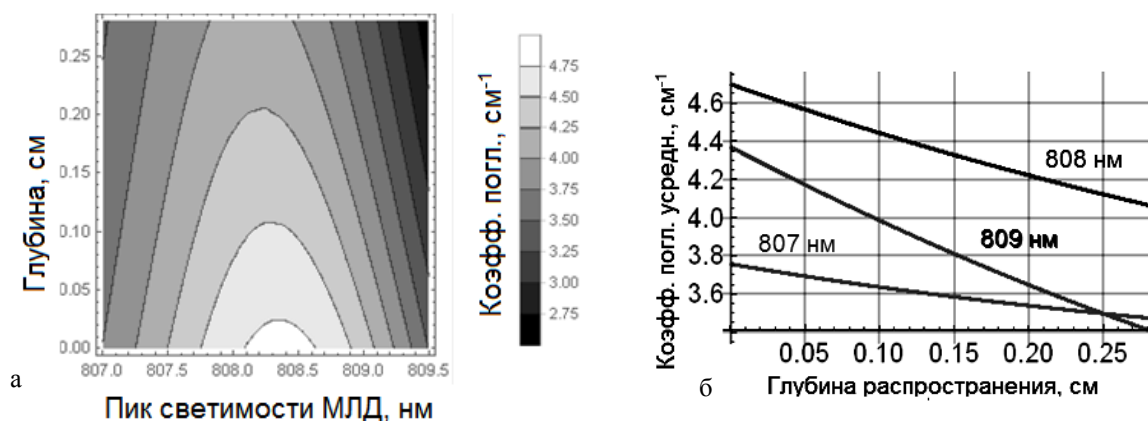


Рис. 3. Диаграмма зависимости интегрального коэффициента поглощения от глубины распространения в кристалле и длины волны пика испускания МЛД (а) и её сечения при различных длинах волн (б).

Из данных, представленных на рисунках 3 а и 3 б, следует, что зависимость интегрального коэффициента поглощения от глубины распространения в среде сильно зависит от относительного спектрального положения пика испускания излучения МЛД.

2. Численный расчет пространственного распределения излучения лазера

Рассмотрим задачу лазерной генерации в активном элементе квадратного или прямоугольного сечения при возбуждении активной среды излучением матрицы лазерных диодов с одной стороны (например, слева направо, рис. 4 а). Для улучшения равномерности пространственного распределения инверсии населенности на заднюю поверхность активной среды нанесем высокоотражающее зеркальное покрытие, обеспечивающее двойной проход излучения накачки через АЭ. Для максимально равномерного распределения коэффициента усиления для лазерного излучения в резонаторе лазера используем призму обратного отражения, с помощью которой на каждом обходе по резонатору левая и правая часть пучка меняются местами. Можно получить следующие зависимости коэффициента усиления поперек сечения активного элемента (рис. 4 б) для длин волн излучения накачки 807, 808 и 810 нм.

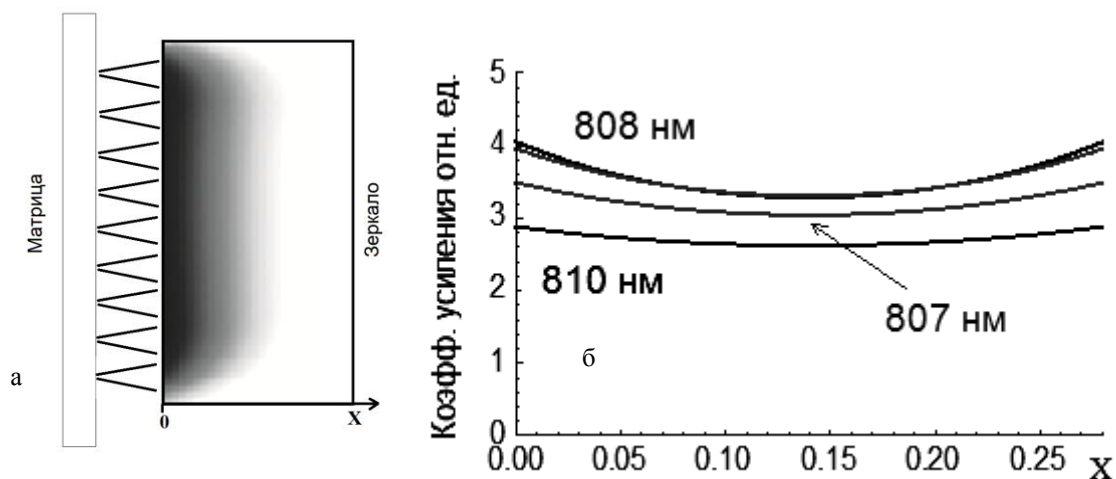


Рис. 4. а) распределение инверсии населенности по поперечному сечению активного элемента с односторонней поперечной накачкой с двойным проходом по элементу, б) распределение коэффициента усиления в среде для различных спектральных пиков испускания МЛД.

На рис. 5 представлены зависимости общей эффективности поглощения излучения накачки и неравномерности засветки активного элемента при односторонней засветке АЭ параллельным пучком излучения с отражением от задней грани. Из представленных данных следует, что для пикового значения спектра испускания МЛД, с продвижением в длинноволновую область относительно максимума поглощения среды неоднородность пространственного распределения инверсии населенности уменьшается быстрее, чем падает эффективность поглощения излучения накачки.

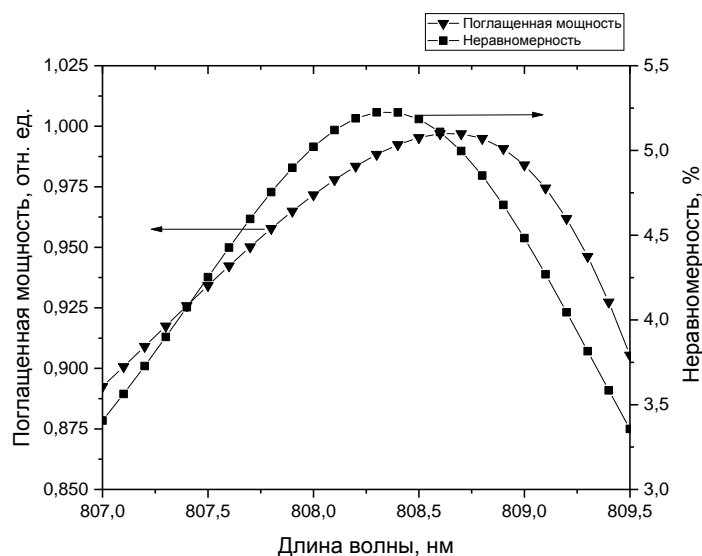


Рис. 5. Спектральные зависимости общей эффективности поглощения излучения накачки и неравномерности засветки активного элемента.

При длине волны излучения МЛД 808,8-810 нм (что соответствует температуре 40-45 градусов) достигается неравномерность распределения инверсии населенности по поперечному сечению активного элемента менее 5% при эффективности поглощения излучения накачки более 90%.

Заключение

Показано, что эффективный коэффициент поглощения излучения накачки при возбуждении кристалла Nd:YAG сильно зависит от спектрального положения пика испускания диодных матриц (температуры) и от глубины распространения в кристалле. Рассчитана оптимальная рабочая температура матриц, обеспечивающая равномерность распределения коэффициента усиления по поперечному сечению активного элемента не хуже 5 процентов.

Литература

1. Temperature-stable pumping realization through the optimization the pump-laser spectral distribution in optical amplifiers / Tianzhuo Zhao [et al.] // Optics Communications. – 2017. – Vol. 402, №. 4. – P. 551–556.
2. High-power optical parametric oscillator based on a high-pulse repetition rate, master Nd : KGW laser / M.V. Bogdanovich [et al.] // Kvantovaya Elektronika. – 2017. – Vol. 47, №. 4. – P. 308–312.

Optimization of temperature regimes of Nd:YAG laser diode-pumping chamber

E.O. Batura, V.N. Dudikov, A.M. Kot, P.V. Shpak*

Institute of Physics NASB, 220072 Minsk, Belarus

**p.shpak@dragon.bas-net.by*

Temperature dependent spectra of diode arrays for transverse pumping of NdYAG crystal have been obtained. A mathematical model of pumping radiation distribution through active medium with respect to absorption coefficient spectrum was suggested. Temperature of diode arrays was optimized for most uniform spatial distribution of inversion density for given pulse duration and current.

Keywords: Solid-state laser, laser diode, mathematical simulation, optical pumping.

Радиационные эффекты в тонких пленках Cu(In,Ga)Se_2 , имплантированных ионами водорода

О. М. Бородавченко^a, В. Д. Живулько^a, А. В. Мудрый^a,
М. В. Якушев^b, М. А. Сулимов^b

^a Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

E-mail: riayue@yandex.ru

^b Институт физики металлов имени М. Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

При температурах ~ 4.2 , 78 и 300 К в спектрах фотолюминесценции тонких пленок Cu(In,Ga)Se_2 , имплантированных ионами водорода с энергией ~ 2.5 , 5 и 10 кэВ в диапазоне доз $\sim 10^{14} - 10^{17} \text{ см}^{-2}$, обнаружены полосы, обусловленные излучательной рекомбинацией на радиационно-индуцированных дефектах. Выявлена зависимость изменения интенсивности, спектрального положения и полуширин полос близкраевой люминесценции тонких пленок Cu(In,Ga)Se_2 от энергии и дозы имплантированных ионов водорода. Обсуждается природа радиационно-индуцированных дефектов в пленках Cu(In,Ga)Se_2 .

Ключевые слова: Cu(In,Ga)Se_2 , тонкие пленки, фотолюминесценция, спектры возбуждения люминесценции, дефекты структуры

Введение

На современном этапе развития полупроводниковой фотовольтаики одними из наиболее востребованных материалов являются твердые растворы Cu(In,Ga)Se_2 (CIGSe) со структурой халькопирита [1,2]. Создание на основе этих прямозонных полупроводников тонкопленочных солнечных элементов позволило достичь рекордной эффективности с коэффициентом полезного действия (к.п.д.) $\sim 22.6 \%$ [3]. Проведенные немногочисленные эксперименты показали, что солнечные элементы на основе твердых растворов CIGSe являются наиболее радиационно-стойкими среди известных полупроводниковых материалов (кремний, арсенид галлия, фосфид индия и др.) [4]. В частности, было установлено, что облучение поликристаллических тонких пленок CIGSe низкоэнергетическими ионами водорода, наряду с эффектом образования радиационно-индуцированных дефектов, приводит к пассивации оборванных электронных связей на поверхности и границах раздела кристаллических зерен, тем самым улучшая некоторые физические характеристики материала [5,6]. Дальнейшее исследование оптических свойств облученных твердых растворов CIGSe и определение их электронных характеристик необходимо не только для установления природы ионно-индуцированных дефектов на атомарном уровне, но и для расширения представлений о структуре кристаллической решетки этих сложных многокомпонентных полупроводников.

В настоящей работе приведены новые данные об оптических свойствах тонких пленок твердых растворов CIGSe, имплантированных ионами водорода в различных условиях, и выявленных физических закономерностях, важных для углубления знаний по радиационному дефектообразованию в прямозонных полупроводниках со структурой халькопирита.

1. Методика эксперимента

Тонкие пленки твердых растворов CIGSe осаждались на натрийсодержащие стеклянные подложки методом со-испарения элементов Cu, In, Ga, Se из независимых источников в многостадийном процессе [5,6]. Толщина поликристаллических пленок

составляла ~ 1.4 мкм. Элементный состав твердых растворов $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, определенный методом рентгеноспектрального локального анализа составил: Cu ~ 24.6 , In ~ 21.8 , Ga ~ 5.8 и Se ~ 47.8 ат.% с соотношением замещающих элементов $x = \text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In}) \sim 0.21$. Облучение тонких пленок CIGSe ионами водорода H^+ с энергией 2.5, 5 и 10 кэВ проводилось в диапазоне доз $\sim 10^{14} - 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) регистрировались при погружении образцов в жидкий гелий ~ 4.2 К. Измерение спектров ФЛ проводилось также при температуре жидкого азота ~ 78 К и комнатной температуре ~ 300 К. При измерении спектров ФЛ использовалось излучение твердотельного лазера с диодной накачкой на длине волны ~ 532 нм в диапазоне плотности мощности возбуждения $\sim 0.1 - 8 \text{ Вт/см}^2$. При регистрации СВЛ в качестве источника возбуждения использовалась лампа накаливания с вольфрамовым ленточным излучателем мощностью ~ 250 Вт.

2. Результаты и их обсуждение

На Рис. 1 представлены спектры ФЛ, снятые при ~ 4.2 К, тонких пленок CIGSe, имплантированных ионами H^+ водорода с различной энергией и дозой $\sim 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Как видно на Рис. 1, спектр ФЛ пленки CIGSe, облученной ионами H^+ с энергией ~ 2.5 кэВ, характеризуется более высокой интенсивностью полосы близкраевой люминесценции с максимумом ~ 1.128 эВ и полушириной ~ 60 мэВ по сравнению с интенсивностью полосы в спектре ФЛ необлученной пленкой. Полоса близкраевой люминесценции твердых растворов CIGSe, связана с излучательной рекомбинацией на ростовых дефектах, являющимися донорами (D) и акцепторами (A) [5–7]. При росте поликристаллических пленок CIGSe из-за отклонения состава твердых растворов от стехиометрии образуются собственные дефекты структуры акцепторного и донорного типа, которые подвержены влиянию сильных флуктуаций потенциала кристаллической

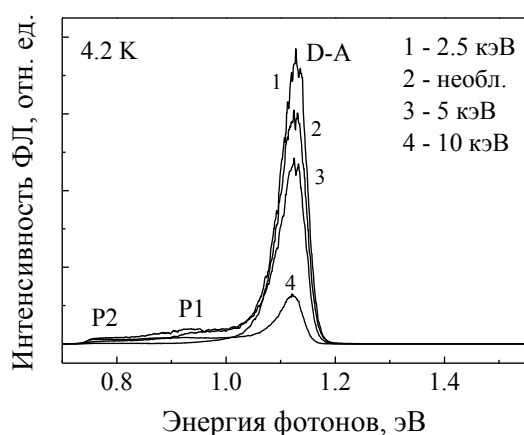


Рис. 1. Спектры ФЛ пленок $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, имплантированных водородом с различной энергией, снятые при температуре ~ 4.2 К.

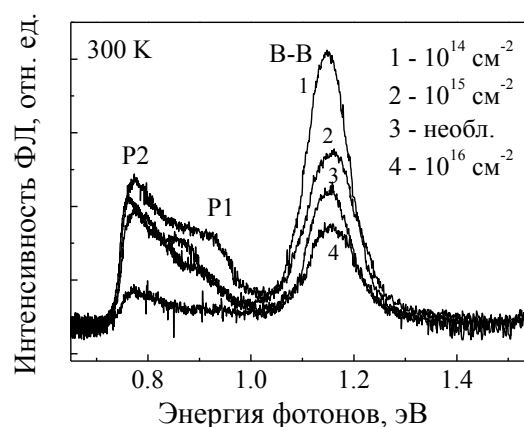


Рис. 2. Спектры ФЛ пленок $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, имплантированных водородом с энергией 2.5 кэВ различными дозами, снятые при температуре ~ 300 К.

решетки и это приводит к значительному увеличению полуширины полос близкраевой люминесценции и их низкоэнергетическому смещению по отношению к краю фундаментального поглощения [7]. Эффект увеличения интенсивности полосы ФЛ \sim

1.128 эВ при имплантации пленок ионами H^+ с энергией ~ 2.5 кэВ может быть обусловлен пассивацией оборванных электронных связей на поверхности и границах раздела кристаллических зерен или изменением степени компенсации энергетических состояний в хвостах зон [5,6]. На Рис. 1 отчетливо видно появление в области энергий менее ~ 1.0 эВ новых полос ФЛ с максимумами $P1 \sim 0.92$ эВ и $P2 \sim 0.77$ эВ, обусловленных излучательной рекомбинацией на радиационных дефектах, созданных имплантацией ионов водорода. Дальнейшее увеличение энергии внедряемых ионов H^+ до 5 и 10 кэВ приводит к уменьшению интенсивности полосы близкраевой люминесценции, что обусловлено перераспределением каналов излучательной и безызлучательной рекомбинации или образованием дополнительных радиационных дефектов, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации. На Рис. 2 приведены спектры ФЛ серии пленок $CIGSe$, исходной и облученных ионами водорода с энергией ~ 2.5 кэВ в диапазоне доз $\sim 10^{14} - 10^{16} \text{ см}^{-2}$, снятые при комнатной температуре. Представленные на Рис. 2 спектры ФЛ характеризуются широкой полосой с полушириной ~ 100 мэВ и максимумом ~ 1.15 эВ, которая обусловлена излучательной рекомбинацией электронов зоны проводимости с дырками валентной зоны в твердых растворах $CIGSe$, т.е. межзонными переходами типа В-В. На Рис. 2 видно, что при определенных условиях имплантации происходит увеличение интенсивности основной полосы В-В ~ 1.15 эВ, что может быть связано с «залечиванием» ионно-индуцированными дефектами ростовых дефектов, как безызлучательных каналов рекомбинации, или пассивацией энергетических состояний вблизи разрешенных энергетических зон внедренными ионами водорода. Как видно на Рис. 2, интенсивность полос в низкоэнергетической области, обусловленных излучательной рекомбинацией на ионно-индуцированных дефектах, также изменяется от условий облучения. Аналогичные эффекты увеличения интенсивности полос близкраевой люминесценции и перераспределения их интенсивности с полосами ФЛ от радиационных дефектов обнаружены для спектров ФЛ, снятых при 78 К.

На Рис. 3 показана зависимость спектров ФЛ тонких пленок $CIGSe$, облученных ионами водорода с дозой $\sim 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и энергией ~ 10 кэВ, от плотности мощности лазерного возбуждения.

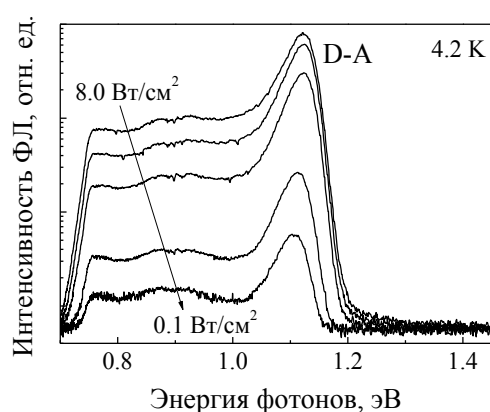


Рис. 3. Зависимость спектров ФЛ пленок $Cu(In,Ga)Se_2$ от плотности мощности возбуждения, снятая при температуре 4.2 К.

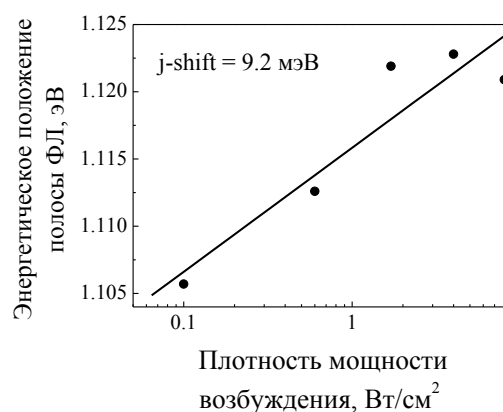


Рис. 4. Зависимость спектрального положения полосы D-A от плотности мощности лазерного возбуждения.

Установлено, что полоса близкраевой люминесценции D-A смещается в область высоких энергий при увеличении плотности мощности возбуждения. Такое смещение полос от уровня возбуждения характерно для донорно-акцепторной рекомбинации или излучательной рекомбинации с участием хвостов плотности состояний в разупорядоченных сильнолегированных полупроводниках со структурой халькопирита [5–7]. Данный эффект численно описывается коэффициентом j-shift, характеризующим величину высокоэнергетического смещения полосы на порядок изменения плотности мощности возбуждения, Рис. 4. Для всех образцов было выявлено уменьшение значения коэффициента j-shift при облучении. Это позволяет сделать предположение о том, что радиационно-индуцированные дефекты, в том числе и внедренные ионы водорода, снижают концентрацию ростовых дефектов структуры в тонких пленках CIGSe, т.е. оказывают «залечивающий» эффект, в результате чего происходит уменьшение величины флуктуаций потенциала в кристаллической решетке твердых растворов [7].

На Рис. 5 показаны спектры ФЛ и СВЛ, снятые при ~ 4.2 К, для пленок CIGSe – необлученной и облученной ионами H^+ с энергией 2.5 кэВ и дозой 10^{14} см $^{-2}$. При записи СВЛ энергия детектирования соответствовала максимумам полос ФЛ ~ 1.089 эВ для необлученной и облученной пленки. Плотность мощности возбуждения при этом составляла ~ 0.001 Вт/см 2 . Математическая обработка СВЛ была проведена с применением следующей зависимости [8]:

$$\alpha \propto \int_0^{\infty} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{E_g - E_{g,mean}}{\sigma}\right)^2\right) \left(\frac{\sqrt{h\omega - E_g}}{h\omega}\right) dE_g,$$

где α – коэффициент поглощения, σ – стандартное отклонение, E_g – ширина запрещенной зоны, $E_{g,mean}$ – среднее значение ширины запрещенной зоны, $h\omega$ – энергия фотонов.

Определенное численное значение ширины запрещенной зоны E_g для двух образцов в пределах ошибки эксперимента составило $\sim 1.170 \pm 0.005$ эВ. Основываясь

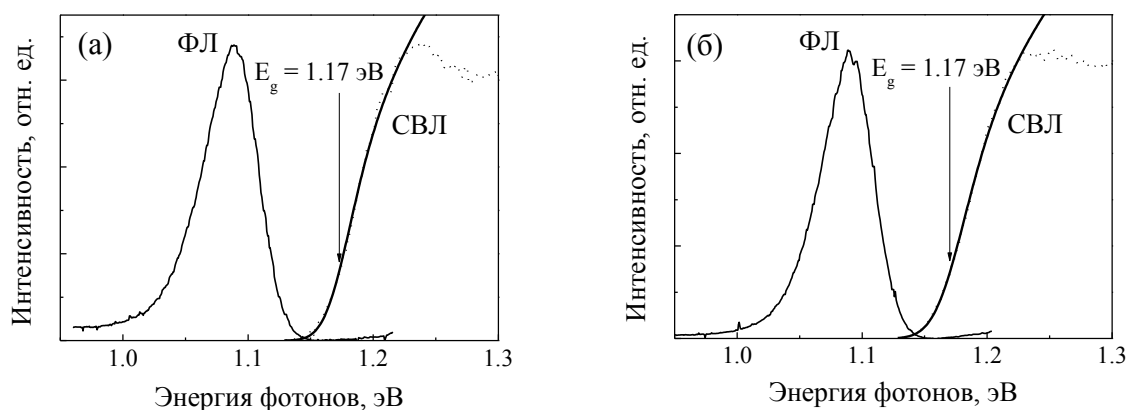


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции и спектры возбуждения люминесценции необлученной (а) и облученной пленок Cu(In,Ga)Se $_2$, снятые при 4.2 К.

на экспериментально установленном значении $E_g \sim 1.17$ эВ и энергетическом положении полос ФЛ – P1 ~ 0.92 эВ и P2 ~ 0.77 эВ, обусловленных оптическими переходами электронов из зоны проводимости на акцепторные уровни радиационных дефектов, созданных имплантацией водорода, можно определить их положение в

запрещенной зоне твердых растворов CIGSe. Оцененное энергетическое положение глубоких акцепторных уровней в запрещенной зоне тонких пленок CIGSe составляет ~ 0.25 эВ и 0.40 эВ. Следует отметить, что энергетическое положение уровней радиационных дефектов, созданных высокоэнергетическим (~ 5 МэВ) электронным облучением для тонких пленок CIGSe оказалось несколько другим [7] по сравнению со значениями, найденными в настоящей работе при облучении ионами водорода. Это различие может быть связано с отличием составов исследованных твердых растворов и разным характером радиационного воздействия высокоэнергетических электронов и низкоэнергетических протонов. Проведенные эксперименты показали, что полосы ФЛ P1 и P2 не изменяют спектрального положения от плотности мощности лазерного возбуждения, что подтверждает их отнесение к излучательной рекомбинации на глубоких акцепторных уровнях ионно-индуцированных дефектов. В качестве наиболее вероятных структурных дефектов, ответственных за появление полос P1 и P2 в спектрах ФЛ, могут быть атомы меди, замещающие индий (Cu_{In}), и комплексы вакансии меди – вакансии селена ($V_{\text{Cu}} - V_{\text{Se}}$) или вакансии индия V_{In} , соответственно [9,10].

Заключение

Проведенные эксперименты по регистрации спектров фотолюминесценции и спектров возбуждения люминесценции позволили определить ширину запрещенной зоны E_g твердых растворов CIGSe, имплантированных ионами водорода. Установлено, что облучение тонких пленок CIGSe ионами водорода H^+ приводит к образованию ионно-индуцированных дефектов с глубокими акцепторными уровнями в запрещенной зоне ~ 0.25 эВ и 0.40 эВ, которые определяют процессы излучательной рекомбинации в инфракрасной области спектра < 1.0 эВ в прямозонных полупроводниках CIGSe со структурой халькопирита.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ Республики Беларусь «Наноматериалы и нанотехнологии», задание 2.56 и гранта Российского научного фонда №17-12-01500

Литература

1. Green M.A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W., Dunlop E.D., Levi D.H., Hohl-Ebinger J., Ho-Baillite A.W.Y. / Solar cell efficiency tables (version 51) // Prog. Photovolt.: Res. Appl. – 2018. – Vol. 26, № 1. – P. 3–12.
2. Garris R.L., Johnston S., Li J.V., Guthrey H.L., Ramanathan K., Mansfield L.M. / Electrical characterization and comparison of CIGS solar cells made with different structures and fabrication techniques // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2018. – Vol. 174, № 5. – 77–83.
3. Jackson P., Wuerz R., Hariskos D., Lotter E., Witte W., Powalla M. / Effect of heavy alkali elements in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells with efficiencies up to 22.6 % // Phys. Stat. Sol. RRL. – 2016. – Vol. 10, № 8. – P. 583–586.
4. Jasenek A., Rau U. / Defect generation in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ heterojunction solar cells by high-energy electron and proton irradiation // J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 9, № 2. – P. 650–658.
5. Yakushev M.V., Martin R.W., Urquhart F., Mudryi A.V., Schock H.W., Krustok J., Pilkington R.D., Hill A.E., Tomlinson R.D. / A Photoluminescence study of hydrogen-implanted $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films // Jap. J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 39-1 (Suppl.). – P. 320–321.

6. Yakushev M.V., Martin R.W., Krustok J., Mudryi A.V., Holman D., Schock H.W., Pilkington R.D., Hill A.E., Tomlinson R.D. / Effects of D⁺ implantation of CIGS thin films through a CdS layer // *Thin Solid Films*. – 2001. – Vol. 387. – P. 201–204.
7. Karotki A.V., Mudryi A.V., Yakushev M.V., Luckert F., Martin R.W. / Structural and optical properties of CdS/Cu(In,Ga)Se₂ heterostructures irradiated by high-energy electrons // *J. Appl. Spectroscopy*. – 2010. – Vol. 77, № 5. – P. 668–674.
8. Gokmen T., Gunawan O., Todorov T.K., Mitzi D.B. / Band tailing and efficiency limitation in kesterite solar cells // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – Vol. 103, № 10. – P. 103506-1–103506-5.
9. Zhang S.B., Wei S., Zunger A. / Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor // *Phys. Rev. B*. – 1998. – Vol. 57, № 16. – P. 9642–9656.
10. Shirakata S., Atarashi A., Yagi M. / Deep absorption in Cu(In,Ga)Se₂ thin films and solar cells observed by transparent piezoelectric photothermal spectroscopy // *Phys. Status Sol. C*. – 2015. – Vol. 12, № 6. – P. 584–587.

Radiation effects in Cu(In,Ga)Se₂ thin films implanted with hydrogen ions

O. M. Borodavchenko ^a, V. D. Zhivulko ^a, A. V. Mudryi ^a,
M. V. Yakushev ^b, M. A. Sulimov ^b

^a *Scientific-Practical Material Research Centre of the National Academy of Science of Belarus, Minsk, Belarus*

E-mail: riayue@yandex.ru

^b *N.M. Miheev Institute of Metal Physics of UB RAS, Ekaterinburg, Russia*

At temperatures of ~ 4.2, 78, and 300 K photoluminescence spectra of Cu(In,Ga)Se₂ thin films implanted with hydrogen ions with energies of ~ 2.5, 5 and 10 keV in the dose range of ~ 10¹⁴ – 10¹⁷ cm⁻² revealed bands due to the radiative recombination on radiation-induced defects. The dependence of the change in the intensity, spectral position and full width at the half maximum intensity of the bands of near-band-edge luminescence of Cu(In,Ga)Se₂ thin films from the energy and dose of implanted hydrogen ions is revealed. The nature of radiation-induced defects in Cu(In,Ga)Se₂ films is discussed.

Keywords: Cu(In,Ga)Se₂, thin films, photoluminescence, structural defects, spectra of luminescence excitation

Генерация бесселево-подобных пучков с широким диапазоном распространения с помощью системы сферических линз

А. М. Варанецкий, А. В. Агашков

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

E-mail: varanek@mail.ru

Предложен и экспериментально исследован метод генерации бесселево-подобных пучков (БПП), сформированных с помощью системы сферических линз. Основная идея заключается в генерации бесселево-подобного пучка с помощью двухкомпонентной линзовой системы со сферическими aberrациями и переносе изображения его ближнего поля в дальнюю зону с помощью линзы.

Ключевые слова: генерация бесселево-подобного пучка, система линз со сферическими aberrациями, перенос изображения из ближнего в дальнее поле.

Введение

Еще в 1954 г. появилась публикация о новом типе оптического элемента, получившем название аксикон (что означает осевое изображение) [1]. Основным его свойством является то, что точечный источник, расположенный на оптической оси перед основанием элемента, изображается им в виде отрезка на осевой линии. Автор работы [2], используя волновой подход, основанный на принципе Гюйгенса, показал, что распределение интенсивности изображения точечного источника, расположенного на оси аксикона, описывается квадратом функции Бесселя нулевого порядка J_0^2 . Так как расстояние не входит в аргумент функции J_0 , то размер изображения остается постоянным на некотором отрезке от вершины аксикона.

Основными отличительными свойствами бесселевых пучков являются бездифракционность [3, 4] и самовосстановление их центральной части после блокировки непрозрачным препятствием [5-7]. Данные важные свойства определили применение подобных пучков в различных отраслях науки и техники.

Для получения бездифракционных пучков используется ряд методов: фокусировка кольцевого пучка, полученного с помощью кольцевой щели [3], преобразование исходного гауссового пучка с помощью аксикона и/или линз с aberrациями [8], компьютерных голограмм [9, 10] и пространственных световых модуляторов (ПСМ) [11].

Широкое применение аксиконов, компьютерных голограмм и ПСМ ограничено их высокой стоимостью. В тоже время системы на основе обычных сферических линз дешевле в изготовлении, более просты в юстировке и перестройке. В данной работе проводится исследование данных систем с целью получения бесселево-подобных пучков (БПП) с широким диапазоном распространения в дальней зоне, чьи характеристики были бы близки к параметрам пучков, полученных с помощью аксиконов.

1. Основные особенности оптической системы

Оптическая схема установки для генерации БПП с широким диапазоном распространения приведена на Рисунке 1. В качестве источника света I может быть использован лазер, позволяющий получать как основную поперечную моду TEM_{00} , так и моды с высоким поперечным индексом. В последнем случае использование расширителя пучка 2 не обязательно. В состав двухкомпонентной системы, формирующей исходный БПП, входят линзы 3 и 4 с фокусными расстояниями f_1 и f_2 ,

соответственно, расположенные на расстоянии d_1 . Проекционная линза 5 с фокусным расстоянием f_3 находится на расстоянии d_2 от линзы 4. Область существования исходного БПП в диапазоне расстояний $z_{in1} \dots z_{in2}$ от линзы 5 схематически показана затемненной областью, а положение фокусов линз отображено темными кружками.

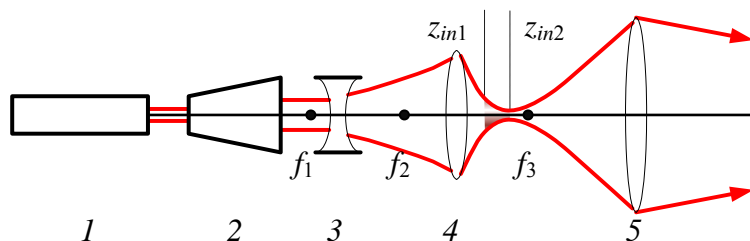


Рис. 1. Оптическая схема установки для генерации БПП с широким диапазоном распространения.

В первом приближении для определения области существования БПП и его параметров в дальней зоне можно воспользоваться законами геометрической оптики:

$$z_{out} = \frac{f_3 z_{in}}{z_{in} - f_3}, \quad (1)$$

$$M = \frac{z_{out}}{f_3} - 1, \quad (2)$$

где z_{out} – расстояние плоскости изображения от проекционной линзы 5, M – коэффициент увеличения. Если для применения БПП на фиксированном расстоянии z_{out} желателен минимальный размер центрального пятна, то, исходя из формулы (2), необходимо использовать проекционную линзу с максимальной длиной фокусного расстояния, при которой пучок еще не ограничивается апертурой линзы.

Приведем пример конкретного расчета, пусть $f_3 = 0.5$ м, $z_{in1} = 0.541$ м, $z_{in2} = 0.501$ м (ближняя зона БПП распространяется на расстояние 40 мм). Тогда минимальное расстояние $z_{out1} = 0.66$ м, а максимальное – $z_{out2} = 250.5$ м. Коэффициент увеличения на максимальном расстоянии равен $M = 500$, что при исходном диаметре пятна 10 мкм дает размер 5 мм.

2. Исследования распределения излучения БПП в ближней зоне

Экспериментальная установка для исследования распределения излучения БПП в ближней зоне представлена на Рисунке 2.

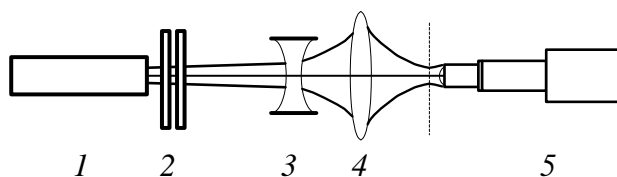


Рис. 2. Схема фоторегистрации распределения интенсивности излучения в интервале от перетяжки до собирающей линзы.

Излучение лазера 1 ослабляется нейтральными светофильтрами 2, проходит через двухкомпонентную систему (в данном случае фокусные расстояния линз 3 и 4 равны $f_1 = -30$ мм и $f_2 = 75$ мм, соответственно, расстояние между ними равно $d_1 = 335$ мм). С помощью микрообъектива увеличенное изображение проецируется на CCD камеру (Retiga 2000R). Для калибровки масштаба увеличения использовалось изображение треков CD-диска, расстояние между которыми, как известно, равно 1.6 мкм. Для определения положения точки фокуса микрообъектива использовалась шкала с делениями.

Микрофотографии и соответствующие профили интенсивности излучения на различных расстояниях от собирающей линзы приведены на Рисунке 3. На фотографиях изображения сильно переэкспонированы, чтобы были видны кольца. Из-за малости диаметра входное зрачка микрообъектива отображаются только кольца, расположенные вблизи центрального пятна.

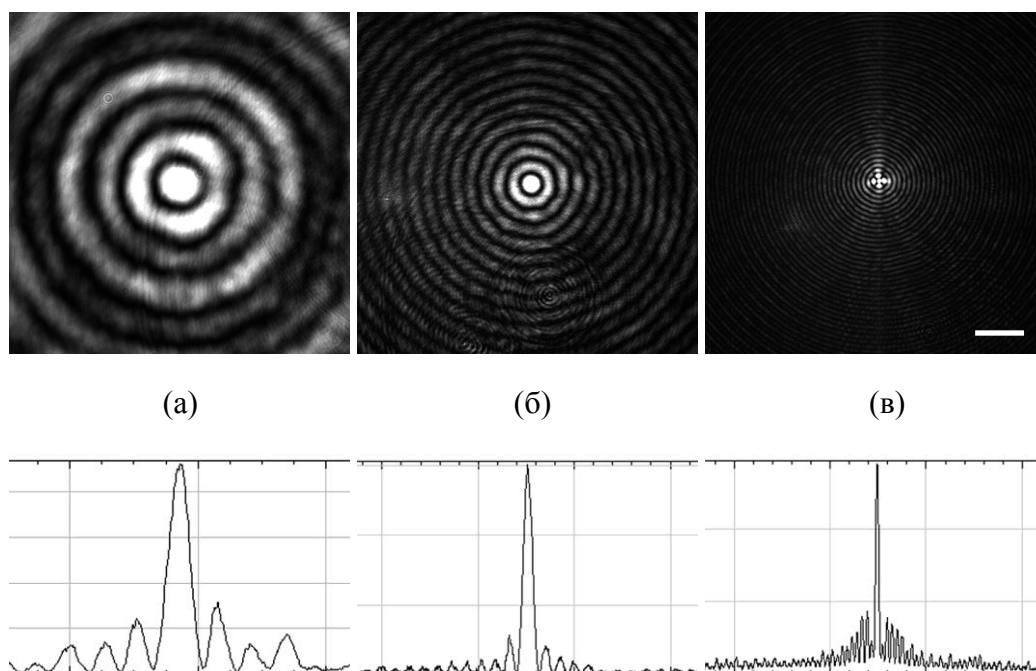


Рис. 3. Микрофотографии и соответствующие профили интенсивности излучения на различных расстояниях от собирающей линзы: 90 мм (а), 83 мм (б) и 45 мм (в).

Шкала – 10 мкм.

Зависимость диаметра центрального пятна d по уровню 0.5 от расстояния до собирающей линзы z приведена на Рисунке 4. Как следует из экспериментальных данных, область существования БПП занимает отрезок ~ 47 мм, на котором диаметр центрального пятна изменяется от 0.7 мкм на расстоянии 43 мм до 4.3 мкм на расстоянии 90 мм от линзы.

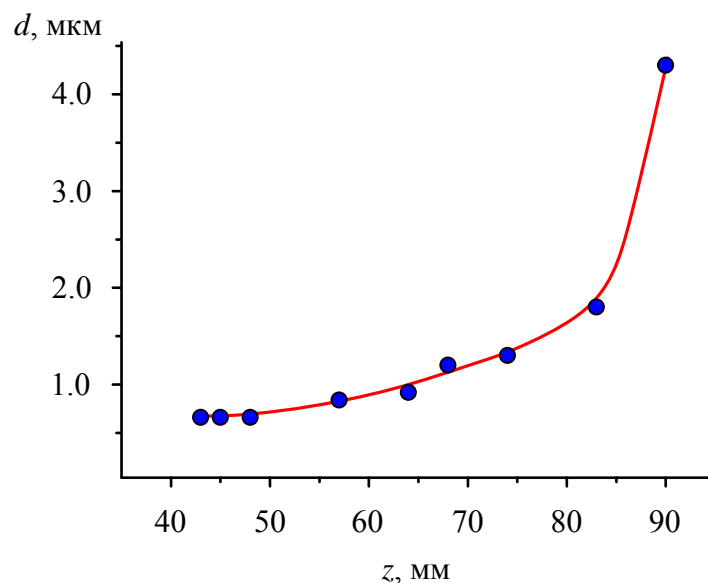


Рис. 4. Зависимость диаметра центрального пятна d по уровню 0.5 от расстояния до собирающей линзы z .

Представляет интерес проверка возможности самовосстановления БПП в ближней зоне. В качестве непрозрачного препятствия использовался металлический цилиндр диаметром 0.9 мм, размещенный в ближней зоне на расстоянии 48 мм от линзы 4 (см. Рисунок 2) и на расстоянии ~ 1 мм от фокуса микрообъектива. Как видно из Рисунка 5 наблюдается не только самовосстановление центрального пятна, но и колец высокого порядка.

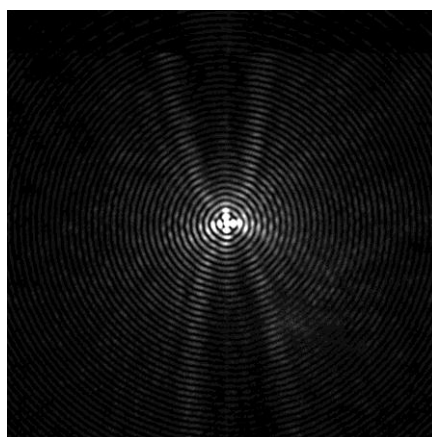


Рис. 5. Эффект самовосстановления БПП в ближней зоне.

3. Исследования распределения излучения БПП в дальней зоне

Исследование распределения излучения БПП в дальней зоне проводилось при разных значениях параметров f_1 , f_2 , f_3 , d_1 и d_2 установки, представленной на Рисунке 1. Приведем данные, полученные при следующих значениях параметров: $f_1 = -15$ мм, $f_2 = 100$ мм, $f_3 = 150$ мм, $d_1 = 375$ мм и $d_2 = 287$ мм. В качестве источника света использован

одномодовый He-Ne лазер JDSU 1144P. Расстояние от лазера до первой линзы составляет 380 мм, расширитель пучка не используется.

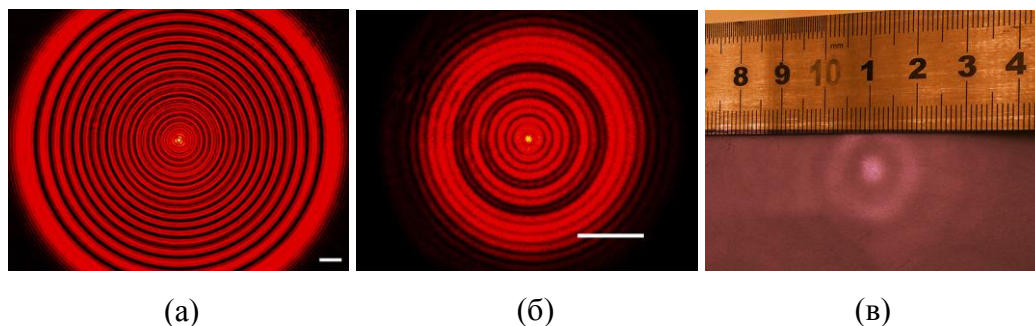


Рис. 5. Фотографии БПП в дальней зоне на расстоянии 4.8 м, шкала 1 мм (а); 30 м, шкала 5 мм (б) и 115 м (в).

Заключение

Таким образом, системы на основе линз со сферическими aberrациями перспективны для генерации БПП и могут найти широкое применение в трассировании объектов с высокой точностью на расстоянии от метров до сотен метров.

Литература

1. McLeod J. H. / The axicon: a new type of optical element // JOSA. – 1954. – Vol. 44, № 8. – P. 592–597.
2. Fujiwara S. / Optical properties of conic surfaces. I. Reflecting cone // JOSA. – 1962. – Vol. 52, № 3. – P. 287–292.
3. Durnin J, Miceli J. J., Eberly J. H. / Diffraction-free beams // Phys. Rev. Lett. – 1987. – Vol. 58, № 15. – P. 1499–501.
4. Durnin J. / Exact solutions for nondiffracting beams. I. The scalar theory // JOSA A. – 1987. – Vol. 4, № 4. – P. 651–654.
5. MacDonald R. P., Boothroyd S. A., Okamoto T., Chrostowski J., Syrett B. A. / Interboard optical data distribution by Bessel beam shadowing // Opt. Commun. – 1996. – Vol. 122. – P. 169–177.
6. Sogomonian S., Klewitz S., Herminghaus S. / Self-reconstruction of a Bessel beam in a nonlinear medium // Opt. Commun. – 1997. – Vol. 139. – P. 313–319.
7. Bouchal Z., Wagner J., Chlup M. / Self-reconstruction of a distorted nondiffracting beam // Opt. Commun. – 1998. – Vol. 151. – P. 207–211.
8. Herman R. M., Wiggins T. A. / Production and uses of diffractionless beams // JOSA A. – 1991. – Vol. 8, № 6. – P. 932–942.
9. Turunen J., Vasara A., Friberg A. T. / Holographic generation of diffraction-free beams // Appl. Opt. – 1988. – Vol. 27, № 19. – P. 3959–3962.
10. Vasara A., Turunen J., Friberg A. T. / Realization of general nondiffracting beams with computer-generated holograms // JOSA A. – 1989. – Vol. 6, № 11. – P. 1748–1754.
11. Davis J. A., Guertin J., Cottrell D. M. / Diffraction-free beams generated with programmable spatial light modulators // Appl. Opt. – 1993. – Vol. 32, № 31. – P. 6368–6370.

Спектроскопические свойства кристалла $\text{Dy}^{3+}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$

Е.В. Вилейшикова^a, П.А. Лойко^b, А.А. Волокитина^b,
К.В. Юмашев^a, X. Mateos^c, M. Aguilo^c, F. Diaz^c

^a Белорусский Национальный Технический Университет, Минск, Беларусь

^b Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

^c Universitat Rovirai Virgili, Fisica i Cristallografia de Materials i

Nanomaterials, e-43007 Tarragona, Spain

E-mail: vilejshikova@gmail.com

Определены поперечные сечения поглощения для оптических переходов ионов Dy^{3+} в моноклинных кристаллах $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$. Максимум поглощения в полосе, соответствующей переходу ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$, $\sigma_{\text{abs}} = 0.841 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ достигается на длине волны 453.8 нм, для поляризации $E \parallel N_m$. Получена желтая люминесценция кристалла $\text{Dy}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$, при возбуждении на длине волны 457 нм. Наибольшее значение коэффициента ветвления $B_{J'}$ $\sim 83\%$ наблюдается для перехода ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$, с максимумом при 574.4 нм.

Ключевые слова: ионы диспрозия, спектры поглощения, люминесценция, вольфраматы.

Введение

С точки зрения лазерных применений кристаллы калий-редкоземельных двойных вольфраматов $\text{RE}^{3+}:\text{KR}(\text{WO}_4)_2$ ($R = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}$), активированные трехвалентными редкоземельными ионами RE^{3+} , обладают рядом преимуществ по сравнению с другими оксидными кристаллическими матрицами. В моноклинных двойных вольфраматах достигаются более высокие пиковые значения поперечных сечений поглощения и стимулированного испускания, при этом полосы оптического поглощения и люминесценции сильно уширены под действием кристаллического поля.

Большинство опубликованных работ по спектроскопическим и лазерным свойствам данных кристаллов посвящены детальным исследованиям оптических переходов ионов $\text{RE}^{3+} = \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ в ближней и средней ИК области спектра [1,2]. При этом отсутствует детальная информация по спектроскопическим характеристикам и лазерным применениям данных кристаллов, активированных ионами RE^{3+} , ориентированных на видимую область спектра ($\text{Eu}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$). В данной работе представлены результаты исследования спектров оптического поглощения и видимой люминесценции кристалла $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$, активированного ионами трехвалентного диспрозия Dy^{3+} .

2. Материалы и методы эксперимента

Для спектроскопических исследований был изготовлен отполированный и ориентированный по осям оптических индикатрис образец кристалла 1 ат. % $\text{Dy}^{3+}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ толщиной $\sim 3 \text{ мм}$, рис. 1.

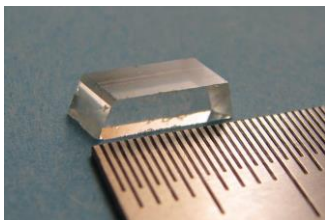


Рисунок 1. Экспериментальный образец кристалла 1 ат. % $\text{Dy}^{3+}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$

Спектры поглощения в области длин волн 300–850 нм исследовались на двухлучевом спектрофотометре Varian CARY-5000. В ближней ИК области спектры зарегистрированы при помощи фурье-спектрометра Bruker VERTEX-70. Спектры люминесценции в поляризованном свете зарегистрированы на рамановском и люминесцентном микроскопе Renishaw, с использованием источника возбуждения люминесценции, излучающего на длине волны 457 нм.

3. Оптическое поглощение

На рис. 2 (а) приведены спектральные зависимости поперечных сечений поглощения σ_{abs} для кристалла 1 ат. % $\text{Dy}^{3+}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ в области оптической прозрачности матрицы. Интерпретация наблюдаемых полос поглощения изображена на спектре, рис. 2 (а), и в виде диаграммы энергетических состояний ионов Dy^{3+} на рис. 2 (б). В спектрах наблюдается интенсивное сильно поляризованное поглощение, соответствующее внутриконфигурационным переходам ионов диспрозия Dy^{3+} . Электронная конфигурация $4f^9$ иона Dy^{3+} порождает множество энергетических состояний $2S+1L_J$, плотно распределенных по энергетической шкале в области 5000–15000 см^{-1} (мультиплеты 6F_J и 6H_J) и 20000–30000 см^{-1} (состояния мультиплетности $2S+1 < 6$), рис. 2 (б). Метастабильное состояние ${}^4F_{9/2}$ с энергией $\sim 21000 \text{ см}^{-1}$ удалено от ближайшего нижележащего энергетического состояния ${}^6F_{1/2}$ энергетическим зазором $\sim 7000 \text{ см}^{-1}$. Это значение достаточно мало для существенного вклада колебательного тушения люминесценции в высокофононных оксидных матрицах. Этот аспект следует учитывать при разработке оптической матрицы для ионов Dy^{3+} . Кроме того, в оксидах более вероятно поглощение из возбужденного состояния (ESA) $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}d$. Поэтому для разработки активных сред для видимых лазеров на основе ионов Dy^{3+} предпочтительно использовать широкозонные низкофононные оксидные матрицы.

Компактные изолированные оксоанионы WO_4 формируют в структуре кристалла $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ изолированные позиции ионов Dy^{3+} , обеспечивая относительно высокие значения межионных расстояний RE-RE и RE-O, и, следовательно, слабую вероятность колебательной релаксации. В такой структуре трехвалентные редкоземельные активаторы координируются в позициях низкой симметрии (т. гр. C_2). Основное состояние иона Dy^{3+} ${}^6H_{15/2}$ расщепляется в кристаллическом поле на 8 дважды вырожденных штарковских компонент, распределенных в диапазоне 0–500 см^{-1} [3]. Плотные распределенные по шкале энергий высокоэнергетические состояния также расщепляются на множество штарковских компонент и смешиваются кристаллическим полем, что существенным образом затрудняет интерпретацию спектра в ближней УФ области.

Наблюдаемые интенсивные существенно уширенные полосы поглощения в ближней ИК области спектра соответствуют оптическим переходам ионов Dy^{3+} ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ ($\sim 2660 - 3050 \text{ нм}$), ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ ($1600 - 1900 \text{ нм}$), ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$ ($\sim 1280 \text{ нм}$), ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{11/2} + {}^6F_{9/2}$ ($\sim 1100 \text{ нм}$), ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ ($\sim 900 \text{ нм}$), ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$ ($\sim 805 \text{ нм}$) и ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$ ($\sim 750 \text{ нм}$). Наибольшие пиковые и интегральные значения сечений поглощения достигаются для поляризации $\mathbf{E} \parallel N_m$, соответствующей направлению оси симметрии высшего порядка C_2 координационного полиэдра иона Dy^{3+} . Это характерно для кристаллов $\text{KR}(\text{WO}_4)_2$. В частности, для данной поляризации максимальное пиковое значение $\sigma_{\text{abs}} = 24.97 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ достигается на длине волны 1290.6 нм (переход ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$), в полосе с полушириной FWHM $\sim 23 \text{ нм}$.

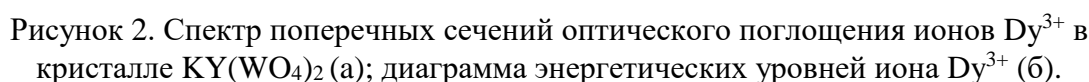


Рисунок 3. Спектры сечений поглощения для кристалла $\text{Dy}^{3+}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$.

4. Люминесценция

При возбуждении излучением на длине волны 457 нм в спектрах люминесценции наблюдается ряд структурированных широких полос со спектральным положением 488, 574, 664, 753 и 841 нм, соответствующих переходам из метастабильного состояния в нижележащие ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$ и ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{7/2} + {}^6F_{7/2}$, соответственно, рис. 4 (а). Все полосы сильно поляризованы, при этом наибольшие значения пиковой интенсивности достигаются для поляризации $\mathbf{E} \parallel N_m$. Максимальные значения коэффициентов ветвления $B_{J\bar{J}}$ наблюдается для люминесценции в канале ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$, где $B_{J\bar{J}} \sim 83\%$.

Максимум интенсивности для данной полосы наблюдается на длине волны 574.4 нм, рис. 4 (б). Полуширина данной полосы люминесценции составляет FWHM ~ 3 нм. Полосы люминесценции, соответствующие переходам ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ и ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$ имеют максимумы при 663.7 нм (FWHM ~ 10.8 нм) и 754.8 нм (FWHM ~ 17.5 нм), соответственно, для поляризации $E \parallel N_m$, рис. 4 (в). Коэффициенты ветвления для данных переходов составляют ~ 6%.

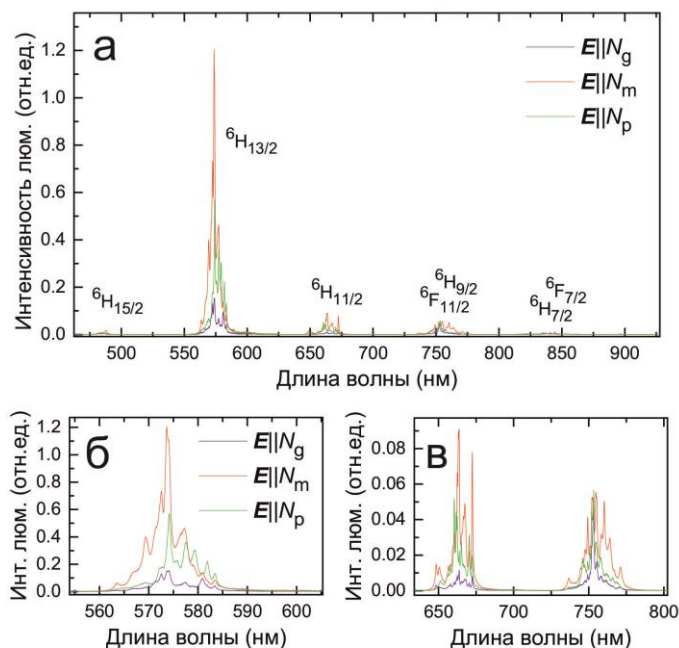


Рисунок 4. Спектр поляризованной люминесценции кристалла 1 ат. % $Dy^{3+}:KY(WO_4)_2$

Цветовые координаты люминесценции, усредненной по поляризациям, $(x;y)$, определенные по стандарту CIE 1931, составляют (0.481;0.511) с доминантной длиной волны $\lambda_d=575$ нм и чистотой цвета $p \sim 97\%$. Это соответствует желтой области на диаграмме цветности.

Заключение

Кристаллы моноклинных двойных вольфраматов являются перспективными оптическими матрицами для активации их ионами Dy^{3+} . Обеспечивая низкосимметричную координацию ионов-активаторов в структуре $KY(WO_4)_2$, данные кристаллы характеризуются высокими значениями поперечных сечений поглощения, а также интенсивной люминесценцией в видимой области спектра. Максимальное пиковое значение сечения поглощения $\sigma_{abs} = 24.97 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ достигается для поляризации $E \parallel N_m$ на длине волны 1290.6 нм. Максимум сечения поглощения в полосе, используемой для возбуждения люминесценции и соответствующей переходу ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$, $\sigma_{abs} = 0.841 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ достигается на длине волны 453.8 нм, для поляризации $E \parallel N_m$. Люминесценция, возбуждаемая в кристалле излучением на длине волны 457 нм преимущественно поляризована вдоль направления N_m . Цветовые координаты наблюдаемой желтой люминесценции, согласно стандарту CIE 1931, (0.481;0.511) с доминантной длиной волны $\lambda_d=575$ нм и высоким значением параметра чистоты цвета $p \sim 97\%$, соответствуют желтой области диаграммы цветности.

Літэратура

1. Jambunathan V., Mateos X., Loiko P.A., Serres J.M., Griebner U., Petrov V., Yumashev K.V., Aguiló M., Díaz F. / Growth, spectroscopy and laser operation of Ho: KY(WO₄)₂ // Journal of Luminescence. – 2016. – Vol. 179. – P. 50-58.
2. Serres J.M., Loiko P., Jambunathan V., Mateos X., Vitkin V., Lucianetti A., Mocek T., Aguiló M., Díaz F., Griebner U., Petrov V. / Efficient diode-pumped Er: KLu(WO₄)₂ laser at ~ 1.61 μm // Optics Letters. – 2018. – Vol. 43, №2. – P. 218-221.
3. Kaminski A.A. et al. / Optical spectroscopy and visible stimulated emission of Dy³⁺ ions in monoclinic α-KY(WO₄)₂ and α-KGd(WO₄)₂ crystals // Physical Review B. – Vol. 65. – P. 125108.

Spectroscopic properties of Dy³⁺:KY(WO₄)₂

E.V. Vilejshikova ^a, P.A. Loiko ^b, A.A. Volokitina ^b,
K.V. Yumashev ^a, X. Mateos ^c, M. Aguilo ^c, F. Diaz ^c

^a *Belarussian National Technical University, Minsk, Belarus*

^b *ITMO University, St. Petersburg, Russia*

^c *Universitat Rovirai Virgili, Física i Cristallografia de Materials i
Nanomaterials, e-43007 Tarragona, Spain
E-mail: vilejshikova@gmail.com*

Absorption cross-sections for the optical transitions of Dy³⁺ ions in monoclinic KY(WO₄)₂ crystal are determined. The maximum of optical absorption for transition ⁶H_{15/2} → ⁴F_{9/2}, σ_{abs} = 0.841 · 10⁻²⁰ cm² is reached at 453.8 nm, for polarization *E* ∥ *N*_m. The yellow luminescence of the Dy:KY(WO₄)₂ crystal was obtained under excitation at 457 nm wavelength. The highest value of the branching ratio B_{JJ} ~ 83% is observed for the ⁴F_{9/2} → ⁶H_{13/2} transition, with a maximum at 574.4 nm.

Keywords: dysprosium ions, absorption, luminescence, tungstates.

Флуоресценция и фосфоресценция из электронно-возбужденных состояний S_2 и T_1 ксантиона при комнатной температуре

А.В. Грахольская^а, С.Л. Бондарев^б

^аБелорусский государственный университет, 220030 Минск, Беларусь

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

E-mail:graholskaya86@gmail.com

Аннотация. Методами стационарной люминесценции и разрешенной во времени ($10^{-12} - 10^{-5}$ с) лазерной спектроскопии исследованы спектрально-кинетические свойства $S_2 \rightarrow S_0$ – флуоресценции и $S_2 \rightarrow S_n$ – наведенного поглощения, а также - $T_1 \rightarrow S_0$ – фосфоресценции ксантиона в *n*-гексане при комнатной температуре. Тушение фосфоресценции ксантиона в CCl_4 молекулярным кислородом происходит по механизму триплет-триплетного переноса энергии с образованием люминесцирующего при $\lambda_{\max} = 1274$ нм синглетного ($^1\Delta_g$) кислорода. Измеренный относительно феналена квантовый выход генерации синглетного кислорода равен 90 %. На основании полученных экспериментальных данных обсуждаются возможные каналы безызлучательной дезактивации энергии электронного возбуждения в ксантионе и его использования в практических целях.

Ключевые слова: ароматические тиокетоны, ксантион, люминесценция, синглетные и триплетные состояния, нарушение закона Вавилова и правила Каша

Введение

Ксантион (КТИ), структура которого представлена в виде вставки на Рис. 1, относится к большому классу ароматических тиокетонов. Эти соединения обладают необычными спектроскопическими, фотофизическими и фотохимическими свойствами, обусловленными неподделённой парой электронов серы, которая ответственна за длинноволновый $S_0 \rightarrow S_1$ – электронный (n, π^*) – переход во всех серосодержащих соединениях [1].

Молекула КТИ характеризуется сложной структурой электронных уровней, состоящей из набора синглетных и триплетных (π, π^*) - и (n, π^*) - уровней с различной степенью возбуждения, между которыми безызлучательным путём распределяются ≥ 90 % энергии электронного возбуждения. Благодаря большому энергетическому зазору ΔE ($S_2 - S_1$) = 7600 см^{-1} и запрету для излучательного перехода $S_2 (\pi, \pi^*) \rightarrow S_1 (n, \pi^*)$, в КТИ при комнатной температуре в жидких растворах была зарегистрирована $S_2 \rightarrow S_0$ флуоресценция [2]. Этот экспериментальный факт противоречит закону Вавилова [3] и правилу Каша [4], согласно которым квантовый выход флуоресценции не зависит от длины волны возбуждения и люминесценция должна происходить из нижнего возбужденного состояния данной мультиплетности. Впервые о нарушении закона и правила было опубликовано в 1955 в работе [5], в которой была зарегистрирована $S_2 \rightarrow S_0$ – флуоресценция азулена. Позже заметная флуоресценция из S_2 – состояния и других более высоких возбужденных состояний при одноквантовом возбуждении была обнаружена и изучена для таких разных по структуре соединений, как Zn - тетрабензпорфин [6], *n*-ксилен [7], β - каротин [8].

Свечение из $S_1 (n, \pi^*)$ – состояния в КТИ не обнаруживается, так как электронный переход $S_0 \rightarrow S_1$ характеризуется очень малым молярным коэффициентом экстинкции ($\sim 20 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$), что намного меньше молярного коэффициента экстинкции для переходов $S_0 \rightarrow S_4$ и $S_0 \rightarrow S_2$ ($\epsilon \geq 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$). Так как энергетические уровни состояний $S_1 (n, \pi^*)$, $T_1 (n, \pi^*)$ близко расположены друг от друга ($< 1000 \text{ см}^{-1}$) и спин-орбитальное взаимодействие в тиокетонах по сравнению с кетонами сильно возрастает, то вероятность интеркомбинационной конверсии между ними может достигать больших значений ($k_{isc} \geq 10^{11} \text{ с}^{-1}$). В результате, для КТИ в 3-метилпентане при 295 К была обнаружена фосфоресценция с квантовым выходом 0,05 [9, 10].

Учитывая необычные свойства ксантиона, которые выражаются в сильной зависимости фотофизических и спектроскопических параметров данного соединения от природы внешнего окружения, нами были проведены исследования фотодинамики КТИ в синглетном S_2 и триплетном T_1 – состояниях в неполярном растворителе *n*-гексана с использованием современных методов стационарной и нестационарной спектроскопии в широком временном (10^{-12} – 10^{-5} с) и спектральном (200 – 1500 нм) диапазонах. Особое внимание было уделено изучению фотодинамических свойств КТИ, т.е. его эффективности сенсibilизировать фосфоресценцию синглетного кислорода (переход $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$).

1. Экспериментальная часть

Синтез ксантиона, качество использованных растворителей, методики приготовления растворов, определение молярного коэффициента экстинкции, регистрация стационарных и нестационарных пикосекундных спектров поглощения и флуоресценции подробно описаны в работе [11]. Измерения кинетики фосфоресценции ксантиона в обезгаженном до 10^{-4} мм рт. ст. растворе проводились спектрометром на основе титан-сапфирового лазера $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ с перестраиваемой длиной волны возбуждения и длительностью импульса возбуждения 20 нс, а также системы регистрации, состоящей из ФЭУ-106 и стеклянного светофильтра КС-11. Фосфоресценция синглетного кислорода регистрировалась фотодиодом NIR InGaAs Stock No. 59-141, а возбуждение производилось через монохроматор МДР-23 светом ксеноновой лампы мощностью 3 кВт.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Стационарные и нестационарные процессы поглощения и излучения с участием синглетно-возбужденного S_2 – состояния

На Рис. 1 представлены спектры поглощения и люминесценции КТИ в *n*-гексана при комнатной температуре. Спектры поглощения характеризуются тремя вибранными

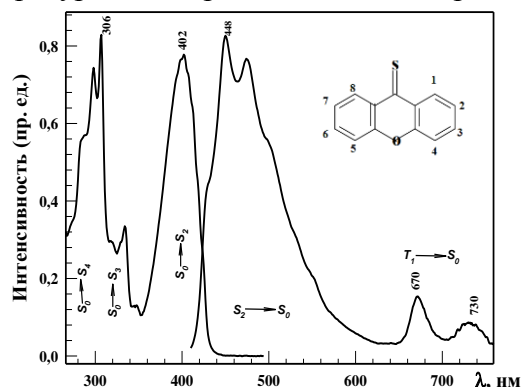


Рисунок 1 - Спектры поглощения и люминесценции КТИ в *n*-гексана при 293 К; на вставке показана химическая структура ксантиона

полосами в УФ-области (280-320 нм, 320-360 нм и 360-410 нм), которые, согласно литературным данным [9,10], относятся к $S_0 \rightarrow S_4$, $S_0 \rightarrow S_3$ и $S_0 \rightarrow S_2$ – электронным переходам. Электронный переход $S_0 \rightarrow S_1$ сильно запрещен и он практически не проявляется ни в спектрах поглощения, ни в спектрах флуоресценции. Таким образом, на Рис. 1 показаны только спектры $S_2 \rightarrow S_0$ – флуоресценции в области 400 - 600 нм и фосфоресценции в области 640 - 750 нм, которая обусловлена переходом $T_1 \rightarrow S_0$.

Все электронные переходы для КТИ, кроме $S_0 \rightarrow S_3$, характеризуются высокими интенсивностями. Для них можно рассчитать силы осцилляторов f . Вычисление f проводилось согласно уравнению (1) из работы [14]. Величина молярного коэффициента экстинкции для КТИ в н-гексане при $\lambda = 402$ нм заимствована из [11], и она приведена в Табл. 1. Также была рассчитана вероятность флуоресценции k_f согласно уравнению (2).

$$f = 1,3 \times 10^{-8} \frac{9n}{(n^2+2)^2} \int \varepsilon(\nu) d\nu \quad (1),$$

$$k_f = 2,9 \times 10^{-9} \frac{9n}{(n^2+2)^2} \int \nu^2 \varepsilon(\nu) d\nu \quad (2)$$

где n -показатель преломления растворителя (для н-гексана $n=1,375$), $\varepsilon(\nu)$ - молярный коэффициент экстинкции и ν - волновое число в см^{-1} . Рассчитанные таким образом значения f и k_f представлены в Табл. 1.

Таблица 1. Спектроскопические (ε – молярный коэффициент экстинкции; f - силы осцилляторов) и фотофизические (k_f - вероятности флуоресценции; τ_f и τ_{ph} - длительности флуоресценции и фосфоресценции) характеристики КТИ в н-гексане

соединение	растворитель	$\varepsilon, \text{M}^{-1}\text{см}^{-1}$	$S_0 \rightarrow S_2$	$S_0 \rightarrow S_3$	$S_0 \rightarrow S_4$	$k_f, \text{с}^{-1}$	$\tau_f, \text{пс}$	$\tau_{ph}, \text{мкс}$
Ксантион	н-гексан	10500	0,31	0,03	0,46	5×10^7	15,4	4,6

Нестационарные спектры, приведенные на Рис. 2, показывают, что спектры усиления, соответствующие стационарным спектрам $S_2 \rightarrow S_0$ - флуоресценции

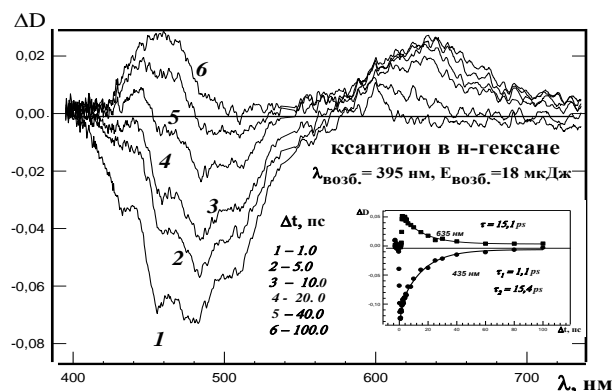


Рисунок 2 - Спектры наведенного поглощения и усиления КТИ в н-гексане ($\lambda_{\text{возб.}} = 395$ нм, $E_{\text{возб.}} = 10$ мкДж). На вставке приведены кинетики затухания наведенного поглощения при $\lambda_{\text{рег.}} = 635$ нм и усиления при $\lambda_{\text{рег.}} = 435$ нм)

при временах задержки $\Delta t > 50.0$ пс практически не регистрируются, а вместо них возникает новое наведенное поглощение в спектральном диапазоне 450 – 500 нм. Это поглощение можно отнести к $T_1 \rightarrow T_k$ –триплет- триплетному поглощению.

2.2. Фосфоресценция КТИ и сенсibilизированное свечение синглетного кислорода

Измеренная нами кинетика свечения в области 650 – 750 нм для обескислороженного раствора КТИ в н-гексане хорошо аппроксимируется

моноэкспоненциальной зависимостью с временем затухания 4,6 мкс. Можно оценить безызлучательную вероятность k_{nr} ксантиона в обескислороженном н-гексане, и она составила $2 \times 10^5 \text{ с}^{-1}$. Используя данные для выхода фосфоресценции $\Phi_{ph} = 0,05$ из [9,10], можно определить излучательную вероятность $k_{ph} = 10^4 \text{ с}^{-1}$.

Учитывая тот факт, что ксантион обладает фосфоресценцией в жидких растворах при комнатной температуре и энергия нижнего триплетного состояния T_1 для него по нашим оценкам составляет 14900 см^{-1} , была предпринята попытка зарегистрировать в CCl_4 сенсibilизированную ксантионом люминесценцию синглетного кислорода. В результате была обнаружена полоса свечения в ИК-области с $\lambda_{\max} = 1274 \text{ нм}$, которая принадлежит фосфоресценции синглетного кислорода (переход $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$).

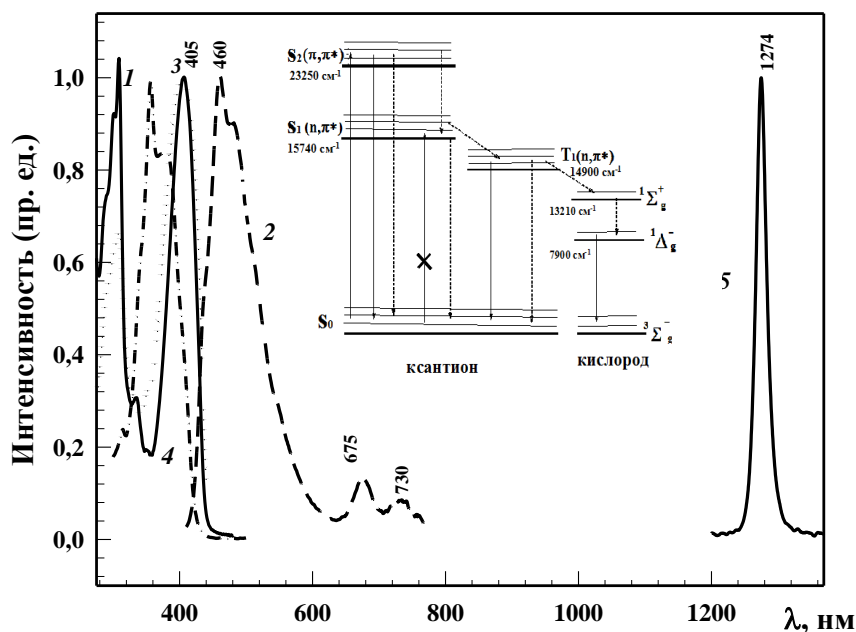


Рисунок 3 – Спектры поглощения (1, 4), люминесценции (2, 5) и возбуждения люминесценции (3) ксантиона (1,2), феналенона (4) и синглетного кислорода (3,5) в CCl_4 ($\lambda_{\text{возб.}} = 380 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{рег.}} = 1280 \text{ нм}$); на вставке показана энергетическая схема электронных переходов в ксантионе и молекулярном кислороде

На Рис. 3 приведены спектры поглощения сенсibilизатора (ксантион) и эталона (феналенон), для которого квантовый выход сенсibilизированного им свечения синглетного кислорода ($^1\Delta_g$) равен 100 %. Измеренный относительно его квантовый выход образования $^1\Delta_g$ при использовании в качестве сенсibilизатора ксантиона оказался равным 90 %. Подтверждением того факта, что именно КТИ являлся сенсibilизатором свечения при 1274 нм, являлось совпадение спектра поглощения КТИ (1) и спектра возбуждения люминесценции при $\lambda_{\text{рег.}} = 1280 \text{ нм}$ (3). Обнаруженный в данной работе факт столь высокой эффективности преобразования энергии возбуждения сенсibilизатора в энергию свечения молекулярного кислорода путем $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ – перехода позволяет предложить ксантион в качестве соединения-сенсibilизатора для фотодинамической терапии.

Заключение

Проведенный в данной работе комплекс экспериментальных исследований спектроскопических и фотофизических свойств ароматического тиокетона ксантиона методами стационарной и нестационарной лазерной спектроскопии в широком временном (10^{-12} – 10^{-5} с) и спектральном (200 – 1500 нм) диапазонах позволил детально изучить механизм безызлучательной дезактивации энергии электронного возбуждения из S_2 – и T_1 – электронных состояний. Обнаруженный впервые для исследованного тиокетона факт практически полного (90%) преобразования энергии триплетного возбуждения в энергию люминесценции синглетного кислорода дает возможность рассматривать ксантион в качестве перспективного соединения-сенситизатора для фотодинамической терапии.

Авторы выражают благодарность А.А. Суходоло, В.Н.Кнюкшто, О.В. Буганову, Т.Ф. Райчёнок за помощь в проведении экспериментальных исследований.

Список литературы

1. Brealey, G.J. The Role of Hydrogen Bonding in the $n \rightarrow \pi^*$ Blue-shift Phenomenon / G.J. Brealey, M. Kasha // J. Am. Chem. Soc. – 1955. - V.77, №5. - P.4462-4468.
2. Hubert, J.R. $S_2 \rightarrow S_0$ Fluorescence in an Aromatic Thioketone, Xanthione / J.R. Hubert, M. Mahaney // Chem. Phys. Letters – 1975. - V.30, №3. - P.410-412.
3. Wawilow, S.I. Die Fluoreszenzausbeute von Farbstofflösungen als Funktion der Wellenlänge des anregenden Lichtes. II // Z. für Physik – 1927. - B. 42. - S. 311 – 317.
4. Kasha, M. Characterisation of Electronic Transitions in Complex Molecules // Disc. Farad. Soc. – 1950. - V. 9. – P. 14 – 19.
5. Beer, M. Anomalous Light Emission of Azulene / M. Beer, H.C. Longuet-Higgins // J.Chem.Phys. – 1955. - V.23, N8. - P.1390-1391.
6. Bajema, L. Porphyrins XXIII: Fluorescence of the second excited singlet and quasiline structure of zinc tetrabenzporphyrin / L. Bajema, M. Gouterman, C.B. Ross // J. Molec. Spectr. - 1971. - V.39, №3. - P.421-431.
7. Gregory, T.A. Studies in the mechanism of radiationless conversion of electronic energy. I. *p*-xylene in solution / T.A. Gregory, S. Lipsky // J. Chem. Phys. – 1976. – V. 65. – P. 296 - 304.
8. Bondarev, S.L. $S_2 \rightarrow S_0$ fluorescence and transient $S_n \leftarrow S_1$ absorption of β -carotene in solutions / S.L. Bondarev S.L., S.A. Tikhomirov [et al] // J. Photochem. Photobiol. A: - 1989. - V. 46, # 3. - P. 315-322.
9. Szymanski, M. Photophysics of thione triplets in solution: factors controlling the rates of radiationless decay / M. Szymanski [et al.] // Chem. Phys. – 1988. V.124. - P. 143 - 154.
10. Maciejewski, A. The Photophysics, Physical Photochemistry, and Related Spectroscopy of Thiocarbonyls / A. Maciejewski, R.P. Steer // Chem. Rev. – 1989. V.93, P.67-98.
11. Fedunov, R.G., Electronic structures and population dynamics of excited states of xanthione and its derivatives / S.L. Bondarev [et al.] // Chem. Phys. - 2017. – V.494. – P.1-10.
12. Ramamurthy, V., Shanze, K.S. eds., Organic Photochemistry and photophysics, V. 14, P.300.
13. Ho, Co-Jen. Picosecond Time-resolved $S_2 \rightarrow S_0$ Fluorescence of Xanthione in Different Fluid Solvents / Co-Jen. Ho [et al.] // Chem. Phys. Letters – 1989. V.158, №1,2. - P.51-59.
14. Neporent, B.S. Intensities in the spectra of polyatomic molecules / B.S. Neporent, N.Bakshiev // Opt. Spectr. – 1958, V.5. - P.634-645.

Влияние предварительной обработки на ИК-люминесценцию наноструктурированных галлиевосиликогерманатных стекол

Е.С. Игнатьева^а, Н.В. Голубев^а, Е.О. Козлова^а, В.М. Машинский^б, М.Ю. Пресняков^с,
В.Н. Сигаев^а

^а РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125480, Москва, Россия

^б НЦВО РАН, 119333, Москва, Россия

^с НИЦ "Курчатовский институт", 123182, Москва, Россия

E-mail: elenaignateva@muctr.ru

Известно, что при изучении катализированной кристаллизации стекол различными методами отмечается большое влияние тепловой обработки в предкристаллизационный период на последующую кристаллизацию и свойства конечных материалов. Однако систематические исследования влияния режима термообработки на кинетику фазового разделения и свойства наноструктурированных стекол крайне немногочисленны. В данной работе выявлены условия предварительной обработки легированных Ni^{2+} стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$, при которых скорость зародышеобразования максимальна. Уменьшение размера нанокристаллов и рост их количества обуславливают снижение концентрации Ni^{2+} на нанокристалл и приводят к значительному увеличению эффективности люминесценции в ближней ИК-области данных наноструктурированных стекол.

Ключевые слова: стеклокерамика, ионы никеля, нанокристаллы, ИК люминесценция.

Введение в состав малощелочных галлиевосиликогерманатных стекол NiO приводит к инициированию широкополосной ИК люминесценции в термообработанных образцах. Возникновение последней обусловлено вхождением ионов Ni^{2+} в структуру выделяющихся нанокристаллов $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [1]. Процессы их формирования и влияния на спектрально-люминесцентные характеристики в видимом и ближнем ИК диапазонах нами недавно описаны [2, 3]. Интегральная интенсивность люминесценции Ni^{2+} сильно снижалась с ростом концентрации этих ионов на нанокристалл за счет усиления безызлучательных процессов [2]. Применение двухступенчатой термообработки позволит, предполагается, увеличить количество нанокристаллов и уменьшить их размер. Это должно привести к снижению количества ионов Ni^{2+} на нанокристалл и, как следствие, к увеличению эффективности ИК люминесценции. Таким образом, в настоящей работе рассмотрено влияние тепловой обработки в предкристаллизационном периоде на люминесцентные свойства получаемой стеклокерамики, активированной Ni^{2+} .

В качестве исходных компонентов для варки стекол использовали: SiO_2 и GeO_2 марки «ос.ч.»; Ga_2O_3 , Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , NiO квалификации «х.ч.». Реактивы взвешивали, с учетом их влажности и содержания основного вещества, на аналитических весах с погрешностью не более 0,001 г и перемешивали в течение пяти часов. Стекла варили в электрической печи с карбидокремневыми нагревателями в тигле из дисперсионно-упрочненной платины объемом ~250 мл при 1480°C. С целью повышения однородности стекла применяли бурление расплава кислородом в течение 1ч. По окончании варки расплав выливали в металлическую форму и отжигали при температуре вблизи T_g . Предкристаллизационную обработку проводили в градиентной печи в течение 3,5 ч в интервале температур 550-630°C. Затем исходное стекло и предварительно обработанный в градиенте температур штабик стекла помещали в муфельную печь и выдерживали при 640°C в течение 15 мин. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре D2 Phaser (Bruker). Просвечивающую электронную микроскопию выполняли на микроскопе Titan 80-300 S/TEM (FEI) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Спектры фотолюминесценции в ближнем ИК диапазоне получали

на оптическом спектроанализаторе Ando AQ-6315A при возбуждении на длине волны 960 нм с помощью полупроводникового лазера и кварцевого волокна. Образцы помещали в держатель, обеспечивающий неизменность их расположения по отношению к волокнам канала возбуждения и регистрации, благодаря чему ошибка измерения относительной интенсивности люминесценции составляла менее 10%.

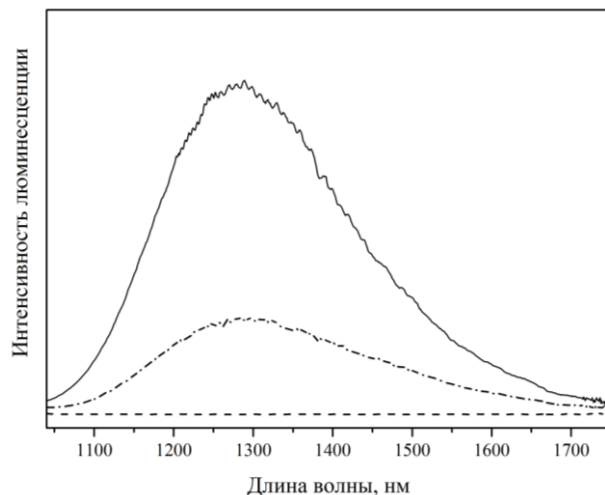


Рисунок. Спектры фотолюминесценции стекол: исходного (пунктир), обработанных в одну (штрих-пунктир) и две (сплошная линия) ступени.

На рисунке приведены спектры фотолюминесценции исходного и термообработанных стекол. Видно, что свечение Ni^{2+} в исходных стеклах отсутствует, что обусловлено высокой вероятностью безызлучательных процессов. Выделение, согласно РФА, в процессе термообработки нанокристаллов $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и вхождение в их структуру ионов Ni^{2+} инициирует широкополосную люминесценцию в ближней ИК области. При этом интегральная интенсивность люминесценции стекла, обработанного по двухступенчатому режиму в ~ 3 раза больше, чем для стекла, термообработанного в одну ступень. Повышение эффективности ИК люминесценции обусловлено снижением концентрации ионов Ni^{2+} на нанокристалл вследствие увеличения количества и уменьшения размера нанокристаллов, что подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта Г023-2018.

Литература

1. Голубев Н.В., Савинков В.И., Игнатьева Е.С., Лотарев С.В., Саркисов П.Д., Сигаев В.Н., Булатов Л.И., Машинский В.М., Плотниченко В.Г., Дианов Е.М. Активированные никелем галлийсодержащие стекла, люминесцирующие в ближнем ИК диапазоне спектра // Физика и химия стекла. – 2010. – Т. 36, №6. – С. 835-842.
2. Sigaev V.N., Golubev N.V., Ignat'eva E.S., Savinkov V.I., Campione M., Lorenzi R., Meinardi F., Paleari A. Nickel-assisted growth and selective doping of spinel-like gallium oxide nanocrystals in germano-silicate glasses for infrared broadband light emission // Nanotechnology. – 2012. – V. 23. – P. 015708 (7 pp).
3. Sigaev V.N., Golubev N.V., Ignat'eva E.S., Paleari A., Lorenzi R. Light-emitting Ga-oxide nanocrystals in glass: a new paradigm for low-cost and robust UV-to-visible solar-blind converters and UV emitters // Nanoscale. – 2014. – V. 6. – P. 1763-1774.

Effect of preliminary treatment on IR luminescence of nanostructured galliosilicogermanate glasses

E.S. Ignat'eva^a, N.V. Golubev^a, E.O. Kozlova^a, V.M. Mashinsky^b, M.Yu. Presniakov^c,
V.N. Sigaev^a

^a *D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125373, Russia*

^b *Fiber Optics Research Center, Russian Academy of Sciences, 119333 Moscow, Russia*

^c *National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, 123182, Russia*

E-mail: elenaignateva@muctr.ru

It is known that when studying the catalyzed crystallization of glasses by various methods, there is a large effect of heat treatment in the pre-crystallization period on the subsequent crystallization and properties of the final materials. However, systematic studies of the effect of the heat treatment regime on the kinetics of phase separation and the properties of nanostructured glasses are lacking. In this work, the pretreatment conditions of Ni²⁺-doped glasses of the Li₂O-Na₂O-Ga₂O₃-SiO₂-GeO₂ system, under which the rate of nucleation is maximized, are revealed. The decrease in the size of nanocrystals and the growth of their number result in lower concentration of Ni²⁺ per nanocrystal and lead to a significant increase of the luminescence efficiency in the near-IR region of studied nanostructured glasses.

Ключевые слова: glass-ceramics, nickel ions, nanocrystals, IR luminescence.

Молекулярное моделирование, структура и ИК спектр тетрацена

М.М. Киндер ^a, Л.М. Бабков ^a, Т.В. Безродная ^b, Т.А. Гаврилко ^b

^aСаратовский государственный университет, Саратов, Россия

^bИнститут физики национальной академии наук Украины, Киев, Украина

E-mail: mihail.kinder@mail.ru

При комнатной температуре измерены ИК спектры поликристаллических образцов тетрацена. Методом функционала плотности B3LYP/6-31G(d) минимизированы энергии изолированных молекул, оптимизирована его геометрия, рассчитаны дипольные моменты, гармонические силовые постоянные. Полученные результаты использованы в решении механической и электрооптической задач: рассчитаны частоты и формы нормальных колебаний и их интенсивностей в инфракрасном спектре изолированной молекулы тетрацена. Дана интерпретация измеренного спектра.

Ключевые слова: молекулярное моделирование, тетрацен, квантово-химический расчет, структура, ИК-спектр, частота, интенсивность

Введение

Объектом исследований в данной работе стал тетрацен, соединение, принадлежащее классу полисопряженных органических полупроводников, имеющие широкий спектр приложений, в частности, в органических светоизлучающих диодах, солнечных батареях. Целью проведенных исследований стало установление связи "спектр-структура" в тетраcene. Для её достижения измерен его ИК спектр и проведено моделирование структуры молекулы и её ИК спектра

1. Эксперимент и моделирование

ИК спектр образца тетрацена, представляющего собой тонкую плёнку, нанесённую на подложку KBr, измерен при нормальных условиях на Фурье спектрометре IFS-88 (Bruker) в спектральном диапазоне 400-4000 см⁻¹. Моделирование осуществлялось в два этапа. На первом этапе проведены расчеты энергии основного состояния, геометрии, механических и электрооптических параметров молекулы тетрацена. На втором рассчитан её ИК спектр. Минимизация энергии молекулы, оптимизация её геометрии, вычисление дипольного момента её и силовых постоянных в гармоническом приближении проведено методом теории функционала плотности (ТФП) [1-3] с использованием функционала B3LYP, описание которого дано в [4] и базиса 6-31G(d). В моделировании использованы комплексы программ GAUSSIAN-03 и GAUSSIAN-09W. Частоты нормальных колебаний рассчитывались в гармоническом приближении и масштабировались.

Молекула тетрацена состоит из четырех π -сопряженных ароматических бензольных колец, которые имеют общие боковые ребра и расположенные вдоль длинной оси молекулы. Симметрия молекулы, в случае, её плоского строения, D_{2h}. (Рис1). 84 нормальных колебание молекулы распределенные по 8 типам симметрии – A_{1g}, A_{1u}, B_{1g}, B_{1u}, B_{2g}, B_{2u}, B_{3g} и B_{3u}; из которых колебательные моды A_{1g}, B_{1g}, B_{2g} и B_{3g}, активные в спектре КР, B_{1u}, B_{2u} и B_{3u}, — в ИК спектре. Однако, известно, что имеет место отклонение структуры молекул от плоской из-за выхода атомов водорода из плоскости углеродного остова. Поэтому симметрия молекул изначально не задавалась. Предполагалось, что по самим интенсивностям рассчитанных ИК спектров можно будет судить об отклонениях от симметрии.

2. Анализ результатов

Рассчитанные минимизированные значения энергии молекулы составили:

-1808034 кДж/моль – общая, -4749418 кДж/моль – электронная.

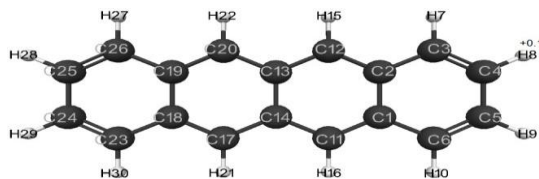


Рис. 1. Геометрическое строение молекулы тетрацена

Строение молекулы приведено на рис.1, её геометрические параметры – в таблице 1. В таблице содержатся лишь длины связей СС; длины связей С-Н и значения углов опущены. Отметим, что длины связей С-Н находятся в пределах 1,07 – 1,09 Å, а углы при вершинах – в пределах 118° - 122°, что вполне соответствует, значениям этих параметров, принятых в структурной химии. Сказанное относится и к вычисленным длинам связей СС: их значения находятся в пределах 1,34 – 1,44 Å. Анализ вычисленных геометрических параметров подтверждает вывод о том, что плоская структуры свободной молекулы при значениях углов ССН, равных 120°, не является энергетически выгодной, поэтому она маловероятна.

Таблица 1. Оптимизированные длины связей молекулы тетрацена

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
<i>C(2)-C(1)</i>	1.44	<i>C(14)-C(11)</i>	1.41
<i>C(3)-C(2)</i>	1.44	<i>C(17)-C(14)</i>	1.41
<i>C(4)-C(3)</i>	1.34	<i>C(18)-C(17)</i>	1.37
<i>C(5)-C(4)</i>	1.44	<i>C(19)-C(18)</i>	1.44
<i>C(6)-C(5)</i>	1.34	<i>C(19)-C(26)</i>	1.44
<i>C(6)-C(1)</i>	1.44	<i>C(20)-C(19)</i>	1.37
<i>C(11)-C(1)</i>	1.37	<i>C(23)-C(18)</i>	1.42
<i>C(12)-C(2)</i>	1.37	<i>C(24)-C(23)</i>	1.34
<i>C(13)-C(12)</i>	1.41	<i>C(25)-C(24)</i>	1.44
<i>C(13)-C(14)</i>	1.43	<i>C(26)-C(25)</i>	1.34
<i>C(13)-C(20)</i>	1.41		

Результаты анализ распределения интенсивностей в рассчитанном ИК спектре в целом подтверждают сделанные выводы по структуре молекулы тетрацена. Если бы молекула была плоской и обладала бы симметрией D_{2h} , то в соответствии с правилами отбора по симметрии больше половины из 84 её нормальных колебаний имели бы нулевую интенсивность. Этого в рассчитанном спектре нет, и нормальных колебаний с ненулевой интенсивностью в спектре существенно больше половины. Следует, однако, отметить существенную дифференциацию в распределении интенсивности. Многие нормальные колебания имеют слабую

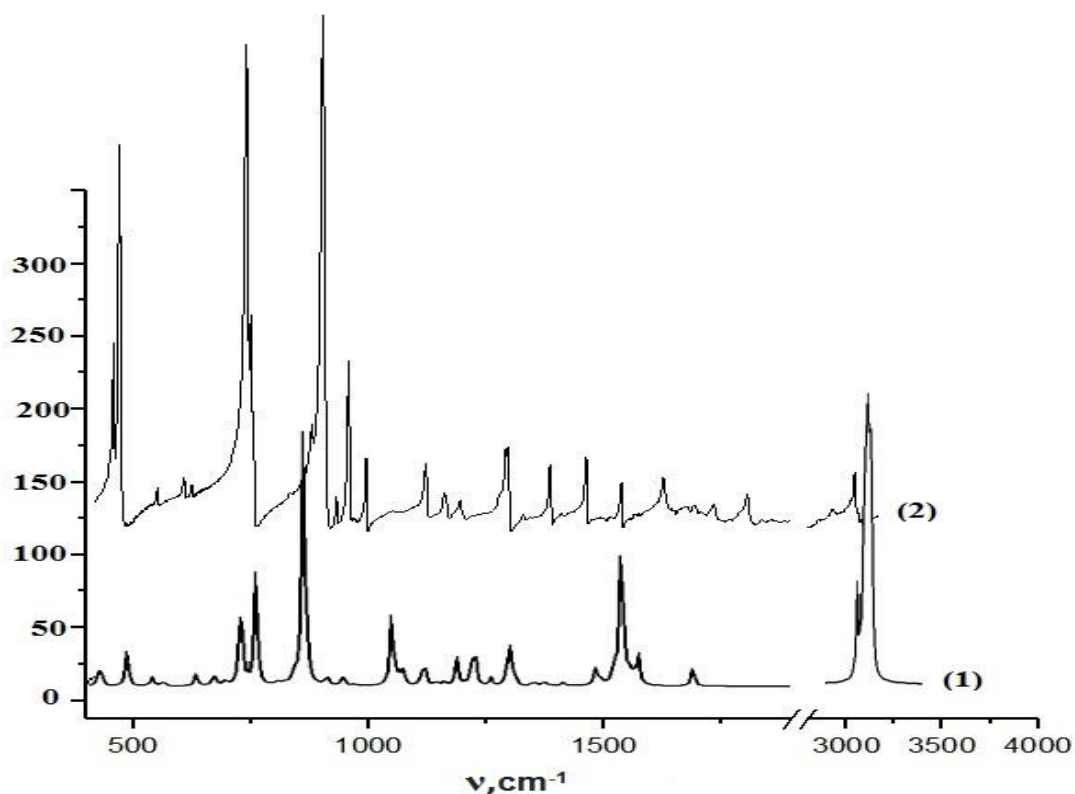


Рис. 2. ИК-спектр тетрацена: рассчитанный (1), измеренный (2)

интенсивность. Большую часть среди них очевидно составляют те, которые были запрещены в ИК спектре правилами отбора по симметрии, но проявляются в виду снятия запрета из-за нарушений симметрии, обусловленной неплоским строением молекулы тетрацена.

На рис.2. приведены рассчитанный и измеренный спектры тетрацена. В области $500\text{--}800\text{ см}^{-1}$ значения вычисленных частот нормальных колебаний оказались ниже по сравнению с экспериментальными на 2.5-3 %, а в области валентных колебаний связей С–Н (3000 см^{-1}) – на 4 %. Различие между рассчитанным и измеренным спектрами частично устранено масштабированием частот (0,975).

Выводы

На основании результатов молекулярного моделирования установлены особенности в структуре молекулы тетрацена: молекула не является плоской. Эта особенность находит своё проявление в их ИК спектрах. Спектры содержат много линий малой интенсивности, которые в случае наличия симметрии D_{2h} были бы запрещены.

Литература

1. Попл Дж.А. / Квантово-химические модели // Успехи физ. наук. – 2002.– Т. 172, № 3. – С. 349–356.

2. Кон В. / Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // Успехи физ. наук. – 2002. – Т. 172, № 3. – С. 336–348.
3. Frisch M.J. et al. Gaussian03, Revision B.03. – Pittsburgh: Gaussian Inc., 2003. – 302 p.
4. Yoshida H., Takeda K., Okamura J., Ehara A., Matsuura H. / A new approach to vibrational analysis of large molecules by density functional theory: Wavenumber-linear scaling method // J. Phys. Chem. A. – 2002. – Vol. 106. – P. 3580-3586.
5. Клар Э. Полициклические углеводороды. – М.: Химия, 1971. – Т. 1. – 442 с.

Экспериментальные исследования пространственной мультистабильности в лазере с вертикальным резонатором

С.А. Коваленко, В.Н. Чижевский

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

E-mail: sopfykavalenka@gmail.com

В работе представлены результаты экспериментального исследования пространственной мультистабильности в генерации многомодового вертикально-излучающего лазера (ВИЛ). В зависимости от тока накачки экспериментально обнаружено сосуществование двух, трех и четырех различных пространственных распределений интенсивности для фиксированных значений тока накачки. Показано, что наличие пространственной мультистабильности приводит к появлению мультистабильности в интенсивности генерации и поляризационной мультистабильности. Исследованы спектральные и пространственные характеристики излучения ВИЛ в различных экспериментальных условиях. Продемонстрировано, что пространственная мультистабильность характеризуется сильной локальной зависимостью в гистерезисном поведении интенсивности генерации от тока накачки. Обсуждаются возможные применения полученных результатов.

Ключевые слова: лазер с вертикальным резонатором, мультистабильность, пространственные моды, гистерезис.

Введение

Одним из наиболее значимых достижений в области исследования и создания полупроводниковых квантовых генераторов стало создание вертикально излучающих лазеров (ВИЛ). Высокое качество пучка, квантовый выход более 90%, низкие пороговые токи накачки, малая расходимость, а также низкая стоимость оказали существенное влияние на широкое распространение ВИЛ в оптоволоконных линиях связи, различного рода сенсорах, атомных (квантовых) часах, генераторах случайных чисел и др.

При определенных условиях, для лазеров с вертикальным резонатором характерно появление поляризационных неустойчивостей. В одномодовых ВИЛ при сканировании тока накачки могут наблюдаться спонтанные переключения поляризационных состояний, которые во многих случаях сопровождаются явлением гистерезиса, и соответственно, появлением бистабильности [1,2]. Аналогичное поведение может наблюдаться и в многомодовых ВИЛ. Однако, при высоких токах накачки, наряду с бистабильностью, возможно одновременное сосуществование нескольких поляризационных состояний [3,4]. В частности, сосуществование трех поляризационных состояний наблюдались в работе [3]. В работе [4] сообщалось об экспериментальном наблюдении четырех и пяти поляризационных состояний. Мультистабильность такого типа наблюдается, как правило, в интенсивности генерации на выделенной поляризации, как гистерезисное поведение, при последовательном сканировании тока накачки в противоположных направлениях. Бистабильность и мультистабильность в ВИЛ может быть основой для использования в задачах типа маршрутизации, преобразования формата данных, переключения и преобразования длин волн данных, временного хранения данных (буферной памяти).

В данной работе представлены результаты комплексного экспериментального исследования мультистабильности в многомодовом ВИЛ. Экспериментально обнаружено, что наряду с поляризационной мультистабильностью, в многомодовом ВИЛ наблюдается пространственная мультистабильность, которая проявляется как сосуществование нескольких различных распределений интенсивности генерации в поперечном сечении пучка. Следствием пространственной мультистабильности

является появление мультистабильности в интенсивности генерации лазера и поляризационной мультистабильности. Экспериментально показано, что в зависимости от тока накачки возможно сосуществование двух, трех и четырех состояний пространственных паттернов интенсивности генерации.

1. Пространственная мультистабильность

Экспериментальные исследования проводились на установке, представленной схематически на рис. 1. Исследовался многомодовый вертикально-излучающий лазерный диод фирмы Honeywell (HFE-4080-321) с длиной волны генерации 850 нм. Температура лазерного диода контролировалась с точностью до $0,01^{\circ}\text{C}$. Для нахождения гистерезисного поведения в интенсивности генерации ВИЛ производилось многократное сканирование по току с различных начальных и конечных значений тока накачки в противоположных направлениях с шагом $0,005\text{ мА}$. При этом результирующая картина получалась наложением нескольких сканирований.

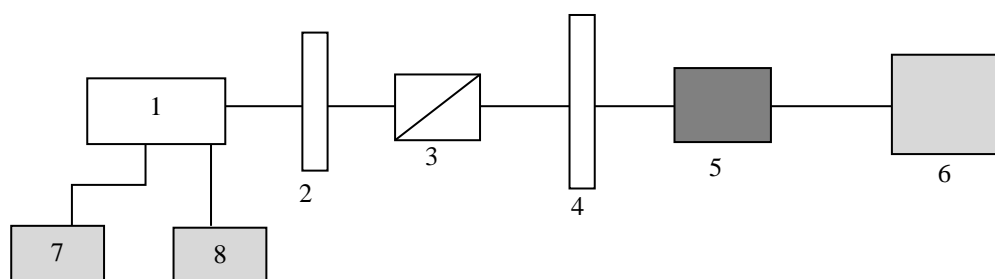


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 – Вертикально излучающий лазер, 2 – полуволновая пластинка, 3 – призма Глана, 4 – нейтральный светофильтр, 5 – CCD камера, 6 – компьютер, 7 – контроллер температуры (Thorlabs TED200C), 8 – источник питания лазера.

Регистрация излучения осуществлялась CCD камерой UI 2310-M с диагональю рабочей области 6,35 мм (640x480пкс). Сигнал с камеры интегрировался по всей площади регистрации. На рис. 2 представлены гистерезисные кривые, полученные при различных температурах ВИЛ. Согласно рис. 2, в интенсивности генерации присутствуют области бистабильности и мультистабильности. В частности, при температуре лазерного диода $27,5^{\circ}\text{C}$ и 30°C ясно видно сосуществование четырех поляризационных состояний. С увеличением температуры происходит уширение области значений токов, при которых наблюдается сосуществование нескольких стабильных уровней излучения ВИЛ. Каждый из уровней характеризуется определенной картиной распределения интенсивности по сечению пучка, а также спектральным составом, характеризующим активные моды. На рис. 3 представлены пространственные и спектральные характеристики для случая трех-стабильности в интенсивности генерации, полученные для ВИЛ при температуре 25°C и токе накачки $15,81\text{ мА}$. Разница пространственных распределений интенсивности генерации, а также спектры дают четкое представление об изменении модового состава, при переключении на более интенсивный или менее интенсивный уровень излучения ВИЛ.

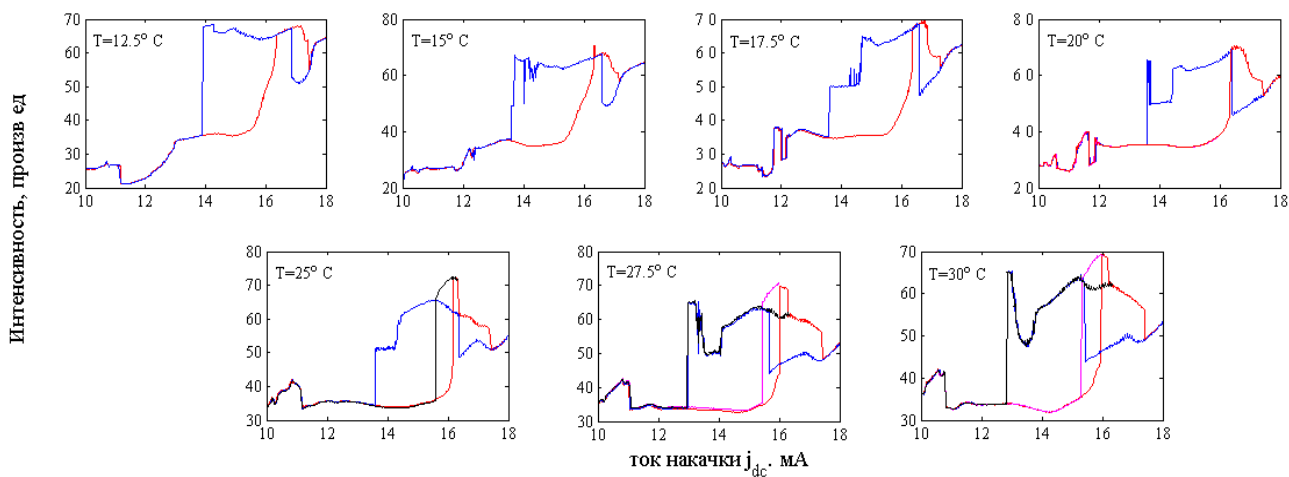


Рис. 2. Интенсивность генерации ВИЛ при возрастании и убывании тока накачки при различных температурах лазерного диода.

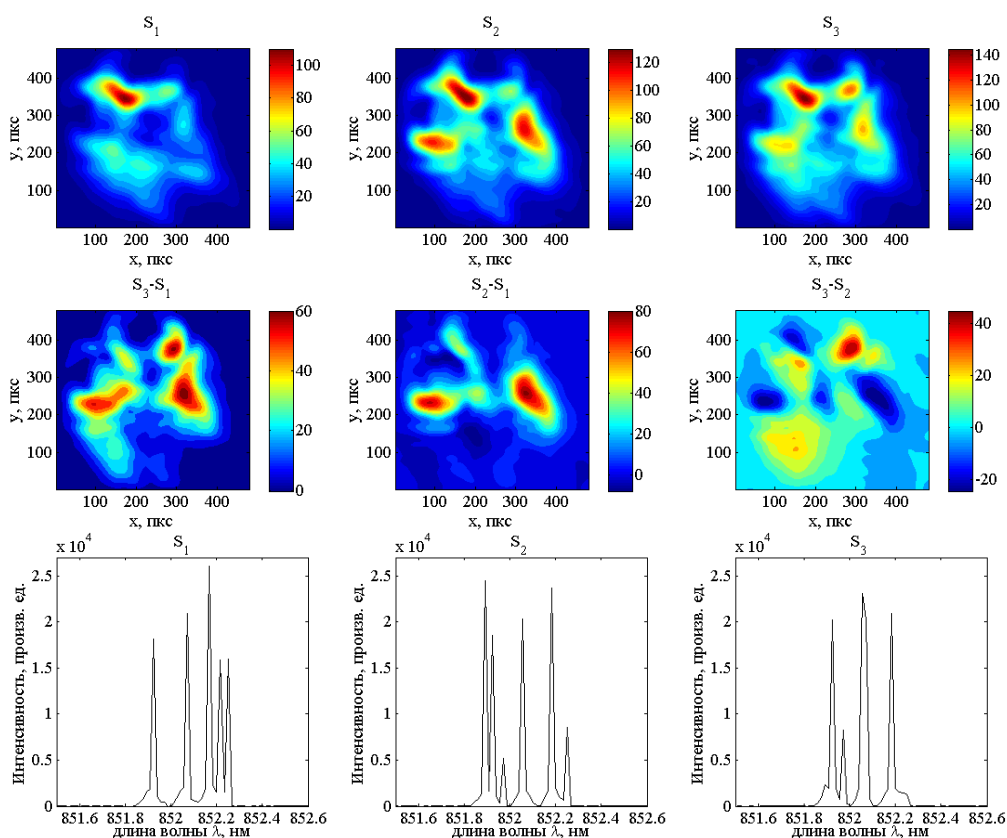


Рис. 3. Характеристики пространственных структур в сечении пучка (S_1 , S_2 , S_3 – уровни от минимальной интенсивности до максимальной, при $T=25^\circ\text{C}$, $j_{dc}=15,81\text{mA}$).

1 строка – Распределение интенсивности в сечении пучка; 2 строка – разности интенсивностей; 3 строка – спектры излучения ВИЛ.

В зависимости спектрального состава от тока накачки лазерного диода прослеживается тенденция к сдвигу спектра генерации в длинноволновую область с увеличением тока. На рис.4 представлены зависимости изменения спектров генерации для двух проходов сканирования по току, соответствующие определению наиболее низкоинтенсивного и среднего по интенсивности уровня генерации в диапазоне наблюдения трех-стабильности. Изучение изменения спектрального состава с изменением тока накачки позволяет достоверно подтвердить переключение системы в состояние с другим модовым составом за счет присутствия резких границ между областями соответствующими различным состояниям интенсивности генерации ВИЛ. Следует отметить, что представленная здесь пространственная мультистабильность, отличается от мультистабильности, исследованной в одиночных или в системе оптически связанных широкоапертурных вертикально-излучающих лазеров, где было продемонстрировано сосуществование нескольких пространственно-локализованных солитонов [5-7].

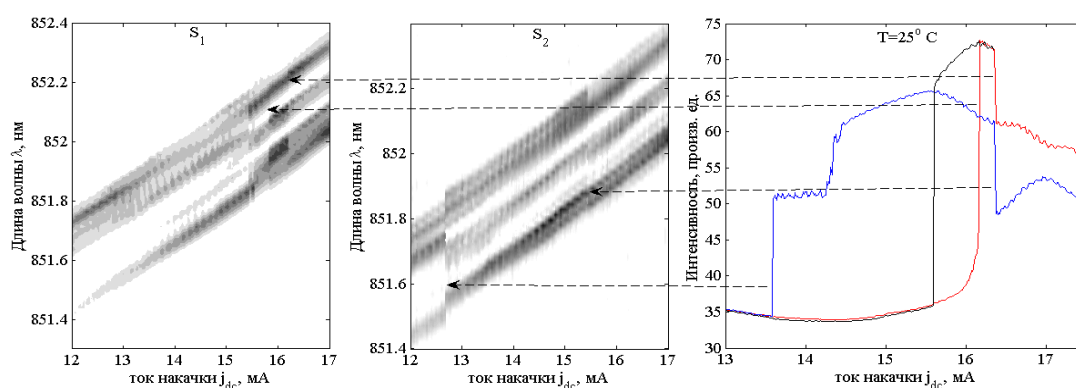


Рис. 4. Зависимость спектрального состава излучения ВИЛ от тока накачки лазерного диода и мультистабильность в интенсивности генерации ВИЛ.

Стрелки демонстрируют соответствие между резкими изменениями в спектральном составе и в интенсивности генерации, что соответствует переключениям между различными наборами пространственных мод.

2. Локальная мультистабильность

Поскольку исследование пространственной мультистабильности показало, что сложное поведение интенсивности генерации определяется взаимодействующими модами, представляет интерес исследование возможных локальных форм гистерезиса в областях, где взаимодействует другое число мод или моды, но с другим отношением интенсивностей. Из картины распределения интенсивности, полученной CCD камерой, выделялись области 20x20пкс, сигнал по которым интегрировался и нормировался на число пикселей. Результирующие гистерезисные кривые, полученные для ВИЛ при температуре 27,5°C показаны на рис. 5.

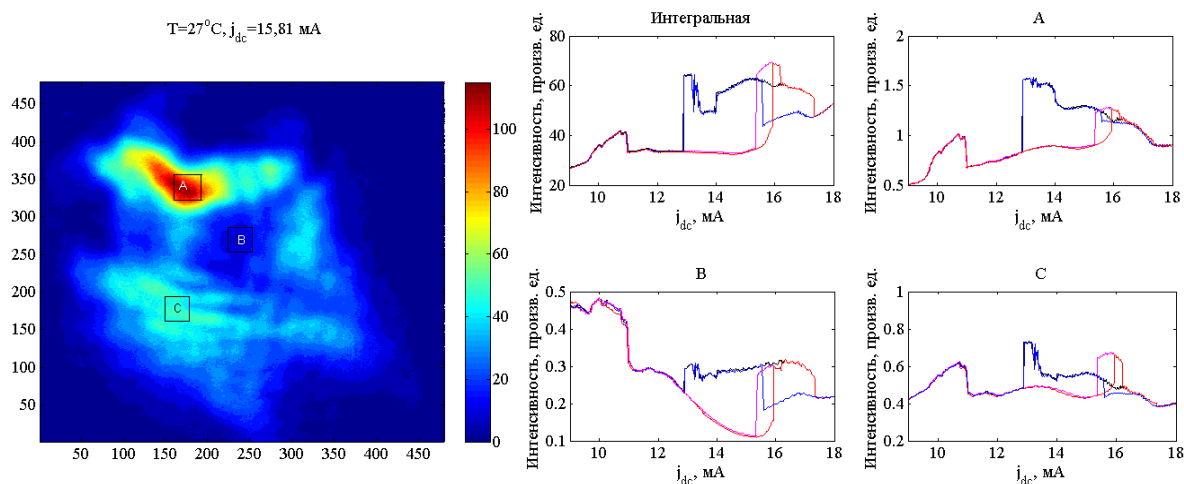


Рис. 5. Интегральная и локальные для различных областей пучка 20x20пкс (А, В, С) мультстабильные гистерезисные кривые.

Согласно полученным данным можно сделать вывод о том, что мультстабильность можно зарегистрировать, как для интегрального сигнала генерации ВИЛ, так и для локального. Форма гистерезиса излучения ВИЛ зависит от выбранной области регистрации сигнала, поскольку для каждой области вероятности реализации пространственных мод различны и пропорциональны их вкладу в последующее межмодовое взаимодействие и результирующий сигнал.

Заключение

Таким образом, экспериментально обнаружена пространственная мультстабильность, проявляющаяся в виде сосуществования различных стационарных распределений интенсивности генерации. Следствием подобной мультстабильности является поляризационная мультстабильность и мультстабильность, наблюдаемая в интенсивности генерации при измерениях без поляризационного разрешения.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (проект №Ф18КИ-019).

Литература

1. Martin–Regalado, J. Polarization and transverse–mode dynamics of gain–guided vertical–cavity surface–emitting lasers / J. Martin–Regalado, S. Balle, M.S. Miguel // Opt. Lett. – 1997. – Vol. 22, №. 7. – P. 460–462.
2. Polarization switching of a vertical–cavity semiconductor laser as a kramers hopping problem / M.B. Willemsen [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 1999. – Vol. 82, №. 24. – Pp. 4815–4818.
3. Experimental study of noise–induced phase synchronization in vertical–cavity lasers / S. Barbay [et al.] // Phys. Rev. E. – 2003. – Vol. 68, №. 2. – P. 020101(R).
4. Chizhevsky, V.N. Experimental evidence of vibrational resonance in a multistable system / V.N. Chizhevsky // Phys. Rev. E. – 2014. – Vol. 89. – P. 062914.
5. Barbay, S. Cavity solitons in vcsel devices / S. Barbay, R. Kuszelewicz, J.R. Tredicce // Advances in Optical Technologies. – 2011. – Vol. 2011. – Article ID 628761.
6. Multistable monochromatic laser solitons / P. Genevet [et al.] // Phys. Rev. A. – 2010. – Vol. 81. – P. 053839.

7. Cavity Soliton Laser based on coupled micro-resonators / P. Genevet [et al.] // Localized States in Physics: Solitons and Patterns / Ed. by O. Descalzi [et al.]. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011. – P. 169–186.

Experimental study of spatial multistability in a vertical-cavity surface-emitting laser

S.A. Kovalenko, V.N. Chizhevskiy

B.I. Stepanov Institute of Physics, NAS of Belarus, 220072 Minsk, Belarus
E-mail: sopfykavalenka@gmail.com

The paper presents an experimental study of spatial multistability in the generation of a multimode vertical cavity surface emitting laser (VCSEL). The coexistence of two, three, and four different spatial intensity distributions depending on the pump current, was experimentally observed for some fixed values of the pump current. It is shown that the presence of spatial multistability leads to the appearance of multistability in the laser intensity and polarization multistability. The spectral and spatial characteristics of the VCSEL radiation under different experimental conditions are studied. It is demonstrated that spatial multistability is characterized by a strong local dependence of the laser intensity on the pump current in the hysteresis behavior. Possible applications of the obtained results are discussed.

Key words: VCSEL, multistability, spatial modes, hysteresis.

Люминесцентные и нелинейно-оптические свойства коллоидных квантовых точек Ag_2S , пассивированных тиогликолевой кислотой

Т.С. Кондратенко, А.И. Звягин, М.С. Смирнов, И.Г. Гревцева, А.С. Перепелица,
Р.А. Ганеев, О.В. Овчинников

Воронежский государственный университет, 394018, Воронеж, Россия

E-mail: tamara-shatskikh@rambler.ru

В работе установлена взаимосвязь спектрально-люминесцентных и нелинейно-оптических свойств квантовых точек (КТ) Ag_2S , пассивированных тиогликолевой кислотой (TGA), средними размерами от 1.5 нм до 2.0 нм. Исследования выполнены методами люминесцентной спектроскопии и Z-сканирования. Показано, что для образцов, обладающих рекомбинационной люминесценцией при наличии условий для резонансных двухфотонных переходов, характерно обратное насыщенное поглощение и нелинейная рефракция тепловой природы. Для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, обладающих экситонной люминесценцией, доминирует преимущественно слабое двухфотонное поглощение и нелинейная рефракция нетепловой природы. При этом, закономерности кинетики люминесценции и ИК спектры образцов свидетельствуют о разном состоянии их интерфейсов.

Ключевые слова: квантовые точки Ag_2S , тиогликолевая кислота, люминесценция, нелинейно-оптические свойства, Z-сканирование

Введение

В последнее время имеется высокий интерес к исследованиям оптических свойств и размерного эффекта для полупроводниковых коллоидных квантовых точек (КТ) [1]. Имеющиеся в настоящее время закономерности не составляют полной картины фотофизических процессов конкретных образцов КТ. Остается малопонятной взаимосвязь отдельных свойств для одних и тех же образцов КТ. Тем более, не выяснена окончательно связь спектральных, люминесцентных свойств с их нелинейно-оптическими свойствами для большинства КТ.

Удачным объектом для исследования взаимосвязи спектрально-люминесцентных и нелинейно-оптических свойств являются КТ Ag_2S . Особенностью сульфида серебра является существенная нестехиометрия, высокая концентрация собственных дефектов, дефицит ионов серебра в решетке [2]. Часть из таких дефектов в КТ Ag_2S играет роль центров рекомбинационной люминесценции, а другая часть – роль ловушек и центров безызлучательной рекомбинации. Известны также результаты исследований, в которых КТ Ag_2S проявляют нелинейно-оптические свойства, в частности двухфотонное поглощение (TPA) или обратное насыщенное поглощение (RSA). Однако остается не доказанным даже участие центров рекомбинационной люминесценции в формировании нелинейно – оптических свойств КТ Ag_2S .

Данная работа частично восполняет этот пробел. Она посвящена установлению взаимосвязи спектрально-люминесцентных и нелинейно-оптических свойств $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, имеющих средние размеры в пределах 1.5 - 2.0 нм.

1. Материалы и методы

1.1 Методики исследования

Размеры синтезированных ансамблей коллоидных КТ определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа (Libra 120, CarlZeiss, Германия). Распределения по размерам для ансамбля КТ получали при цифровом анализе изображений ПЭМ.

Исследование спектров оптического поглощения осуществляли с использованием спектрометра USB2000+ (Ocean Optics) с источником непрерывного излучения USB-DT (Ocean Optics).

Дополнительно для установления особенностей пассивации нанокристаллов Ag_2S молекулами TGA в разных условиях синтеза использовали ИК – спектры. Находили изменения для характеристических частот наиболее функционально-активных групп молекулы TGA, участвующих в пассивации КТ Ag_2S в разных подходах к созданию $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$. ИК спектры записаны с помощью спектрометра Tensor 37 (Bruker Optik GmbH). Приготовление образцов осуществляли нанесением исследуемых растворов на стекла KCl. Объем наносимых на стекла растворов был одинаков.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и кинетики люминесценции (КЛ) образцов исследовали с помощью USB2000+ (Ocean Optics, USA) и платы время-коррелированного однофотонного счёта TimeHarp 260 (PicoQuant Germany) с модулем ФЭУ PMC-100-20 (Becker&Hickl Germany) с временным разрешением, составляющим 0.2 нс. Для аппроксимации быстрой компоненты кинетики люминесценции использовали процедуру деконволюции с экспериментально измеренной функцией ответа прибора. Образцы возбуждали УФ излучением импульсного полупроводникового лазера Alphalas PLDD-250 (Alphalas Germany) с длиной волны 375 нм, длительностью 60 пс и частотой повторения импульсов 100 кГц. Также для возбуждения люминесценции использовали лазерные диоды LD PLTB450 (Osram, Germany) с $\lambda=445$ нм и PM-G80 (China) с $\lambda=532$ нм. Представляемые результаты получены при комнатной температуре.

Исследования нелинейно-оптических свойств КТ Ag_2S выполняли методом Z – сканирования с помощью экспериментальной установки, аналогичной описанной в [3]. Исследование осуществляли как с открытой, так и с закрытой апертурами. Экспериментальные условия подробно описаны в [3].

1.2. Исследуемые образцы и их характеристики

Коллоидные КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ создавали по методике водного синтеза, используя два варианта метода [4]. В первом варианте синтеза КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (I тип) основным источником серы была только TGA. Во втором варианте синтеза образцов коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (II тип) источником серы был не только водный раствор TGA, но и Na_2S . Подробно методики синтеза представлены [4]. При этом подбирали условия, в которых наблюдали различное расположение полос поглощения и фотолюминесценции.

Для синтезированных в рамках используемого подхода КТ Ag_2S цифровой анализ ПЭМ-изображений показал формирование в рамках первого подхода к синтезу ансамблей КТ со средними размерами, составляющими около 2.0 нм и низкой дисперсией 10-15 %. При использовании в синтезе КТ раствора Na_2S в качестве источника серы получали ансамбли наночастиц со средними размерами 1.5 – 1.7 нм (КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$) и распределением по размерам в пределах 20-30 %.

Данные ПЭМ высокого разрешения показали дифракцию электронов от (031) атомных плоскостей нанокристаллов Ag_2S с моноклинной решеткой (пространственная группа $P2_1/c$) (рис. 1) [4].

Особенности пассивации КТ Ag_2S молекулами TGA для (I тип) и (II тип) анализировали по изменениям о ИК спектрах. Образцами сравнения служили ИК спектры молекул TGA в водном растворе (50%) и $\text{pH} = 8$. На основе наблюдаемых изменений ИК спектров TGA сделано заключение о существовании различий в

механизме связывания молекул лиганда (TGA) с интерфейсами КТ Ag_2S при разных способах синтеза. Исчезновение пика для тиольной группы S-H (2558 см^{-1}) указывает на возникновение координационной связи между тиольной группой TGA и атомами интерфейса КТ Ag_2S .

Различие ИК спектров TGA для образцов, КТ Ag_2S , полученных двумя разными способами синтеза, свидетельствует о разных состояниях их интерфейсов. Для образца I тип наблюдали пик (1700 см^{-1}), характерный для C=O , вероятно, адсорбированного на интерфейсе КТ. Кроме того, для полосы ассиметричного колебания карбоксилат-аниона TGA (COO^-) наблюдаются значительные сдвиги: большой сдвиг относительно раствора для КТ I типа (от 1567 к 1584 см^{-1}) и меньший сдвиг для КТ II типа (от 1567 к 1577 см^{-1}). Этот спектральный сдвиг указывает на то, что во взаимодействии с интерфейсом КТ помимо тиольной участвует группа COO^- .

2. Результаты и их обсуждение

Спектры оптического поглощения исследуемых образцов представляли собой широкие полосы, характерные для полупроводниковых КТ с особенностью, расположенной в области от 2.10 до 2.95 (± 0.01) эВ. Она обусловлена наиболее вероятными экситонными переходами в оптическом поглощении.

Определение положения особенностей осуществляли по минимуму второй производной спектра поглощения по энергии кванта. В спектрах поглощения КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ I типа энергии наиболее вероятных оптических переходов в оптическом поглощении составляют 2.29 эВ и 2.95 эВ. Для образцов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ II типа имелся явно выраженный экситонный пик в спектре оптического поглощения при 2.1 эВ.

Положение полос люминесценции и свойства спектров фотолюминесценции для образцов КТ Ag_2S (I тип) и (II тип) существенно отличались. В спектре люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (I тип), возбуждаемой излучением с длиной волны 532 нм , наблюдали узкий пик при 620 нм с полушириной 60 нм . Незначительный стоксов сдвиг и маленькая полуширина полосы свидетельствуют об экситонной люминесценции для данного образца. При этом полосы рекомбинационного свечения отсутствуют.

При возбуждении излучением с длиной волны как 532 нм , так и 445 нм для растворов коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (II тип) наблюдали широкую полосу люминесценции с максимумами при 660 нм для КТ размером 1.5 нм и 880 нм для КТ размером 1.9 нм . Эти полосы отличает значительный стоксов сдвиг положения экситонного перехода в оптическом поглощении и максимума спектров люминесценции, составляющий $0.8 - 1.1$ эВ, что свидетельствует о рекомбинационной природе наблюдаемого свечения [2].

Закономерности кинетики люминесценции всех исследуемых образцов коллоидных КТ Ag_2S показывают сложную мультиэкспоненциальную зависимость и разные средние времена жизни люминесценции. Для образцов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (I тип) с экситонной полосой люминесценции (620 нм) быстрая компонента имеет максимальный вклад и постоянную времени начального участка около 0.8 нс . При этом за первых 10 нс интенсивность люминесценции затухает в 1000 раз от начального значения. Для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (II тип) с рекомбинационной полосой люминесценции (880 нм) быстрая компонента имеет постоянную времени около 2 нс , и люминесценция за первых 10 нс затухает в 50 раз. Для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (II тип) с рекомбинационной полосой люминесценции (660 нм) постоянная времени начального участка около 0.8 нс . Однако вклад медленной компоненты большой, и люминесценция за 10 нс затухает всего в 5 раз.

Кроме того, установлено существование нелинейности, наблюдаемой в схеме с ОА, связано с двухфотонными оптическими переходами в КТ. Наиболее сильный отклик наблюдается на КТ с люминесценцией в области 620-660 нм, наиболее близкой к длине волны второй гармоники YAG:Nd – лазера.

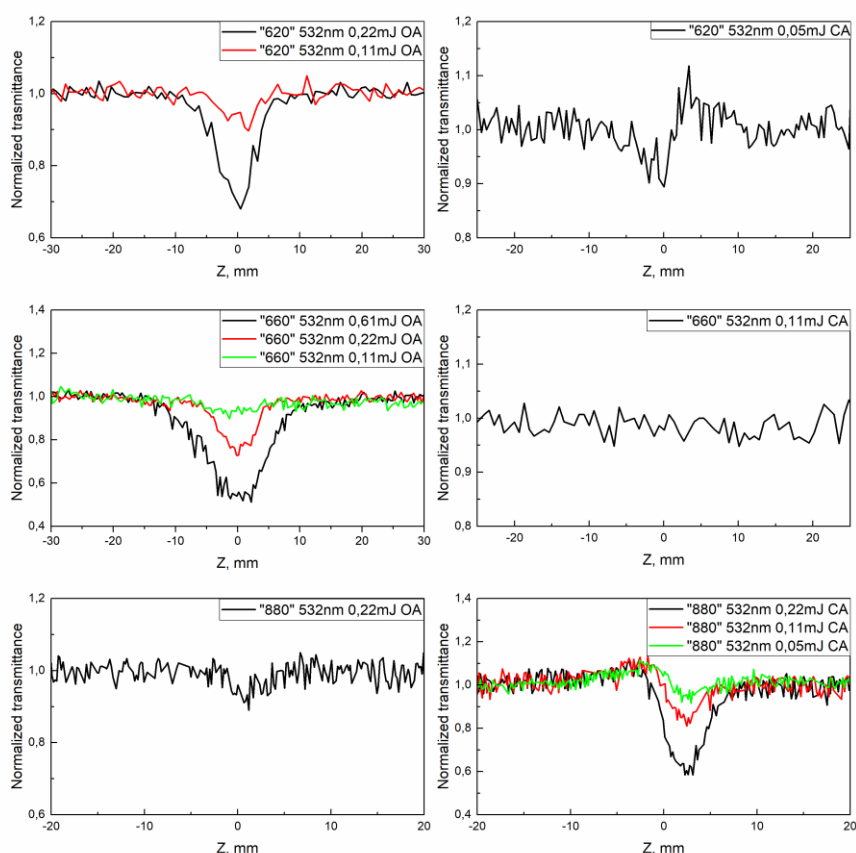


Рис. 1. Z-сканы исследуемых образцов коллоидных КТ Ag₂S.

Для КТ Ag₂S/TGA (I тип), обладающих экситонной люминесценцией (620 нм), отсутствовало плавное наступление нелинейного поглощения, что в большей степени указывает на возникновение нелинейности вследствие двухфотонного поглощения через виртуальные состояния. В пользу этого предположения свидетельствует также малое время жизни для быстрой компоненты люминесценции. Однако существование медленной компоненты в кинетике люминесценции может говорить о переходах с участием ловушек, не являющихся центрами люминесценции. В этом случае вероятно возникновение RSA [2,3]. Переходы в таком случае должны происходить с участием глубоко расположенных состояний валентной зоны и состояний проводимости.

В схеме с СА для КТ Ag₂S/TGA (I тип), обладающих экситонной люминесценцией (620 нм), наблюдали нелинейную рефракцию. Возникновение в образце нелинейной рефракции вследствие самофокусировки не является тепловым эффектом. Основной причиной изменения показателя преломления, по-видимому, является фотовозбуждение носителей заряда и заполнение ими более высоколежащих энергетических состояний КТ Ag₂S [2]. Этот эффект называют «band filling» [2]. Изменение показателя преломления приведёт к возникновению динамической линзы и ограничению мощности оптического излучения за счёт нелинейной рефракции.

Для образцов КТ Ag₂S/TGA (II тип), обладающих рекомбинационной люминесценцией (660 нм) наилучшим образом выполняются условия для наступления

резонансных двухфотонных переходов с участием уровней центров люминесценции. Это сказывается на форме Z-скана, для которого характерно плавное снижение нормализованного пропускания при приближении образца к фокальной плоскости линзы. К тому же, время жизни центра рекомбинационной люминесценции оказывается одним из наибольших из исследуемых образцов. Наиболее вероятным механизмом оптической нелинейности в данном случае следует считать RSA. Отсутствие заметной нелинейной рефракции, обусловленной линзой нетепловой природы для этого образца, свидетельствует об отсутствии подходящих для реализации «band filling» состояний. Разное состояние интерфейсов двух сравниваемых образцов наблюдали как по характеру люминесценции (экситонная и рекомбинационная), так и по состоянию интерфейсов (наличие избытка серы или нет).

Заключение

Показано, что для синтезированных образцов коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, обладающих разнообразными размерно-зависимыми спектрами оптического поглощения и фотолюминесценции, наблюдаемый характер нелинейностей изменяется при изменении механизма люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ от рекомбинации к экситонной люминесценции, что вызвано изменением состояния интерфейса КТ. Было предположено, что избыточная концентрация ионов серы способствует их адсорбции на интерфейсах КТ и ловушечных состояний, которые обеспечивают эффективное возбуждение рекомбинационного свечения и тушение экситонного.

В свою очередь, состояния интерфейса КТ, приготовленных в различных условиях, существенно отличаются. Это сказывается на свойствах люминесценции, влияющих на наступление RSA. Также в этом случае существенное значение имеет выполнение условий резонанса для двухфотонных переходов с участием реальных локализованных состояний.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, Конкурс 2017 года «Проведение инициативных исследований молодыми учеными» Президентской программы исследовательских проектов, реализуемых ведущими учеными, в том числе молодыми учеными, №17-72-10225.

Литература

1. Hu M.Z., Zhu T. / Semiconductor Nanocrystal Quantum Dot Synthesis Approaches Towards Large-Scale Industrial Production for Energy Applications // *Nanoscale Research Letters*. – 2015. – Vol. 10. – P. 469-476.
2. Овчинников О.В. и др. / Оптические и структурные свойства ансамблей коллоидных квантовых точек Ag_2S в желатине // *Физика и техника полупроводников*. – 2015. – Т. 49, Вып. 3. – С. 385-391.
3. Кондратенко Т.С. и др. / Люминесцентные и нелинейно-оптические свойства гибридных ассоциатов квантовых точек Ag_2S с молекулами тиазиновых красителей // *Оптика и спектроскопия*. – 2018. – Т. 124, Вып. 5. – С. 640-647.
4. Овчинников О.В. и др. / Фотосенсибилизация синглетного кислорода ассоциатами метиленового голубого и коллоидных квантовых точек Ag_2S , пассивированных тиогликолевой кислотой // *Оптика и спектроскопия*. – 2018. – Т. 125, Вып. 1. – С. 105-110.

Luminescent and nonlinear optical properties of colloidal Ag₂S quantum dots, passivated with thioglycolic acid

T.S. Kondratenko, A.I. Zvyagin, M.S. Smirnov, I.G. Grevtseva, A.S. Perepelitsa,
R.A. Ganeev, O.V. Ovchinnikov

Voronezh State University, 394018, Voronezh, Russia
E-mail: tamara-shatskikh@rambler.ru

The relationship between spectral luminescent and nonlinear optical properties of Ag₂S quantum dots, passivated with thioglycolic acid (TGA) with average sizes from 1.5 nm to 2.0 nm is established. The investigations were realized, using methods of luminescent spectroscopy and Z-scanning. It is shown that reverse saturated absorption and nonlinear refraction of nonthermal nature are characteristic for samples with recombination luminescence in the presence of conditions for resonance two-photon transitions. For Ag₂S/ TGA with exciton luminescence, weak two-photon absorption and nonlinear refraction of nonthermal nature are predominantly. In this case, the laws of luminescence kinetics and FTIR spectra of the samples indicate a different state of their interfaces.

Keywords: Ag₂S quantum dots, thioglycolic acid, luminescence, nonlinear optical properties, Z-scanning

Спектральные свойства коллоидных квантовых точек Ag_2S в различных условиях пассивации интерфейса

Т.С. Кондратенко¹, И.Г. Гревцева¹, О.В. Овчинников¹, М.С. Смирнов¹,
Е.В. Шабуня-Клячковская², А.С. Мацукович²

¹Воронежский государственный университет, 394018, Воронеж, Россия

²Институт физики имени Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси,
220072, Минск, Республика Беларусь
E-mail: tamara-shatskikh@rambler.ru

В работе представлены закономерности размерно-зависимых спектральных свойств квантовых точек (КТ) Ag_2S , пассивированных тиогликолевой кислотой (TGA), со средними размерами от 1.4 нм до 2.1 нм. Обсуждаются зависимости размерного эффекта в спектрах оптического поглощения и фотолюминесценции от условий синтеза квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$. Продемонстрировано изменение характера люминесценции квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ от рекомбинации в области 870 – 1000 нм к экситонной люминесценции с максимумом при 620 нм в различных условиях пассивации интерфейсов. Результаты ИК спектроскопии свидетельствуют о различных механизмах связывания лиганда с интерфейсом КТ.

Ключевые слова: квантовые точки Ag_2S , тиогликолевая кислота, размерный эффект, люминесценция, ИК спектроскопия

Введение

На сегодняшний день большой научный и практический интерес представляют полупроводниковые коллоидные квантовые точки (КТ) ввиду их размерно-зависимых оптических и спектральных свойств. Поэтому важна разработка приемов управления размерно-зависимыми оптическими свойствами КТ. Основной подход к управлению заключается в вариации условиями их синтеза. Ключевое значение имеет выбор молекул стабилизатора.

Определенный интерес представляет управление люминесцентными и абсорбционными свойствами КТ Ag_2S за счет изменения условий их пассивации. Особенностью КТ Ag_2S является низкая растворимость самого соединения сульфида серебра, а также совпадение области люминесценции и возбуждения люминесценции с терапевтическим окном прозрачности биологических тканей (650-1300 нм). Вместе с тем для КТ Ag_2S в научной литературе отсутствует исчерпывающий экспериментальный материал, позволяющий проанализировать размерный эффект в спектрах оптического поглощения и люминесценции [1,2].

Данная работа посвящена анализу формирования коллоидных КТ Ag_2S , приготовленных водным синтезом с применением в качестве пассиватора молекул тиогликолевой кислоты (ТГК). Обсуждаются зависимости размерного эффекта в спектрах оптического поглощения и фотолюминесценции от условий синтеза квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$.

1. Материалы и методы

1.1 Методики исследования

Размеры синтезированных ансамблей коллоидных КТ определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа (Libra 120, CarlZeiss, Германия).

Распределения по размерам для ансамбля КТ получали при цифровом анализе изображений ПЭМ.

Исследование спектров оптического поглощения осуществляли с использованием спектрометра USB2000+ (Ocean Optics) с источником непрерывного излучения USB-DT (Ocean Optics).

Для исследований комбинационного рассеяния водный раствор КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ наносили на плазмонные пленки серебра, сформированные на стеклянной подложке. Пленки высушивали в горизонтальном положении при комнатной температуре. Пленки представляли собой сплошной слой плотно упакованных наночастиц сферической формы.

Спектры гигантского комбинационного (ГКР) рассеяния регистрировали по схеме обратного рассеяния с помощью спектрометра Nanoflex (Solar LS, Беларусь), оснащенного аргоновым лазером, излучающем на длине волны 488 нм (мощность 0.2 мВт), а также дифракционной решеткой 1200 шт/мм.

Дополнительно для установления особенностей пассивации нанокристаллов Ag_2S молекулами TGA в разных условиях синтеза использовали ИК – спектры. Находили изменения для характеристических частот наиболее функционально-активных групп молекулы TGA, участвующих в пассивации КТ Ag_2S в разных подходах к созданию $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$. ИК спектры записаны on spectrometer Tensor 37 (Bruker Optik GmbH). Приготовление образцов осуществляли нанесением исследуемых растворов на стекла KCl. Объем наносимых на стекла растворов был одинаков.

Спектры фотolumинесценции (ФЛ) образцов исследовали с помощью USB2000+ (Ocean Optics, USA) и платы время-коррелированного однофотонного счёта TimeHarp~260 (PicoQuant Germany) с модулем ФЭУ PMC-100-20 (Becker&Hickl Germany) с временным разрешением, составляющим 0.2 нс. Образцы возбуждали УФ излучением импульсного полупроводникового лазера Alphalas PLDD-250 (Alphalas Germany) с длиной волны 375 нм, длительностью 60 пс и частотой повторения импульсов 100 кГц. Также для возбуждения люминесценции использовали излучение лазерных диодов LD PLTB450 (Osram, Germany) с $\lambda=445$ нм и PM-G80 (China) с $\lambda=532$ нм. Представляемые результаты получены при комнатной температуре.

1.2. Исследуемые образцы и их характеристики

Коллоидные КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ создавали по методике водного синтеза, используя два варианта метода [3]. В первом варианте синтеза КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (I тип) основным источником серы была только TGA. Во втором варианте синтеза образцов коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (II тип) источником серы был не только водный раствор TGA, но и Na_2S . Подробно методики синтеза представлены [3]. При этом подбирали условия, в которых наблюдали различное расположение полос поглощения и фотolumинесценции.

Для синтезированных в рамках используемого подхода КТ Ag_2S цифровой анализ ПЭМ-изображений показал формирование в рамках первого подхода к синтезу ансамблей КТ со средними размерами, составляющими около 2.0 нм и низкой дисперсией 10-15 %. При использовании в синтезе КТ раствора Na_2S в качестве источника серы получали ансамбли наночастиц со средними размерами 1.5-2.5 нм (КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$) и распределением по размерам в пределах 20-30 %.

Данные ПЭМ высокого разрешения показали дифракцию электронов от (031) атомных плоскостей нанокристаллов Ag_2S с моноклинной решеткой (пространственная группа $P2_1/c$) [3].

Структурные свойства КТ Ag_2S были также охарактеризованы методами спектроскопии комбинационного рассеяния. ГКР спектры характеризуются широкой

интенсивной полосой с максимумом области 225 см^{-1} . Данная полоса обусловлена проявлением в спектрах оптических фононов, локализованных в наночастицах Ag_2S . Она перекрывается с фоннным пиком от наночастиц серебра при 154 см^{-1} . Поэтому точно положение максимума определить затруднительно. В то же время аналогичный пик наблюдали вблизи 212 см^{-1} для образцов, приготовленных на золотых подложках, для которых пик от наночастиц золота располагался при 137 см^{-1} . В области $400\text{--}440\text{ см}^{-1}$, по-видимому, наблюдаются слабые обертоны соответствующей основной моды. Наличие обсуждаемых пиков свидетельствует о частицах Ag_2S , сформированных в моноклинной решетке [2]. Значительная полуширина наблюдаемой основной моды, может быть обусловлена нестехиометрией сульфида серебра, а также присутствием в ансамбле наночастиц разных размеров. Данный вывод согласуется с данными других авторов, отмечающих, что структура Ag_2S может включать как аморфную, так и поликристаллическую фазы [2].

Особенности пассивации КТ Ag_2S молекулами TGA для (I тип) и (II тип) анализировали по изменениям во ИК спектрах. Образцам и сравнения служили ИК спектры молекул TGA в водном растворе (50%) и $\text{pH} = 8$. На основе наблюдаемых изменений ИК спектров TGA сделано заключение о существовании различий в механизме связывания молекул лиганда (TGA) с интерфейсами КТ Ag_2S при разных способах синтеза. Исчезновение пика для тиольной группы S-H (2558 см^{-1}) указывает на возникновение координационной связи между тиольной группой TGA и атомами интерфейса КТ Ag_2S .

Различие ИК спектров TGA для образцов, КТ Ag_2S , полученных двумя разными способами синтеза, свидетельствует о разных состояниях их интерфейсов. Для образца I тип наблюдали пик (1700 см^{-1}), характерный для C=O, вероятно, адсорбированного на интерфейсе КТ. Кроме того, для полосы ассиметричного колебания карбоксилат-аниона TGA (COO^-) наблюдаются значительные сдвиги: большой сдвиг относительно раствора для КТ I типа (от 1567 к 1584 см^{-1}) и меньший сдвиг для КТ II типа (от 1567 к 1577 см^{-1}). Этот спектральный сдвиг указывает на то, что во взаимодействии с интерфейсом КТ помимо тиольной участвует группа COO^- .

2. Результаты и их обсуждение

Спектры оптического поглощения исследуемых образцов представляли собой широкие полосы, характерные для полупроводниковых КТ с особенностью, расположенной в области от 1.55 до $2.95 (\pm 0.01)$ эВ (рис.1). Она обусловлена наиболее вероятными экситонными переходами в оптическом поглощении.

Определение положения особенностей осуществляли по минимуму второй производной спектра поглощения по энергии кванта. В спектрах поглощения КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ I типа энергии наиболее вероятных оптических переходов в оптическом поглощении составляют 2.29 эВ и 2.95 эВ, что превышает на $0.6\text{--}0.9$ эВ ширину запрещенной зоны массивных кристаллов Ag_2S с моноклинной кристаллической структурой (1.0 эВ). Для образцов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ II типа имелся явно выраженный экситонный пик в спектре оптического поглощения при 2.1 эВ.

Положение полос люминесценции и свойства спектров фотolumинесценции для образцов КТ Ag_2S (I тип) и (II тип) существенно отличались (рис. 1).

Установлено, что синтезированные образцы коллоидных квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ обладают размерно-зависимыми спектрами оптического поглощения и фотolumинесценции. С уменьшением среднего размера КТ в образце наблюдается синий сдвиг экситонной полосы поглощения, и аналогичный сдвиг рекомбинационной

полосы. При этом для $\text{Ag}_2\text{S/TGA}$ отмечен слабый размерный синий сдвиг полосы ИК люминесценции от 1000 нм к 870 нм при уменьшении размера квантовых точек от 2.1 нм до 1.4 нм, что вызвано механизмом излучательной рекомбинации, в рамках которого вероятно излучательная рекомбинация дырки с электроном локализованным на центре люминесценции.

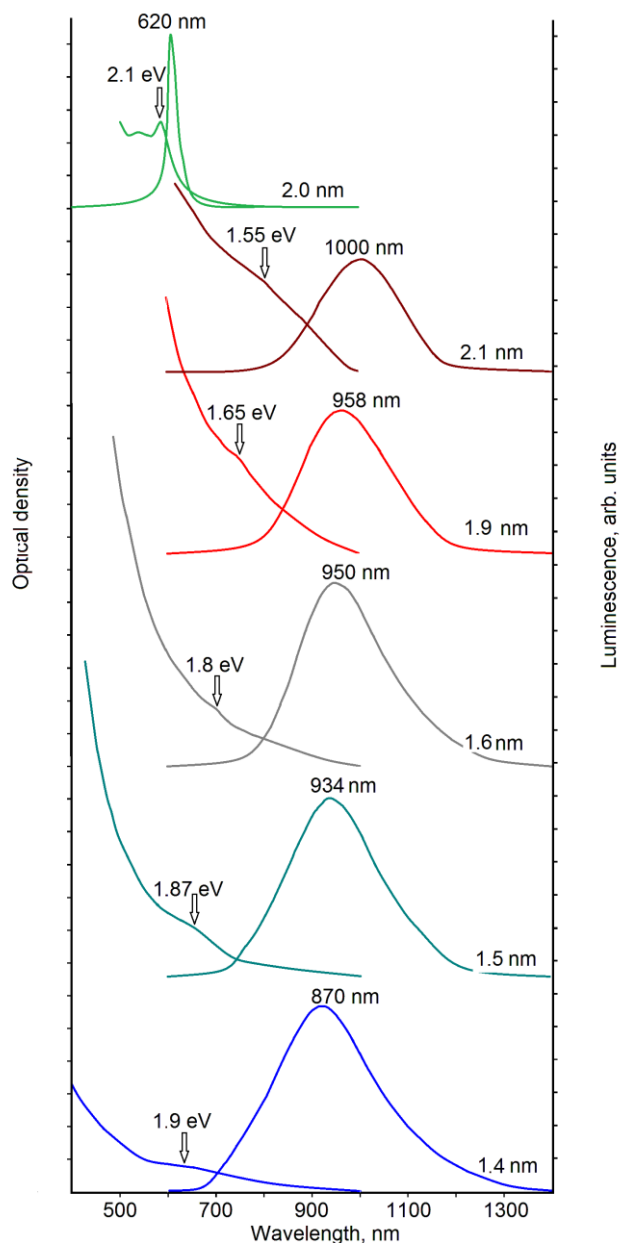


Рис. 1. Спектры оптического поглощения и фотолюминесценции растворов коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S/TGA}$ различных средних размеров.

Приведенные данные демонстрируют изменение характера люминесценции квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S/TGA}$ от рекомбинации в области 870 – 1000 нм к экситонной люминесценции с максимумом при 620 нм, возникающее за счет использования в качестве источника серы только TGA. Использование в качестве источника серы Na_2S увеличивает концентрацию активных ионов серы в синтезе квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S/TGA}$, что способствует формированию центров ИК рекомбинационной люминесценции и

подавлению экситонной люминесценции. Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют о тушащем действии адсорбированной серы на экситонное свечение квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$. Увеличение количества Na_2S в синтезе ведет к увеличению размеров КТ и батохромному смещению пика рекомбинационной полосы для наименьших КТ ($d = 1.4$ нм) от 870 нм к 1000 нм - для наиболее крупных КТ ($d = 2.1$ нм). Что является проявлением размерного эффекта в спектрах фотолюминесценции. Таким образом, можно заключить, что после каждой процедуры добавления Na_2S прекурсор реагирует с интерфейсом КТ Ag_2S . Изменение состояния интерфейсов КТ ведут к полному тушению экситонной полосы и появлению рекомбинационной люминесценции. Отсутствие в результирующем спектре заметного вклада от экситонной полосы люминесценции КТ Ag_2S свидетельствует о подавлении этого механизма свечения за счет быстрого захвата фотоносителей дефектно-примесными ловушками, конкурирующего с заполнением электронами низших экситонных состояний и связанными с этими состояниями излучательными переходами. В результате было предположено, что избыточная концентрация ионов серы способствует их адсорбции на интерфейсах КТ и ловушечных состояниях, которые обеспечивают эффективное возбуждение рекомбинационного свечения и тушение экситонного.

Заключение

Предложенный в данной работе подход к синтезу квантовых точек обеспечивает формирование коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ в моноклинной решетке ($P2_1/c$) со средними размерами $1.4\div 2.1$ нм. Управление средними размерами достигали вариацией соотношения концентраций ионов $[\text{Ag}^+]:[\text{S}^{2-}]$, но при неизменной температуре кристаллизации (30°C). Для синтезированных образцов коллоидных квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ установлен эффект гигантского комбинационного рассеяния (ГКР), реализованный при использовании в качестве подложек плазмонных пленок серебра. Обнаружены рефлексы от LO фононов упорядоченной кристаллической решетки моноклинных нанокристаллов $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (212 см^{-1}). Показано, что синтезированные образцы коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ обладают размерно-зависимыми спектрами оптического поглощения и фотолюминесценции. Впервые продемонстрировано изменение характера люминесценции квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ от рекомбинации в области 870 – 1000 нм к экситонной люминесценции с максимумом при 620 нм, возникающее за счет использования в качестве источника серы только TGA. При этом данные ИК спектроскопии показывают разный характер интерфейсов КТ.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (Бел_мол_а №17-52-04090).

Литература

1. Hu M.Z., Zhu T. / Semiconductor Nanocrystal Quantum Dot Synthesis Approaches Towards Large-Scale Industrial Production for Energy Applications // *Nanoscale Research Letters*. – 2015. – Vol. 10. – P. 469-476.
2. Овчинников О.В. и др. / Оптические и структурные свойства ансамблей коллоидных квантовых точек Ag_2S в желатине // *Физика и техника полупроводников*. – 2015. – Т. 49, Вып. 3. – С. 385-391.
3. Овчинников О.В. и др. / Фотосенсибилизация синглетного кислорода ассоциатами метиленового голубого и коллоидных квантовых точек Ag_2S , пассивированных

Spectral properties of colloidal Ag₂S quantum dots under conditions of various passivation of interface

T.S. Kondratenko¹, I.G. Grevtseva¹, O.V. Ovchinnikov¹, M.S. Smirnov¹,
E.V. Shabunya-Klyachkovskaya², A.S. Matsukovich²

¹*Voronezh State University, 394018, Voronezh, Russia*

²*B.I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, 220072, Minsk, Belarus*

E-mail: tamara-shatskikh@rambler.ru

The regularities of size-dependent spectral properties of Ag₂S quantum dots, passivated with thioglycolic acid (TGA) with average size from 1.4 nm to 2.1 nm are presented. The dependence of size effect in UV-Vis absorption and photoluminescence spectra of Ag₂S/TGA quantum dot on the conditions of their synthesis is discussed. A change in the nature of luminescence of Ag₂S/TGA quantum dots from recombination in the region of 870-1000 nm to exciton luminescence with a peak at 620 nm under various passivation conditions of interfaces was demonstrated. The results of IR spectroscopy indicate different mechanisms of ligand binding with quantum dots interface.

Keywords: Ag₂S quantum dots, thioglycolic acid, size effect, luminescence, FTIR spectroscopy

Пространственные характеристики Nd:YAG лазера с асферической линзой в блоке поперечной диодной накачки

А.В. Григорьев, Е.О. Батура, В.Н. Дудиков, А.М. Кот*, П.В. Шпак

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

**andrew.m.kot@gmail.com*

Предложен метод улучшения пространственных характеристик выходного излучения Nd:YAG лазера с односторонней поперечной диодной накачкой, основывающийся на корректировке распределения излучения матрицы лазерных диодов с помощью асферической линзовой системы. Разработана программа оптимизации параметров асферической линзы с учетом характеристик матрицы лазерных диодов и геометрии активного элемента. Показано, что путем оптимизации параметров асферической линзы обеспечивается степень неоднородности распределения инверсии населенности в объеме активного элемента не хуже 3–5 %.

Ключевые слова: поперечная накачка, твердотельный лазер, распределение интенсивности излучения, асферическая линза.

Введение

В наше время твердотельные лазеры с поперечной диодной накачкой матрицами лазерных диодов (МЛД) получили очень широкое распространение. В большинстве актуальных прикладных задач к выходному пучку таких лазеров предъявляется требование достижения максимальной однородности поперечного распределения интенсивности излучения.

Указанное выше требование чаще всего удовлетворяется путем размещения вдоль боковой стороны активного элемента (АЭ) возможно большего числа МЛД. Однако, увеличение количества лазерных диодных излучателей значительно увеличивает стоимость конечных систем, поэтому актуальной становится задача обеспечения высокой степени однородности выходного пучка твердотельного лазера при минимальном количестве МЛД в блоке поперечной накачки.

Помимо того, что объем активной среды полностью не заполняется излучением накачки из-за наличия разрывов между соседними МЛД, проблема обеспечения однородности распределения интенсивности излучения в сечении выходного пучка осложняется также эффектами, связанными с неоднородностью распределения интенсивности излучения по сечению излучающей поверхности МЛД. Такого рода явление обусловлено неравномерностью растекания тока накачки МЛД вдоль отдельных линеек лазерных диодов, входящим в состав МЛД, см., например, рис. 1. Поэтому возникает необходимость разработки методов, направленных на коррекцию пространственного распределения интенсивности выходного излучения матрицы лазерных диодов, например, путем установки в промежутке между МЛД и боковой поверхностью АЭ дополнительных корректирующих элементов.

В настоящей работе в качестве корректирующего элемента предлагается использовать линзу со специальным асферическим профилем, обеспечивающим оптимальное распределение излучения накачки, поглощенного в объеме активного элемента. В качестве МЛД в работе использовались матрицы лазерных диодов с мощностью излучения свыше 2 кВт, работающие на длине волн 810 нм. Разработана программа оптимизации параметров асферической линзы с учетом характеристик матрицы лазерных диодов и геометрии активного элемента.

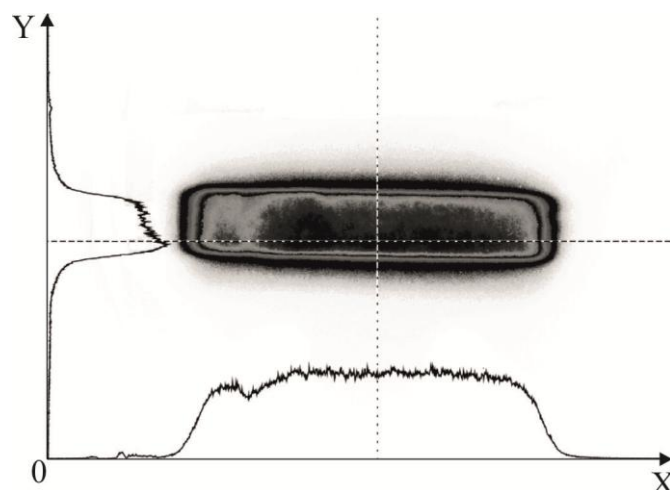


Рис. 1. Распределение интенсивности излучения МЛД [1]

1. Численное моделирование

Экспериментально полученное распределение интенсивности излучения МЛД аппроксимировалось набором пучков с известными параметрами (угол распространения, интегральная мощность). Данные пучки в численной модели представляются набором лучей, исходящих из поверхности МЛД. Для каждого луча осуществляется расчет поглощённой мощности по закону Бугера методом конечных элементов. Распределение поглощенной мощности в активном элементе представлено на рис. 2 а, которое пропорционально инверсии населенности. На рис. 2 б представлены распределения поглощенной мощности вдоль поперечной координаты X в разных сечениях вдоль оси Y в активном элементе без корректирующей оптики.

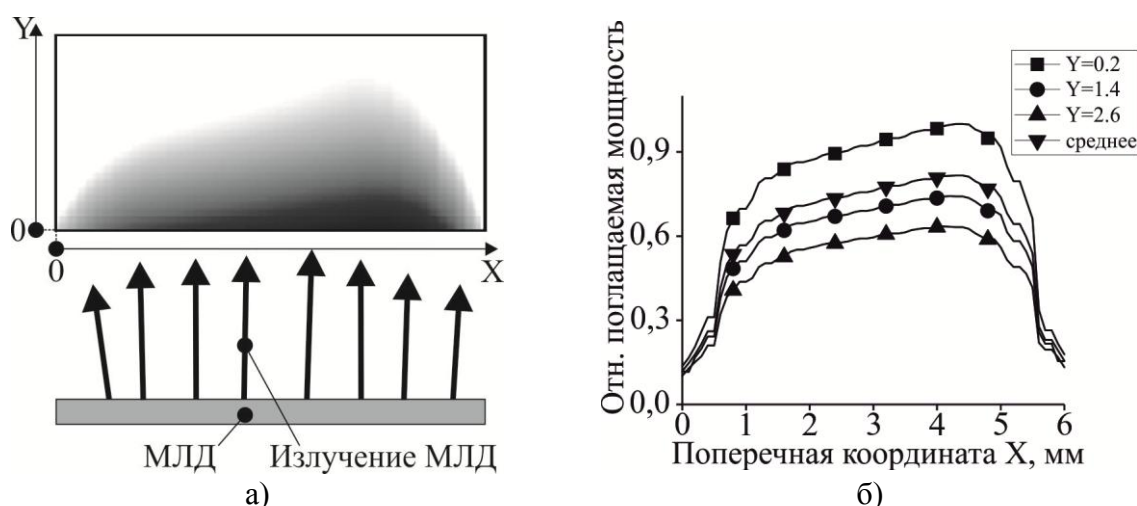


Рис. 2. Поперечное распределение поглощенной мощности в АЭ

2. Результаты оптимизации.

Параметры асферической линзы, расположенной между МЛД и активной средой, были оптимизированы таким образом, чтобы устранить зависимость величины поглощённой мощности в активном элементе при накачке одной МЛД (рис. 3 а) от значения X . На рис. 3 б представлены зависимости распределения поглощенной

мощности в различных сечениях вдоль оси Y (рис. 3 б), для которых вариация инверсии населенности вдоль координаты X не превышает 5%.

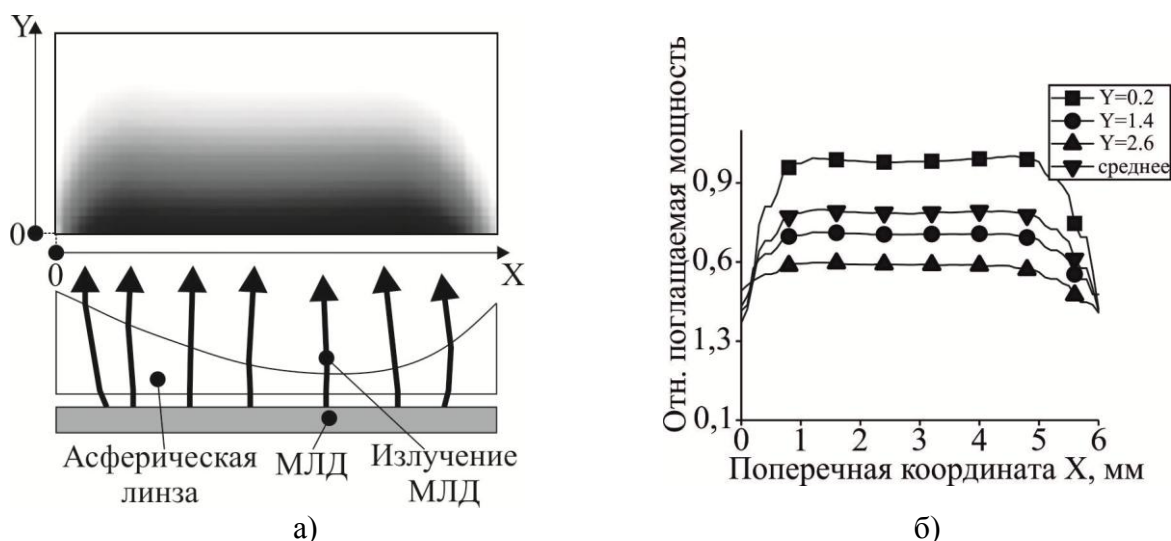


Рис. 3. Поперечное распределение поглощенной мощности с корректирующей асферической линзой после матрицы

На рис. 3 б также представлен численный расчет среднего распределения (перевернутые треугольники), получаемого в случае **двухсторонней** накачки. При **односторонней** накачке можно также реализовать двойной проход генерируемого излучения через активный элемент с переворотом изображения (рис. 4).



Рис. 4. а) Вид профиля выходного пучка лазера с поперечной диодной накачкой одной МЛД без корректировки распределения; б) вид профиля выходного пучка лазера с корректировкой поля накачки асферической линзой

На рис. 4 а приведен результат воздействия на фотобумагу пучка лазера с квантроном без корректирующей линзы, характеризующийся гантелевидной формой выходного пучка с повышенной интенсивностью в двух точках. Для него характерно полное выгорание фотобумаги в местах высокой интенсивности. В то же время, при равной выходной энергии, пучок излучения лазера с асферической линзой в квантроне характеризуется большими размерами и существенно меньшей интенсивностью без горячих точек. На практике это означает меньшую вероятность повреждения оптических элементов лазера.

Заключение

Представлен метод улучшения распределения интенсивности лазерного излучения, генерируемого в активных элементах с односторонней диодной накачкой, с помощью корректировки профиля излучения МЛД асферической линзой. Показано, что использование асферической линзы позволяет добиться неравномерности распределения инверсии внутри АЭ ниже 3-5%.

Благодарности

Авторы благодарны М.А. Щемелёву за предоставленные экспериментальные данные о светимости матриц лазерных диодов, М.В. Богдановичу за плодотворное обсуждение результатов.

Литература

1. High-power optical parametric oscillator based on a high-pulse repetition rate, master Nd : KGW laser / M.V. Bogdanovich [et al.] // Kvantovaya Elektronika. – 2017. – Vol. 47, №. 4. – P. 308–312.

Spatial properties of Nd:YAG laser with aspherical lens in transverse diode-pumping chamber

A.V. Grigor'ev, E.O. Batura, V.N. Dudikov, A.M. Kot*, P.V. Shpak

Institute of Physics NASB, 220072 Minsk, Belarus

**andrew.m.kot@gmail.com*

A method for improvement of NdYAG laser output radiation spatial distribution was suggested. Method is based on correction of pumping radiation spatial distribution profile using aspherical lens. Special program was developed for optimization of aspherical lens profile with respect to real diode array radiation spatial distribution profile and pumping geometry. Inhomogeneity of inversion population density in active medium better than 3-5% can be achieved as a result of optimization procedure.

Keywords: transverse pumping, Solid-state laser, radiation intensity distribution, aspherical lens.

Установка для испытания источников ультрафиолетового излучения

А. В. Крейдич, А. В. Данильчик, В. А. Длугунович, В. А. Ждановский, Е. В. Луценко,
С. В. Никоненко, Н. В. Ржеуцкий

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

E-mail: sasha.kreydich@gmail.com

В докладе представлена информация о принципе действия созданной установки для испытания источников ультрафиолетового излучения различных типов. В результате метрологической аттестации установлены следующие основные метрологические характеристики установки: спектральный диапазон от 200 до 900 нм; диапазон измерений спектральной плотности энергетической освещенности от $1 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^8$ Вт·м⁻² с относительной суммарной стандартной неопределенностью не хуже 4,1 %; диапазон измерений мощности оптического излучения от $3 \cdot 10^{-7}$ до $3 \cdot 10^{-1}$ Вт с относительной суммарной стандартной неопределенностью не хуже 2,7 %.

Ключевые слова: ультрафиолетовое излучение, источник излучения, неопределенность измерений, спектральная плотность энергетической освещенности.

Введение

Ультрафиолетовое (УФ) излучение широко используется для решения важных хозяйственных и научных задач: идентификации химических веществ и биологических объектов; проверка подлинности документов и денег; в полиграфии и производстве изделий из фотополимеров; в искусствоведении; в экологическом мониторинге; при производстве люминесцентных ламп и красок; в тепличном хозяйстве и т.п. Особенно актуально применение УФ излучения для медицины и связанной с ней санитарии и косметологии, а также пищевой промышленности. Благодаря различным механизмам воздействия на живые организмы (инактивация, денатурация и коагуляция белков, фотолиз, фотооксидация, фотосинтез; фотоизомеризация и др.) УФ излучение существенно влияет на процессы, протекающие в живом организме, и, соответственно, на функциональное состояние конкретного живого организма и/или его отдельных органов и систем и обуславливает его широкое применение в медицинской практике. Вместе с тем воздействие УФ излучения на человека может быть крайне опасным, вызывать повреждение ДНК и раковые заболевания, подавлять иммунитет. При этом относительные отличия в уровне мощности, длительности воздействия и спектральном распределении мощности УФ излучения при полезном или отрицательном, а зачастую и фатальном его воздействии, могут не превышать единиц процентов [1, 2]. Поэтому эффективность, качество и безопасность работ, выполняемых с использованием УФ излучения, в значительной мере определяется качеством метрологического обеспечения этих работ.

1. Проблемы метрологического обеспечения измерения оптических величин в УФ диапазоне спектра

Одной из наиболее важных задач в области оптической радиометрии является совершенствование эталонной и методической базы для УФ диапазона спектра, что обусловлено рядом проблем. Во-первых, это проблема точности передачи размера единиц от национальных эталонов соответствующих оптических величин рабочим средствам измерений в диапазонах УФ излучения СИЕ: А (от 400 до 315 нм), В (от 315 до 285 нм) и С (от 285 до 200 нм). Так, на уровне национальных эталонов единиц спектральной плотности энергетической освещенности (СПЭО) и спектральной плотности энергетической яркости (СПЭЯ) в ведущих национальных метрологических

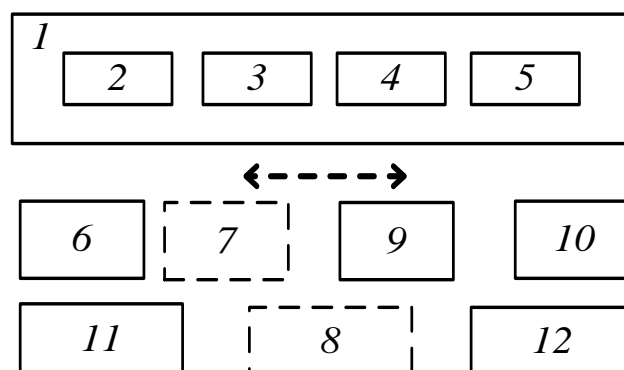
центрах (НМЦ) РТВ (Германия), NPL (Великобритания), NIST (США), ВНИИОФИ (Россия) воспроизводимость в спектральном диапазоне от 200 до 400 нм обеспечивается с суммарной стандартной относительной неопределенностью порядка 1 %. На уровне вторичных эталонов суммарная стандартная относительная неопределенность калибровки, например по СПЭО, возрастает от 1,7 % на длине волны излучения 400 нм и до 3,5 % на длине волны 250 нм, а для рабочих средств измерений СПЭО, в лучшем случае, соответственно до 5,0 % и до 10,0 %. Снижение точности передачи размера единиц связано с тем, что в первичных эталонах используются: либо абсолютный криогенный радиометр и УФ лазеры; либо синхротронное излучения, либо излучение модели высокотемпературного черного тела. Во вторичных же эталонах используются дейтериевые, кварцево-галогенные, ртутные и ксеноновые лампы, которые для УФ диапазонов СИЕ А, В, С не стандартизованы и имеют ряд недостатков, не позволяющих обеспечить в этих диапазонах высокостабильное и равномерное спектральное распределение мощности излучения при достаточно высоком уровне мощности. Во-вторых, общим недостатком при использовании в калибровочных процедурах ламп является то, что при калибровке в диапазонах СИЕ А, В и С необходимо использовать приемник с постоянной спектральной чувствительностью внутри этих диапазонов и нулевой вне ее, что весьма проблематично из-за отсутствия качественных УФ фильтров. В-третьих, на точность результатов измерений оптических характеристик УФ излучения, оказывает влияние отличие спектральных распределений мощности излучения испытуемого и эталонного (референсного) источников излучения. Результаты исследований этого спектрального фактора показали, что при калибровке двух одинаковых УФ радиометров по разным типам эталонных (референсных) источников излучения (дейтериевой, кварцево-галогенной, ксеноновой и ртутной лампам) их показания отличаются от 2,7 до 61,7 %, а в случае разных измерительных приборов, прокалиброванных по разным источникам излучения, отличия могут составить более 350 % [3]. В-четвертых, в последнее время бурное развитие многих областей применения УФ излучения связано с появлением компактных и долговечных твердотельных источников излучения – УФ лазерных диодов (ЛД) и светодиодов (СИД). Это позволяет прогнозировать замену во многих приложениях в ближайшие 5 лет традиционных источников УФ излучения на СИД и ЛД, которые характеризуются более высокими уровнями мощности излучения (более $1 \cdot 10^9$ Вт·м⁻³) и его высокой стабильностью. Но традиционные методы измерений характеристик и параметров оптического излучения, разработанные 30 лет назад [4, 5], не в полной мере применимы к излучению СИД и даже в видимом диапазоне имеют значимые отличия [6 – 8]. Следует отметить, что для решения такой проблемы СИЕ в 2016 г. создал новый технический комитет ТК 2-87, основной целью которого является подготовка рекомендаций по методам характеристики и калибровке широкополосных УФ радиометров в спектральном диапазоне от 320 до 420 нм для промышленных применений. Основным способом реализации этой цели является стандартизация требований к референсному твердотельному источнику излучения и стандартизация процедуры его применения при калибровке радиометров.

Таким образом используемые ламповые источники УФ излучения не обеспечивают необходимый уровень точности при проведении калибровочных работ в УФ диапазонах спектра СИЕ А, В и С, а для повышения точности метрологических работ требуется создание новых типов эталонных (референсных) источников излучения.

2. Установка для испытания источников ультрафиолетового излучения «УФ Источник»

В Институте физики НАН Беларуси в 2017 г. в рамках выполнения задания подпрограммы «Уникальное научное оборудование» ГНТП «Эталоны и научные приборы» создана установка «УФ Источник», предназначенная для испытаний источников УФ излучения в УФ диапазонах спектра СIE А, В и С. Установка позволяет выполнять измерения СПЭО, мощности излучения и пространственного распределения плотности мощности излучения на фиксированных расстояниях в спектральном диапазоне от 200 до 900 нм. Блок-схема установки приведена на рис. 1.

Установка «УФ Источник» состоит из: блока УФ излучателей 1, состоящего из референсных источников излучения (РИИ) в УФ диапазонах СIE А 2, В 3 и С 4 и лампового субблока 5; блока термостабилизации 6; спектрального блока 7; блока регистрации 8; гониометра 9, фотометрического блока 10; блока системы питания и контроля параметров источников излучения 11, компьютера 12. В состав фотометрического блока входит автоматизированная система позиционирования, которая позволяет перемещать приемник УФ излучения вдоль оптической оси блока (координата X) на расстояния от 0 до 2500 мм с воспроизводимостью не хуже 40 мкм и в плоскостях Y и Z на расстояния от 0 до 200 мм с воспроизводимостью не хуже 20 мкм.



1 – блок УФ излучателей; 2 – референсный источник излучения в УФ диапазоне СIE А; 3 – референсный источник излучения в УФ диапазоне СIE В; 4 – референсный источник излучения в УФ диапазон СIE С; 5 – ламповый субблок; 6 – блок термостабилизации; 7 – спектральный блок; 8 – блок регистрации; 9 – гониометр; 10 – фотометрический блок; 11 – блок системы питания и контроля параметров источников излучения; 12 – персональный компьютер

Рис. 1. Блок-схема установки «УФ Источник».

При измерениях СПЭО порядок функционирования установки следующий. РИИ 1, 2 или 3 устанавливается на гониометр 9 и юстируется. Затем с помощью системы питания и контроля параметров источников излучения 11 устанавливается необходимый режим питания РИИ. С помощью спектрального блока 7 и системы регистрации 8 проводится измерения СПЭО, создаваемой РИИ на фиксированном расстоянии от апертуры спектрального блока. После чего устанавливается на гониометр 9 и юстируется испытуемый источник излучения. С помощью системы питания и контроля параметров источников излучения 11 устанавливается необходимый режим питания испытуемого источника излучения и проводится

прецизионное измерение СПЭО, создаваемой испытуемым источником излучения на фиксированном расстоянии от апертуры спектрального блока.

При измерениях мощности или пространственного распределения плотности мощности излучения общий порядок функционирования установки следующий. На держатель автоматизированной системы позиционирования фотометрического блока 10 устанавливается калиброванный по мощности приемник УФ излучения с установленной на нем диафрагмой диаметром 1 или 2 мм. Испытуемый источник излучения устанавливается на гониометр 9 и юстируется на оптической оси фотометрического блока 10. С помощью системы питания и контроля параметров источников излучения 11 устанавливается необходимый режим питания источника излучения. Измерения мощности излучения выполняют с помощью системы регистрации 8 на заданных расстояниях между центром источника излучения и центром входной апертуры приемника излучения. При измерениях пространственного распределения плотности мощности излучения приемник излучения перемещается с заданным шагом в плоскостях Y и Z по установленному алгоритму.

Программное обеспечение позволяет активировать используемые приборы, осуществлять перемещение приемника УФ излучения, управление измерениями, регистрацию и предварительную обработку данных. Полученные результаты измерений сохраняются в файл и отображаются на компьютере в численном виде, а для пространственного распределения плотности мощности излучения возможно представление в графическом виде.

РИИ разработаны двух типов: на основе цилиндрического рассеивателя для УФ диапазонов СIE A, B и C, и основе полусферического рассеивателя для УФ диапазона СIE A. Конструкции и основные оптические характеристики РИИ более подробно рассмотрены в [9].

3. Результаты метрологической аттестации установки «УФ Источник»

При проведении метрологической аттестации установки «УФ Источник» были установлены следующие основные метрологические характеристики:

спектральный диапазон измерений составляет от 200 до 900 нм;

диапазон измерений СПЭО в спектральном диапазоне от 315 до 400 нм составляет от $1 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^8$ Вт·м³ с относительной суммарной стандартной неопределённостью определения СПЭО 2,60 %;

диапазон измерений СПЭО, создаваемой РИИ в спектральном диапазоне от 280 до 315 нм, составляет от $1 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^7$ Вт·м³ с относительной суммарной стандартной неопределённостью определения СПЭО 3,00 %;

диапазон измерений СПЭО в спектральном диапазоне от 200 до 315 нм составляет от $1 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^7$ Вт·м³ с относительной суммарной стандартной неопределённостью определения СПЭО 4,1 %;

относительная суммарная стандартная неопределенность измерений мощности оптического излучения в спектральном диапазоне от 315 до 400 нм в диапазоне от 3 мВт до 300 мВт не превышает 1,21 %, в диапазоне от 300 нВт до 3 мВт не превышает 2,70 %;

относительная суммарная стандартная неопределенность измерений мощности оптического излучения в спектральном диапазоне от 200 до 315 нм в диапазоне от 300 нВт до 3 мВт не превышает 2,70 %.

Заключение

Создана установка, предназначенная для испытаний источников УФ излучения. Установка позволяет выполнять измерения СПЭО, мощности излучения и пространственного распределения плотности мощности излучения на фиксированных расстояниях. Установленные основные метрологические характеристики установки: спектральный диапазон измерений от 200 до 900 нм; диапазон измерений спектральной плотности энергетической освещенности от $1 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^8$ Вт·м⁻³ с относительной суммарной стандартной неопределённостью не более 4,1 %; диапазон измерений мощности оптического излучения от 300 нВт до 300 мВт с относительной суммарной стандартной неопределённостью не более 2,70 %.

Литература

1. Бадтиев А. К. / Влияние ультрафиолетового излучения средневолнового диапазона на эмбриональное развитие амфибий / Автореферат диссертации. М. – 2009 – 23 с.
2. Потапенко А. Я. / Ультрафиолетовое излучение Солнца и здоровье человека // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – № 3. – С. 1–9.
3. Eppeldauer G. P. / Standardization of broad-band UV measurements for 365 nm LED sources // J. Res. NIST. – 2012. – Vol. 117. – №1. – P. 96–103.
4. CIE. Publ. № 53. Methods of Characterizing the Performance of Radiometers and Photometers. – Vienna, CIE Central Bureau, 1982. – 35 p.
5. CIE 069-1987: Methods of characterizing illuminance meters and luminance meters: Performance, characteristics and specifications. – Vienna, CIE Central Bureau, 1987 – 48 p.
6. CIE 127:2007 Technical report CIE. Measurement of LEDs. 2nd edition Publication. – Vienna, CIE Central Bureau, 2007. – 32 p.
7. Гомбош К. / Освещение светодиодами как проблема фотометрии и колориметрии / К. Гомбош, Я. Шанда // Светотехника. – 2009. – № 2. – С. 11–19.
8. Nikanenka S. V. / Influence of spatial characteristics of solid state light sources on results of measurements of their photometric and radiometric properties / S.V. Nikanenka [et al.] / CIE 216:2015 Proc. 28th Session of the CIE, Manchester, UK, 28 June – 4 July 2015. – Manchester: CIE, 2015. – Vol. 1, P. 2. – P. 1389–1395.
9. Nikanenka S. V. / Reference UV LED Sources / S.V. Nikanenka [et al.] // Smart Lightning for Better Life: Proc. of the Conf. at the CIE Midterm Meeting 2017, Jeju Island, Republic of Korea, 20-28 October 2017. – CIE, 2017. – P. 984–989.

Setup for testing of UV sources

A. V. Kreidzich, A. V. Danilchik, V. A. Dlugunovich, V. A. Zhdanovskii,
E. V. Lutsenko, S. V. Nikanenka, M. V. Rzheutski

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

This report describes the details of the setup for testing of various types UV sources. The main metrological characteristics of the setup: spectral range from 200 nm to 900 nm; measuring range of spectral irradiance from $1 \cdot 10^3$ to $1 \cdot 10^8$ W·m⁻³ with relative total standard uncertainty no more than 4.1 %; measurement range of optical power from 300 nW to 300 mW with a relative total standard uncertainty no more than 2.70 %.

Keywords: UV radiation, radiation source, uncertainty, spectral irradiance.

Динамика генерации ВКР-лазера с накачкой спектрально-многомодовым излучением

В. Ю. Маркевич^а, О. П. Корожан^б, Р. В. Чулков^а

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

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

E-mail: vumarkevich@gmail.com

Аннотация: В работе представлены результаты исследования динамики генерации ВКР-лазера на кристалле нитрата бария с накачкой излучением 2-й гармоники многомодового АИГ:Nd лазера. Экспериментально демонстрируется генерация последовательностей субнаносекундных импульсов 1-ой стоксовой компоненты, когда оптическая длина резонатора ВКР-лазера либо равна длине резонатора лазера накачки, либо соотносится к ней как 2/3 и 1/2. Условия формирования такой последовательности и её свойства обсуждаются в рамках формализма коэффициентов кросс-корреляции интенсивностей.

Ключевые слова: вынужденное комбинационное рассеяние (ВКР), ВКР-лазер, синхронизация мод, кросс-корреляция

Введение

Источники когерентного излучения на вынужденном комбинационном рассеянии (ВКР) находят свое применение в различных приложениях науки и технологии, заполняя нишу в тех спектральных областях, где генерация на традиционных лазерных средах затруднена, либо технически невозможна [1,2]. Обычно такие источники выполнены по схеме так называемого ВКР-лазера, когда комбинационно-активная среда (КАС) находится внутри оптического резонатора. В качестве КАС в последнее время широко используются природные и синтетические кристаллы, обладающие эффектом ВКР [3]. Подобно традиционным твердотельным лазерам, кристаллические ВКР-лазеры работают, как правило, в многомодовом режиме генерации. В этих условиях возникает возможность осуществления синхронизации мод (СМ), причем такая СМ может быть реализована как активными [4], так и пассивными методами [5-7]. Так, например, СМ в кристаллических ВКР-лазерах наблюдалась при синхронной накачке [4], стоксовой генерации высших порядков [5], внутриволновом преобразовании [6], в кольцевом резонаторе [7].

Относительно недавно также была продемонстрирована возможность СМ в волоконном ВКР-лазере в условиях, когда частоты гармоник обхода его резонатора были согласованы с частотами межмодовых биений лазера накачки (СМ на межмодовых биениях или СММБ) [8]. СММБ-лазер генерировал последовательность прямоугольных импульсов с частотой несколько сотен МГц. Однако длительность импульсов генерации составляла десятки наносекунд, что объясняется большой длиной (~650 м) КАС волоконного лазера и влиянием дисперсии показателя преломления КАС.

В настоящей работе мы исследуем динамику генерации ВКР-лазера на кристалле нитрата бария, когда длина КАС составляет всего несколько сантиметров. Мы демонстрируем, что такой кристаллический ВКР-лазер позволяет генерировать последовательность импульсов, длительность которых находится в субнано- и пикосекундных диапазонах, при использовании в качестве оптической накачки импульсов коммерческих многомодовых лазеров.

1. Эксперимент

ВКР возбуждалось излучением II-ой гармоники додно-накачиваемого АИГ:Nd лазера. Лазер генерировал импульсы с частотой следования 10 Гц и полной шириной спектра на полувысоте $\nu_H=0,7$ см⁻¹. Типичный лазерный импульс был хотически структурирован и имел полную длительность на полувысоте ~ 7 нс. Линейно-поляризованный пучок излучения диаметром ~ 4 мм и угловой расходимостью $\sim 1,0$ мрад направлялся в кристалл нитрата бария длиной 70 мм, который имел непросветленные торцы, скошенные под углом Брюстера для минимизации внутрирезонаторных потерь и предотвращения паразитной обратной связи. Наиболее сильная линия комбинационного рассеяния в нитрате бария имеет полную ширину $\nu_R=0,4$ см⁻¹, ей соответствует комбинационный сдвиг 1047 см⁻¹ [9], что при длине волны излучения накачки 532 нм дает длины волн 1-ой, 2-ой и 3-ей стоксовых компонент 563, 599 и 639 нм, соответственно. Резонатор ВКР-лазера был образован двумя плоскими зеркалами, спектральные характеристики которых представлены в таблице 1. Выходное зеркало было установлено на моторизированную подвижку Standa 118634, использование которой позволяло изменять длину резонатора ВКР-лазера.

Табл. 1. Спектральные характеристики зеркал резонатора ВКР-лазера

Зеркало	Коэффициент отражения на длине волны, %			
	532 нм	563 нм	599 нм	639 нм
Входное	27,6	98,6	48,1	25,8
Выходное	99,3	86,2	99,5	36,2

Излучение 1-ой стоксовой компоненты спектрально выделялось стеклянными светофильтрами ОС-12 и ЗС-7. Осциллограммы импульсов регистрировались при помощи цифровых осциллографов Tektronix TDS5104 и Tektronix 73304DX с полосами пропускания аналоговых трактов 1 ГГц и 33 ГГц, соответственно, и скоростного фотодетектора Thorlabs SV2-FC с фронтами нарастания/спада сигнала 150 пс.

Измеренные с усреднением по 1000 выстрелам осциллограммы импульсов накачки, а также 1-ой стоксовой компоненты для различных отношений оптической длины резонатора ВКР-лазера $L_{ВКР}$ к оптической длине резонатора лазера накачки L_H вблизи порога ВКР-генерации представлены на рисунке 1. Усредненная осциллограмма импульсов накачки (рисунок 1а) имела относительно гладкую огибающую с незначительными короткими всплесками интенсивности. Расстояние между всплесками, 3,2 нс, соответствовало периоду обхода резонатора лазера накачки, а их появление являлось результатом незначительного когерентного вклада в случайный ансамбль мод лазера накачки. Напротив, усредненные импульсы генерации ВКР-лазера представляли собой набор высокоинтенсивных узких спайков при практически полном отсутствии фоновой составляющей. Длительность этих спайков не превышала 0,4 нс (рисунок 1бв, вкладки), что было сравнимо с временным разрешением системы регистрации, а период следования спайков составлял 3,2; 1,6 и 1,1 нс, когда отношение $L_{ВКР}/L_H$ равнялось 1 (рисунок 1б), 1/2 (рисунок 1в) и 2/3 (рисунок 1г), соответственно.

2. Обсуждение

Описанная выше мелкомасштабная структура импульсов генерации ВКР-лазера является результатом СММБ. Механизм возникновения такой синхронизации обсуждался ранее [10]. Он заключается в воздействии периодической составляющей импульса многомодовой накачки, возникающей вследствие межмодовых биений [11],

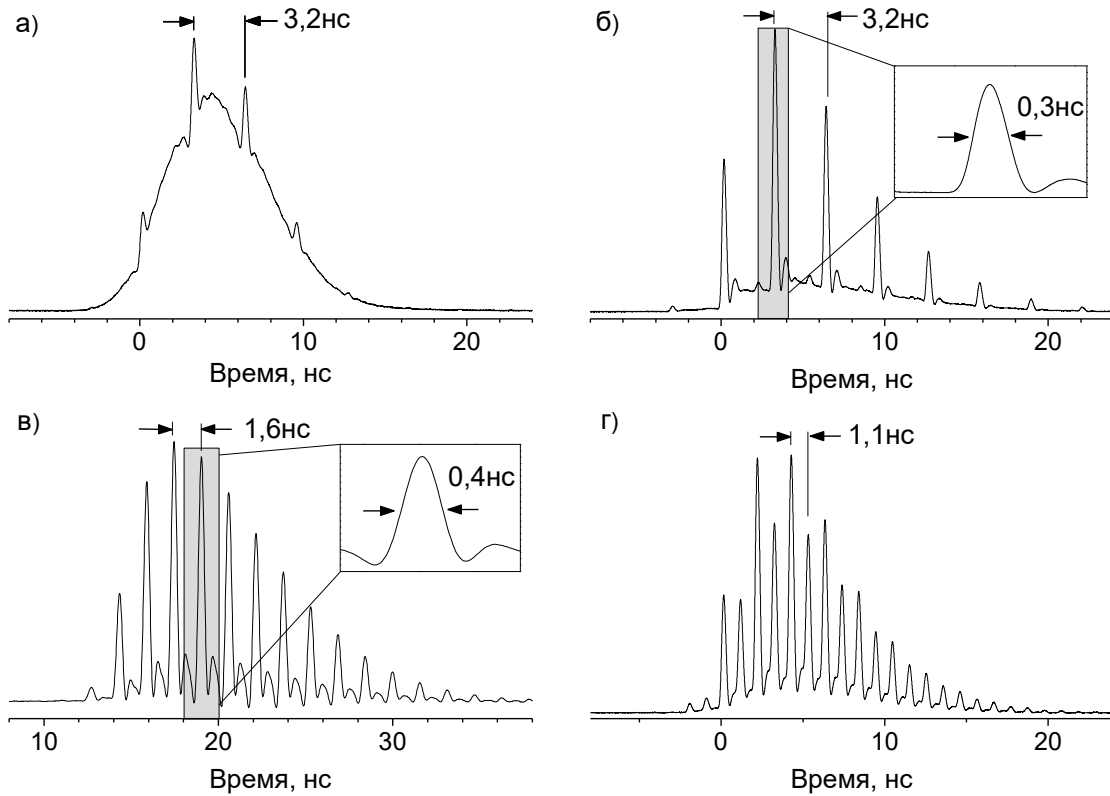


Рис. 1. Усредненные осциллограммы импульсов накачки (а) и стоксовой компоненты для соотношений $L_{ВКР}/L_H$, равных 1 (б), 1/2 (в) и 2/3 (г), полученные с помощью осциллографов Tektronix 73304DX(а, б, г) и Tektronix TDS5104 (в).

что, в свою очередь, приводит к увеличению эффективного коэффициента усиления ВКР [12]. Качественно процесс можно описать в рамках формализма коэффициентов кросс-корреляции интенсивностей излучения накачки и стоксовой компоненты. Для их расчета использовалась ранее разработанная численная модель [10]. Результаты расчета показывают, что расстояние 3,2 нс между максимумами автокорреляционной функции интенсивности накачки (рисунок 2а), а также расстояния 3,2; 1,6 и 1,1 нс между максимумами кросс-корреляционных функций интенсивностей 1-й стоксовой компоненты и накачки при отношениях $L_{ВКР}/L_H$, равных 1 (рисунок 2б), 1/2 (рисунок 2в) и 2/3 (рисунок 2г), соответственно, в точности совпадают с периодами следования спайков экспериментальных осциллограмм при тех же отношениях длин резонаторов.

Вид кросс-корреляционных функций на рисунке 2б-г можно объяснить следующим образом. При ВКР корреляция между интенсивностями излучения накачки и стоксовой компоненты устанавливается, если эффективная длина взаимодействия больше некоторого критического значения [12]. Если импульс накачки и стоксовый импульс формируются в отдельных резонаторах, сдвиг во времени между мгновенными интенсивностями в них равен $\Delta t = \tau_H(p - rL_{ВКР}/L_H)$, где $\tau_H = 2L_H/c$ – период межмодовых биений в импульсе накачки, c – скорость света в вакууме, а p и r обозначают номера проходов по резонаторам лазера накачки и ВКР-лазера, соответственно. В случае, когда отношение $L_{ВКР}/L_H$ равно 1, Δt принимает значения $\pm m\tau_H$, где $m=0, 1, 2, \dots$. Для ситуаций, когда $L_{ВКР}/L_H=1/2$ и $L_{ВКР}/L_H=2/3$, $\Delta t = \pm m\tau_H/2$ и $\Delta t = \pm m\tau_H/3$, соответственно. Во всех трех случаях происходит рост коэффициента кросс-корреляции через промежутки времен,

соответствующие Δt . Вследствие этого также возрастает коэффициент усиления ВКР и мгновенная интенсивность стоксовой компоненты.

Существенно, что ширина максимумов кросс-корреляционных функций, ~ 60 пкс, сравнима по величине с обратными ширинами спектра накачки $(c\nu_H)^{-1}$ и линии комбинационного рассеяния нитрата бария $(c\nu_R)^{-1}$. Это свидетельствует о том, что длительность генерируемых в эксперименте спайков должна находиться в пикосекундном диапазоне. Такое предположение подтверждается результатами численного счета, в которых длительность стоксовых пиков не превышала 50 пкс. Дисперсия показателя преломления, которая не принималась во внимание в наших расчетах, должна приводит к увеличению длительности спайков. Однако мы считаем, что такое уширение будет незначительным, принимая во внимание групповую задержку ~ 3 пкс между импульсом накачки и стоксовым импульсом за каждый проход по кристаллу.

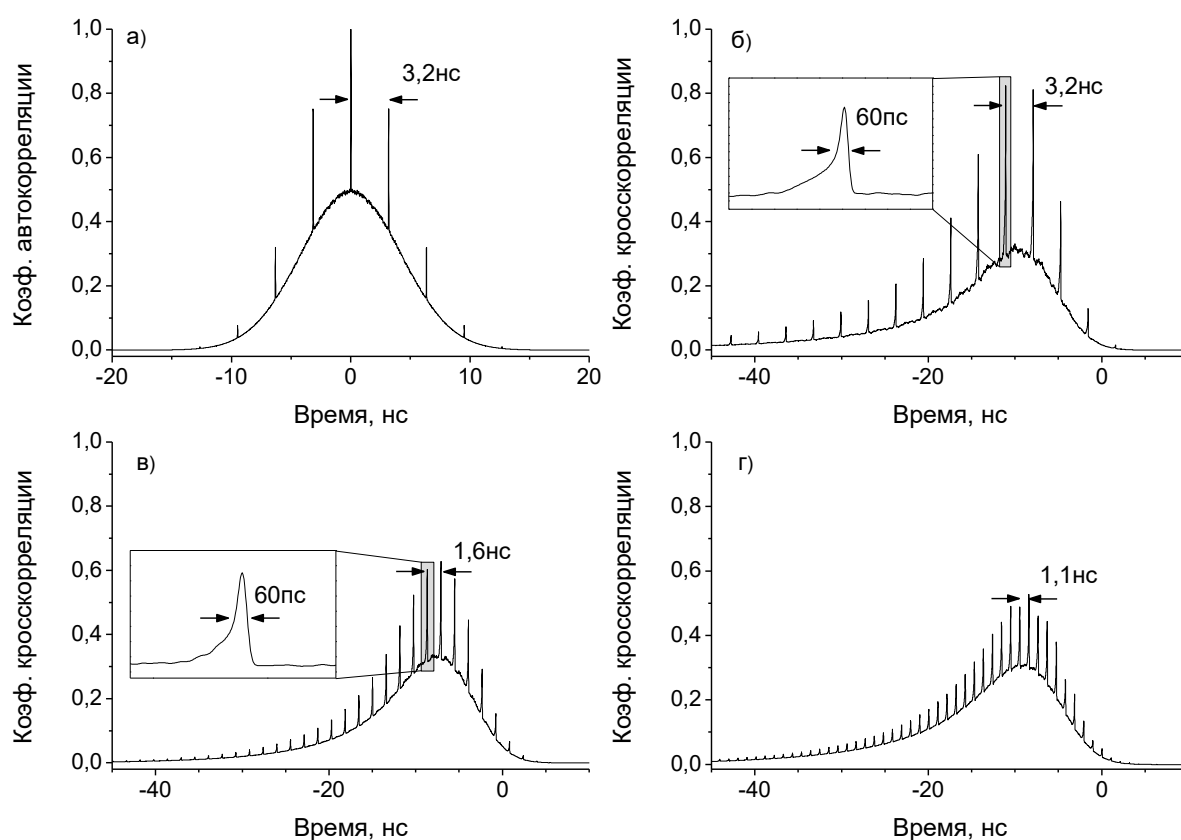


Рис. 2. Автокорреляционная функция интенсивности накачки (а) и функции кросс-корреляции интенсивностей накачки и стоксовой компоненты (б-г) для соотношений $L_{ВКР}/L_H$, равных 1 (б), 1/2 (в) и 2/3 (г).

Литература

1. Basiev T.T., Sorokina I.T., Vodopyanov K.L. / Crystalline and fiber Raman lasers // Topics in Appl. Phys.: Solid-State Mid-Infrared Laser Sources. – 2003. – V. 89. – P. 351.
2. Pask H.M. et al. / Wavelength-versatile visible and UV sources based on crystalline Raman lasers // Prog. Quant. Electron. – 2008. – V. 32. – P. 121.

3. Murray J.T., Powell R.C., Peyghambarian N. / Properties of stimulated Raman scattering in crystals // J. Lumin. – 1995. – V. 66-67. – P. 89-93.
4. Grigoryan G.G., Sogomonyan S.B. / Synchronously pumped picosecond Raman laser utilizing an LiIO₃ crystal // Sov. J. Quant. Electr. – 1989. – V. 19. – P. 1402.
5. Lisinetskii V.A. et al. / Self-mode locking at multiple Stokes generation in the Raman laser // Opt. Commun. – 2010. – V. 283. – P. 1454.
6. Bezotosny V.V. et al. / Transverse mode locking of Stokes radiation in diode end-pumped Nd:YVO₄ laser passively Q-Switched by Cr⁴⁺:YAG // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. – 2016. – V. 43. – P. 203.
7. Chulkov R.V., Markevich V.U., Orlovich V.A. / Observation of the self-mode-locking in a ring Raman laser // Summaries of the XV International Conference "Laser optics". – 2012. – P. r1-0413.
8. Luo Z.Q. et al. / Raman fiber laser harmonically modelocked by exploiting the intermodal beating of CW multimode pump source // Opt. Express – 2012. – V. 20. – P. 19905.
9. Zverev P.G. et al. / Physical, chemical and optical properties of barium nitrate Raman crystal // Opt. Mater. – 1999. – Vol. 11. – P. 315-334.
10. Chulkov R.V. et al. / Cavity length matching and optical resonances in a Raman laser with the multimode pump source // Opt. Letters. – 2017. – Vol. 42. – P. 4824-4827.
11. Ахманов С.А., Дьяков Ю.Е., Чиркин А.С. Введение в статистическую радиофизику и оптику. – М.: Наука, 1981.
12. Spence D.J. / Spectral effects of stimulated Raman scattering in crystals // Progress in Quantum Electronics. – 2017. – V. 51. – P. 1-45.

Dynamics of the generation of an SRS laser pumped by spectral-multimode radiation

V. U. Markevich ^a, O. P. Korozhan ^b and R. V. Chulkov ^a

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

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

E-mail: vumarkevich@gmail.com

Abstract: The paper presents results of generation dynamics for a Raman laser on a barium nitrate crystal pumped by a frequency-doubled multimode Nd:YAG laser. The 1st Stokes subnanosecond pulse train generation is demonstrated experimentally when the optical length of the Raman cavity is either equal to the pump laser cavity length or related to the latter as 2/3 and 1/2. Conditions for such pulse train formation and properties of the generated radiation are discussed within the framework of the cross-correlation intensity coefficient formalism.

Keywords: stimulated Raman scattering (SRS), Raman laser, mode locking, cross-correlation

Анализ механизмов ап-конверсии на ионах эрбия в кристалле калий-гадолиниевого вольфрамата при возбуждении излучением диодных лазеров

Д. Д. Матюшевский ^a, И. А. Ходасевич ^b, А. С. Грабчиков ^b

^a Белорусский государственный университет, 220030 Минск, Беларусь

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

E-mail: matsiusheuskidd@gmail.com

В работе представлены результаты анализа механизмов ап-конверсии на ионах эрбия в кристалле калий-гадолиниевого вольфрамата (KGW). Приводятся экспериментальные данные измеренной временной динамики перехода люминесценции к стационарному состоянию и численные данные теоретической модели. Экспериментальные результаты позволяют сравнивать времена перехода для длин волн возбуждения 808 нм и 970 нм. Модель построена на основе балансных уравнений, учитывающих поглощение из возбужденного состояния (excited-state absorption) как механизма ап-конверсии. Делается вывод о более сложном поведении ап-конверсионного испускания в наблюдаемом эксперименте, чем в описываемой резонансной модели.

Ключевые слова: ап-конверсия, ионы эрбия, диодные лазеры, KGW.

Введение

Кристалл KGW, допированный ионами эрбия (Er^{3+}), используется в диодно-накачиваемых твердотельных лазерных системах, генерирующих излучение в спектральной области 1,55 мкм. В средах с ионами Er^{3+} возможно также достаточно эффективное возбуждение ап-конверсионной люминесценции в зеленой спектральной области 520 - 560 нм, в том числе и лазерная генерация [1]. По сути энергоперенос в инфракрасную (ИК) область конкурирует с энергопереносом в видимую область. Обоим проявлениям энергопереноса с участием ионов Er^{3+} уделено значительное внимание в литературе [2-3]. Однако, эффект ап-конверсии в кристалле Er:KGW освещен недостаточно полно [2]: схемы ап-конверсии анализируются по динамике затухания люминесценции и зависимости ее интенсивности от мощности возбуждающего излучения. В нашей работе мы рассматриваем ап-конверсионное преобразование излучения непрерывных диодных лазеров, работающих на длинах волн около 808 и 970 нм, и определяем схемы ап-конверсии по динамике нарастания сигнала люминесценции. Особое внимание к этой ситуации обусловлено двумя причинами. Во-первых, именно диодные лазеры являются источниками возбуждения, как для генерации ИК излучения вблизи 1,55 мкм, так и люминесценции в зеленой области. В тоже время излучение диодных лазеров обладает пространственными и спектральными характеристиками выходных параметров излучения, значительно отличающимися от параметров излучения лазера на титане с сапфиром, использовавшемся в [2]. Это может приводить к особенностям в реализации физических процессов ап-конверсии.

1. Экспериментальные результаты

Для возбуждения ап-конверсионной люминесценции Er^{3+} в кристалле KGW использовались диодные лазеры, работающие в непрерывном режиме с длинами волн 808 нм (максимальной мощностью 2.2 Вт) и 970 нм (максимальной мощностью 8 Вт). Лазерное излучение фокусировалось линзой с фокусным расстоянием 20 мм в кристалл KGW с концентрацией ионов Er^{3+} 1 ат.%. При взаимодействии с лазерным излучением в кристалле наблюдается зеленая ап-конверсионная люминесценция. В спектре ап-

конверсионной люминесценции две полосы 520 – 535 нм и 540 – 560 нм, которые соответствуют переходам ${}^4\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ и ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+} . Ап-конверсионная люминесценция регистрировалась фотоэлектронным умножителем (ФЭУ) ФЭУ-84, интенсивность лазерного излучения контролировалась фотодиодным приемником SV2. С ФЭУ и фотоприемника сигналы подавались на цифровой осциллограф Tektronix TDS 5104. Лазерное излучение «открывалось» прерывателем, который имеет время поворота 1.6 мс.

На Рис. 1 изображена диаграмма энергетических уровней ионов эрбия в KGW с возможными переходами, приводящими к развитию ап-конверсии в системе. Излучательные времена жизни уровней Er^{3+} , которые могут участвовать в процессе заселения уровней ${}^4\text{H}_{11/2}$ и ${}^4\text{S}_{3/2}$ при возбуждении ап-конверсии используемым излучением с обеими длинами волн, составляют порядка сотен микросекунд. Исключением является уровень ${}^4\text{I}_{13/2}$, время жизни которого около 6 мс [3].

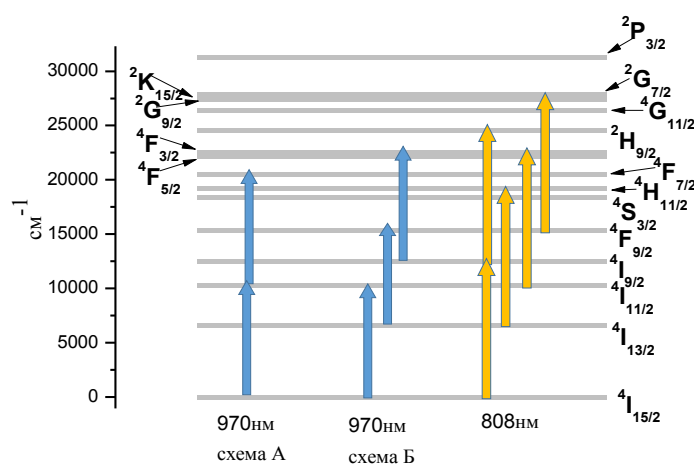


Рис. 1. Диаграмма уровней ионов Er^{3+} в кристалле KGW с указанием возможных схем возбуждения ап-конверсии.

При возбуждении системы лазерным излучением с длиной волны 808 нм время выхода на стационарное значение ап-конверсионной люминесценции около 13,6 мс, в то время как в случае 970 нм время перехода сравнимо со временем открытия прерывателя, как видно из Рис. 2.

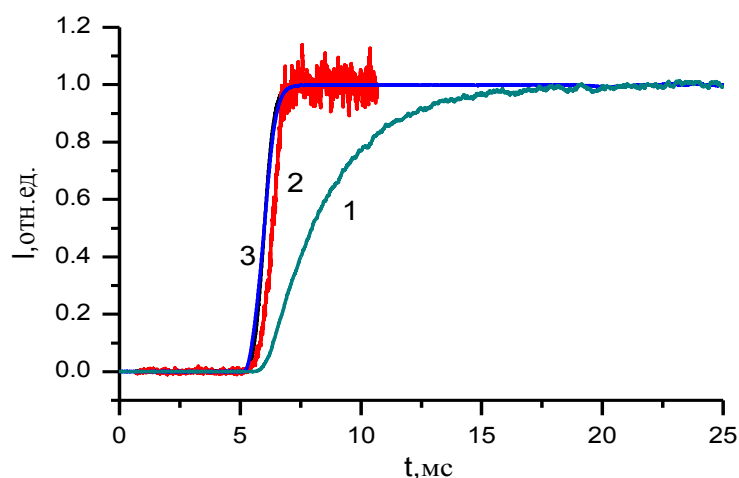


Рис. 2. Фронт нарастания сигнала ап-конверсионной люминесценции. λ возбуждения: 808 нм (1) и 970 нм (2), 3 – опорный сигнал входного лазерного излучения.

2. Теоретическая модель

Для анализа экспериментальных результатов на основе балансных уравнений из [4] нами предложена теоретическая модель, рассматривающая 16 энергетических уровней Er^{3+} (Рис. 1). Модель учитывает поглощение из возбужденного состояния как механизм развития ап-конверсии. Изменение населенности уровня с номером i описывается формулой (1).

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{j=1, (j \neq i)}^{16} (R_{ji} \cdot I + A_{ji} + W_{ji}) \cdot n_j - \sum_{j=1, (j \neq i)}^{16} (R_{ij} \cdot I + A_{ij} + W_{ij}) \cdot n_i, \quad (1)$$

где $n_i = \frac{N_i}{N}$, N_i – населенность уровня i , N – число ионов в единице объема, t – время, A_{ji} , W_{ji} – вероятность спонтанного излучательного и безызлучательного перехода с уровня j на уровень i соответственно, $R_{ji} \cdot I$ – вероятность вынужденного перехода (с поглощением или испусканием) с уровня j на уровень i , R_{ji} – коэффициент, характеризующий сечение перехода, I – интенсивность лазерного излучения.

Начальными условиями для численного решения системы дифференциальных уравнений вида (1), записанных для каждого уровня Er^{3+} являются условия: $n_1 = 1$, $n_i = 0$, для $i = 2..16$. Излучательные времена жизни уровней брались из работы [5], вероятности безызлучательной релаксации и коэффициенты ветвления из работы [3].

Свободными параметрами в модели являются коэффициенты R_{ij} , описывающие поглощение из основного и возбужденных состояний. Варьируя эти коэффициенты, значения подбираются таким образом, чтобы расчетные кривые наилучшим образом аппроксимировали экспериментальные данные. На основании подобранных значений коэффициентов R_{ij} делается вывод об участии перехода с уровня i на уровень j в развитии процесса ап-конверсии.

При возбуждении излучением с $\lambda = 808$ нм в модели учитывались коэффициенты R_{14} , R_{27} , $R_{4,11}$, $R_{3,10}$, $R_{5,14}$, $R_{6,16}$. После поглощения первого фотона из основного состояния система переходит в возбужденное состояние $^4\text{I}_{9/2}$. Второго лазерного фотона достаточно, чтобы возбудить систему на уровни $^4\text{S}_{3/2}$ и $^4\text{H}_{11/2}$, с которых наблюдается ап-конверсионная люминесценция. Результаты численного расчета показывают, что длительный выход на стационарное значение люминесценции, объясняется участием второго уровня $^4\text{I}_{13/2}$, который имеет большое время жизни, в развитии ап-конверсии. То есть переход $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{H}_{11/2}$ конкурирует с другими переходами при поглощении второго фотона.

При возбуждении излучением с $\lambda = 970$ нм в модели учитывались переходы R_{13} , R_{25} , $R_{3,8}$, $R_{4,10}$, $R_{8,16}$. После поглощения первого фотона ион переходит на третий уровень $^4\text{I}_{11/2}$. Если вероятность поглощения с третьего уровня большая, то далее ион поглощает второй лазерный фотон, и двух фотонов оказывается достаточно для заселения уровней $^4\text{S}_{3/2}$ и $^4\text{H}_{11/2}$ (Рис. 1, схема А). Если же коэффициент $R_{3,8}$ мал, то ион безызлучательно переходит на второй уровень $^4\text{I}_{13/2}$. Однако, в таком случае, второго фотона уже недостаточно, чтобы ион заселил уровни $^4\text{S}_{3/2}$ и $^4\text{H}_{11/2}$. Необходимо поглощение третьего фотона с уровня $^4\text{I}_{9/2}$. Это трехфотонная схема возбуждения (Рис. 1, схема Б). Рассматриваемая модель объясняет быстрое нарастание сигнала люминесценции до стационарного состояния при возбуждении 970 нм только для схемы А. В случае схемы Б, в заселении уровней $^4\text{S}_{3/2}$ и $^4\text{H}_{11/2}$ участвует долгоживущий уровень $^4\text{I}_{13/2}$, и расчетное время перехода становится большим, как и в случае возбуждения 808 нм.

Заключение

Экспериментальные данные показывают, что время развития ап-конверсионной люминесценции ионов Er^{3+} зависит от длины волны возбуждающего излучения, и время нарастания сигнала люминесценции отражает схему возбуждения ап-конверсии. В предложенной теоретической модели показано, что время выхода на стационарное значение населенностей уровней зависит от времени жизни всех промежуточных уровней, участвующих в заселении.

При возбуждении излучением с $\lambda = 808$ нм достаточно поглощения двух фотонов лазерного излучения, чтобы заселить уровни $^4\text{S}_{3/2}$ и $^4\text{H}_{11/2}$, с которых наблюдается зеленая ап-конверсионная люминесценция. Длительный выход интенсивности ап-конверсионной люминесценции на стационарное значение, свидетельствует о том, что в развитии ап-конверсии участвует долгоживущий уровень $^4\text{I}_{13/2}$. Быстрая динамика развития ап-конверсионной люминесценции при возбуждении излучением с $\lambda = 970$ нм согласуется со схемой, включающей переход $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$. При такой схеме в заселении уровней $^4\text{S}_{3/2}$ и $^4\text{H}_{11/2}$ достаточно 2-х фотонов возбуждающего излучения. Хотя экспериментальные зависимости интенсивности ап-конверсионной люминесценции от интенсивности возбуждающего лазерного излучения, представленные в работах [2, 6], указывают на участие трех фотонов лазерного излучения в развитии ап-конверсии. Введение перехода $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{P}_{3/2}$ в теоретическую модель не позволило нам достичь совпадения экспериментальных и расчетных данных.

Литература

1. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d ions in solids / F. Auzel // Chem. Rev. – 2004. – Vol. 104, No 1. – P. 139–173.
2. Green up-conversion of Er^{3+} in $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ crystals. Effect of sample orientation and erbium concentration / M. Rico, M. C. Pujol, F. Diaz, C. Zaldo // Appl. Phys. B. – 2001. – Vol. 72, №. 2. – P. 157–162.
3. Crystalline structure and optical spectroscopy of Er^{3+} -doped $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ single crystals / M. C. Pujol, M. Rico, C. Zaldo, R. Sole, V. Nikolov, X. Solans, M. Aguilo, F. Diaz // Appl. Phys. B. – 1999. – Vol. 68, №. 2. – P. 187–197.
4. Cascade-avalanche up-conversion in Tm^{3+} : YLF crystals / E.Yu. Perlin, A.M. Tkachuk, M.–F. Joubert, R. Moncorge // Optics and spectroscopy. – 2001. – Vol. 90, № 5. – P. 691–700.
5. Upconversion of IR Radiation in a $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ Crystal on Erbium and Thulium Ions in Trace Concentrations: Change of Excitation Schemes and Energy Transfer Through the Crystal Lattice/ I.A. Khodasevich, A.A. Kornienko, P.P. Pershukevich, V.A. Aseev, M.A. Khodasevich, A.S. Grabtchikov // J. Appl. Spectroscopy. – 2018. – Vol. 84, №. 6. – P. 986–994.
6. Up-conversion in a KGW Crystal by Residual Erbium Ions / I.A. Khodasevich, A.A. Kornienko, E.B. Dunina, A.S. Grabtchikov // J. Appl. Spectroscopy. – 2015. – Vol. 81, №. 6. – P. 1056–1059.

Analysis of up-conversion schemes for Erbium ions in Potassium Gadolinium Tungstate crystal at excitation by radiation of diode lasers

D. Matsiusheuski ^a, I. Khodasevich ^b, A. Grabtchikov^b

^a*Belorussian State University, 220030 Minsk, Belarus*

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

E-mail: matsiusheuskidd@gmail.com

Report presents the data analysis of up-conversion schemes on Erbium ions in Potassium Gadolinium Tungstate (KGW). Experimental results of temporal dynamic measurements for transition of up-conversion luminescence intensity to the steady state and the numerical data of the theoretical model are provided. Experimental results allow the comparison of the transition times for the excitation wavelengths of 808 and 970 nm. The model is based on the balance equations, which are taking into account the absorption from the excited state as up-conversion mechanism. Conclusion on more complex behavior of the up-conversion emission observed experimentally, as compared to the behavior given by resonant model is given.

Keywords: up-conversion, Erbium ions, diode lasers, KGW.

Измерение поляризационной модовой дисперсии в оптическом волокне методами матриц Джонса и Мюллера

А. В. Механиков

*Институт физики НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь
E-mail: mekhanikowalexander@gmail.com*

Проведены измерения поляризационной модовой дисперсии (ПМД) в оптическом волокне методами матриц Джонса и Мюллера с использованием системы измерения ПМД PSGA-101A. В составе измерительной системы имеется встроенный перестраиваемый лазер с рабочим диапазоном длин волн от 1528 нм до 1563 нм и постоянным шагом перестройки в 50 ГГц. В качестве источника ПМД использовались и компаратор-имитатор ПМД со слабой и сильной связью мод. Найдено что, метод матриц Мюллера оказался более точным и менее подверженным к изменениям температуры для измерения ПМД.

Ключевые слова: оптическое волокно, поляризационная модовая дисперсия, матрица Мюллера, матрица Джонса

Введение

Дисперсионные характеристики оптического волокна (ОВ), в частности поляризационная модовая дисперсия (ПМД), являются основными факторами, влияющими на скорость передачи информации в высокоскоростных волоконно-оптических системах передачи (ВОСП). Под ПМД понимается уширение светового импульса в ОВ, вызванное дифференциальной групповой задержкой двух ортогональных линейно-поляризованных мод, распространяющихся по волоконному кабелю, и возникающих вследствие нарушения concentricности сердцевины ОВ внутренних и внешних механических напряжений, неоднородности материала и т.д. Уширение оптического импульса, передаваемого по ОВ, в свою очередь, приводит к увеличению числа битовых ошибок и снижению скорости передачи информации. Характеристикой ПМД является дифференциальная групповая задержка (DGD) – разница во времени прихода двух ортогональных линейно-поляризованных мод на данной длине волны и в данный момент времени. Кроме DGD, ПМД характеризуется коэффициентом поляризационной модовой дисперсии D_{PMD} – значением DGD, нормированным к длине ОВ (1 км).

Основным источником ПМД в линии связи служит ОВ. Кроме того, свой вклад в ПМД линии вносят и другие компоненты ВОСП – волоконно-оптические разъёмные соединения, ответвители, переключатели, аттенюаторы, изоляторы, мультиплексоры, усилители и т.д. Эффект ПМД необходимо учитывать по мере достижения высоких скоростей в оптическом канале связи. Также, в силу накопительного характера ПМД, ее негативное влияние усиливается с увеличением протяженности ВОСП. Кроме этого, влияние ПМД на качество линий связи усиливается с ростом количества каналов. Цель исследования заключалась в выборе оптимального метода измерения ПМД в оптическом волокне с учетом температурных колебаний а также изменения шага длины волны излучения.

1 Описание измерительной системы и её компонент

PSGA-101A поддерживает четыре метода измерения ПМД: сканирование по длине волны, собственный анализ Jones Matrix (JME), обобщенный метод Мюллера (MMM) и анализ сферы Пуанкаре (PS). Пятым вариантом меню является быстрый матричный метод Джонса, который обеспечивает быстрое измерение, но с невысокой точностью. Диапазон длин волн 1440 – 1620 нм. Измерения DGD можно проводить в

диапазонах от 1 фс до 400 пс (до 10 пс – для встроенного лазера) с точностью $\pm(1\text{фс} + \text{DGD} \cdot 0.5\%)$

В составе измерительной системы имеется встроенный перестраиваемый лазер с рабочим диапазоном длин волн от 1528 нм до 1563, шаг перестройки которого постоянен и привязан к частоте в 50 ГГц.

В качестве источника ПМД использовались эталонная мера ПМД 0,3141 пс и компаратор-имитатор ПМД со слабой и сильной связью мод. Компаратор-имитатор представляет собой набор мер ПМД на основе образцов оптического волокна с характеристиками, соответствующими эталонным мерам ПМД согласно международной поверочной схеме ГОСТ 8.607-2012. Все образцы ОВ зафиксированы в металлической плате в целях обеспечения механической и температурной стабильности. Процедуры установки и измерения одинаковы для трех основных методов. Используемая схема для измерения ПМД с использованием внутреннего перестраиваемого лазер или внешнего настраиваемого источника света представлена на рис. 1.

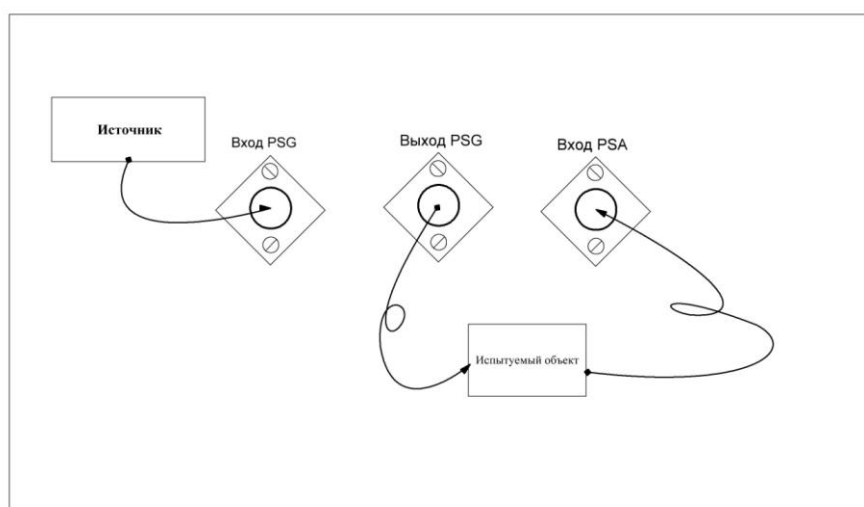


Рис. 1. – Схема подсоединения волокна и образца при измерения ПМД.

Независимо от типа лазера желательно провести предварительные расчёты оптимальной длины шага перестройки с учётом известного неравенства (1):

$$\Delta\tau \cdot \Delta\lambda \leq 4 \text{ пс} \cdot \text{нм} \quad (1)$$

где: $\Delta\lambda$ – оптимальный интервал длин волн;

$\Delta\tau$ – предполагаемое значение измеряемого DGD.

Все волокна, используемые в измерении, должны быть прочно закреплены на месте. Любое движение повлияет на состояния поляризации и уменьшит точность измерения.

2 Методики измерения с использованием матриц Джонса и Мюллера

В основе внутренних расчётов прибора лежат матричные методы, позволяющие получить представление о величине ПМД, как о совокупности всех факторов на неё влияющих.

В методе матриц Джонса для каждой пары значений частоты, обозначенных как ω_0 и $\omega_0 + \Delta\omega$ три выходных вектора Стокса для трех линейных состояний поляризации (SOPs) при номинальных значениях 0° , 45° и 90° преобразуют в векторы Джонса и матрицу T рассчитывают для каждого значения частоты, используя отношения элементов векторов Джонса. Следующие отношения используют для преобразования

нормированного выходного вектора Стокса, обычно обозначаемого как \hat{s} в вектор Джонса, обычно обозначаемый как \hat{j}

$$\hat{s} = \begin{bmatrix} \cos 2\theta \\ \sin 2\theta \cos \mu \\ \sin 2\theta \sin \mu \end{bmatrix} \Leftrightarrow \hat{j} = \begin{bmatrix} \cos \theta \exp(-i\mu/2) \\ \sin \theta \exp(i\mu/2) \end{bmatrix} \quad (2)$$

где μ – угол эллиптичности, θ – азимут поляризации.

Обозначим элементы векторов Джонса x и y для трех (SOPs) как $h_x, h_y, q_x, q_y, v_x, v_y$.

Тогда:

$$k_1 = h_x / h_y, k_2 = v_x / v_y, k_3 = q_x / q_y, k_4 = \frac{k_1 k_4 - k_2}{k_1 - k_3} \quad (3)$$

Для каждого значения частоты матрицу перехода Джонса рассчитывают следующим образом:

$$T = \begin{bmatrix} k_1 k_4 & k_2 \\ k_4 & 1 \end{bmatrix} \quad (4)$$

Используя матрицы T для пары частот, частотную матрицу перехода J определяют как:

$$J = T(\omega_0 + \Delta\omega) T^{-1}(\omega_0) \quad (5)$$

Рассчитывают собственные значения матрицы J и обозначают их как ρ_1 и ρ_2 . Значение $\Delta\tau$ (DGD) оценивают следующим образом:

$$\Delta\tau = \left| \frac{\text{Arg} \left(\frac{\rho_1}{\rho_2} \right)}{\Delta\omega} \right| \quad (6)$$

Метод с использованием матрицы Мюллера в данной измерительной системе уже учитывает $0^\circ, 45^\circ, -45^\circ, 90^\circ$, левую и правую круговые состояний поляризации. Используется соответствующая матрица Мюллера M для связи параметров Стокса S между входом и выходом в упрощённом виде:

$$S_{\text{вых}} = M S_{\text{вх}} \quad (7)$$

Метод учитывает деполяризацию и рассеяние распространяемого пучка, пригоден для частично поляризованного света и оперирует интенсивностями излучения. Однако матрицы Мюллера громоздки и их нельзя получить теоретически.

В свою очередь метод с использованием матрицы Джонса, хоть и не учитывает деполяризацию и рассеяние, но является более компактным с точки зрения вычислений.

3 Получение и обработка результатов измерений

Для исследования влияния температуры на погрешности измерения ПМД оптического волокна методами матриц Джонса и Мюллера использовались значения ПМД имитатора – компаратора. Значение температуры варьировалось в пределах от 16 до 26 °. Ниже приведены формулы, по которым рассчитывалась суммарная стандартная неопределенность измерения ПМД.

Погрешность, обусловленная вычислением среднего арифметического значения ПМД, оценивалась по формуле (8):

$$u(\Delta\bar{\tau}) = s(\Delta\bar{\tau}) = \sqrt{\frac{\sum_{m=1}^p (\Delta\tau_m - \Delta\bar{\tau})^2}{p(p-1)}}, \quad (8)$$

где $\Delta\bar{\tau}$ – среднее значение ПМД, $u(\Delta\bar{\tau})$ – стандартная неопределенность оценивается СКО.

Стандартная неопределенность вычисления, вызванная основной погрешностью установки равна:

$$u(\Delta) = \frac{\Delta\bar{\tau} - \Delta\tau_{\text{мера}}}{\sqrt{3}} \quad (9)$$

где $\Delta\tau_{\text{мера}}$ – значение ПМД эталонной меры, равное 4,884 пс в нашем случае.

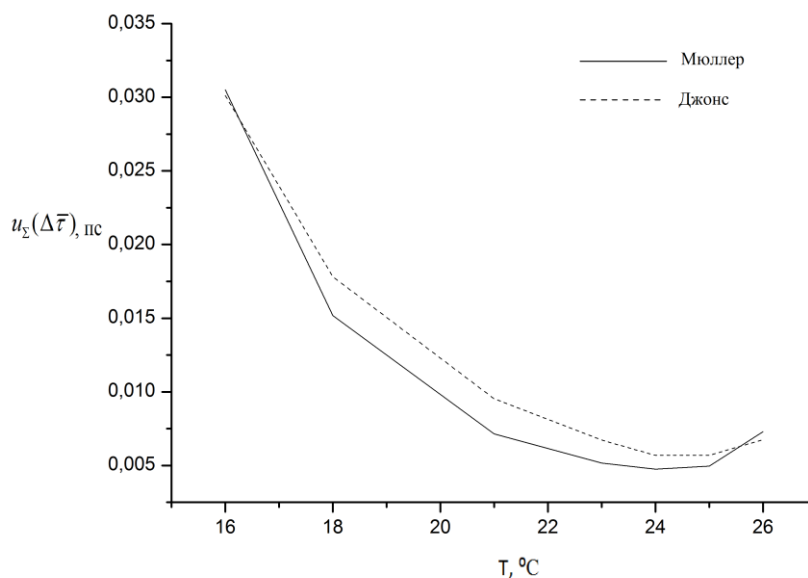


Рис. 2 – Зависимости суммарной стандартной неопределенности измерения ПМД $u_{\Sigma}(\Delta\bar{\tau})$ от температуры для метода матриц Джонса и Мюллера представлены

Суммарная стандартная неопределенность измерения ПМД:

$$u_{\Sigma}(\Delta\bar{\tau}) = \sqrt{u^2(\Delta) + \frac{\Theta^2}{3} + u^2(\bar{k})} \quad (10)$$

где Θ – стандартная неопределенность измерения значения ПМД выбранной эталонной меры.

Расширенную неопределенность вычисления определяют по формуле (11):

$$U = tu_{\Sigma}(\Delta\bar{\tau}) \quad (11)$$

где t – коэффициент охвата, равный 2 при доверительной вероятности $P=0.95$.

Полученные зависимости суммарной стандартной неопределенности измерения ПМД от температуры для метода матриц Джонса и Мюллера представлены на рис. 2.

Метод матриц Мюллера оказался более точным и менее подверженным к изменениям температуры для измерения ПМД (см. рис. 2). Однако при поддержании постоянства условий и правильно подобранных шаге перестройки излучателя и диапазоне длин волн метод матрицы Джонса можно использовать, особенно с учётом более высокой скорости обработки результата.

Литература

1. ГОСТ 8.607-2012 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений поляризационной модовой дисперсии в оптическом волокне.
2. ТКП 212-2010 (02140) Правила проведения измерений магистральных, внутризоновых и местных волоконно-оптических линий передач.
3. IEC 60793-1-48:2007 Optical fibres – Part 1-48: Measurement methods and test procedures – Polarization mode dispersion.

Влияния водородной связи на структуру и ИК спектр трифенилфосфита

Бабков Л.М.^а, Давыдова Н.А.^б, Перетокина (Ивлиева) И.В.^а, Титоренко Д.С.^а

^а*Саратовский государственный университет, Саратов, Россия*

^б*Институт физики национальной академии наук Украины, Киев, Украина
Irine09@yandex.ru*

В различных фазовых состояниях измерены ИК спектры трифенилфосфита. Методом функционала плотности B3LYP/6-31G(d) проведено моделирование структуры и ИК спектра димера его молекул, образованного водородной связью. Установлено строение димера, дана оценка энергии водородной связи, рассчитаны частоты и формы его нормальных колебаний и их интенсивности в ИК спектре. Уточнена интерпретация измеренных ИК спектров образцов трифенилфосфита.

Ключевые слова: трифенилфосфит, структура, конформер, водородная связь, димер, ИК спектр, частота, интенсивность.

Введение

В результате теоретического исследования структуры трифенилфосфита (ТФФ) [1] установлено, что молекула ТФФ может образовывать три устойчивых конформера и объединяться в димеры и тримеры с помощью слабых водородных связей С-Н...О. Эти результаты стали стимулом для проведения исследований комплексного характера, целью которых явилась проверка выводов работы [1] и, в случае, если они верны, выяснение влияния особенностей структуры на колебательные спектры ТФФ. В работе [2] исследованы ИК спектры ТФФ, измеренные при разных температурах, в различных фазовых состояниях (кристаллических полиморфных, "глассиал", стеклофазе, жидкости) в области 400 - 3000 см⁻¹. На основе результатов молекулярного моделирования, проведённого методом теории функционала плотности (ТФП) [3, 4], реализованным в программном комплексе GAUSSIAN 03 [5], рассчитаны структуры трёх наиболее вероятных конформеров молекулы ТФФ, их механические и электрооптические параметры и ИК спектры. Установлены спектрально-структурные признаки конформеров, дана интерпретация измеренных спектров, которая носила предварительный характер.

В представленной работе анализируются результаты дальнейших комплексных исследований с целью выяснения влияния водородной связи на структуру и ИК спектр ТФФ.

1. Эксперимент и моделирование

Остановимся на кратком описании экспериментальной части проведённых исследований (более подробно она изложена в работе [2]). При температуре 12 К измерены ИК спектры образцов, находящихся в стеклофазе, состоянии "глассиал" и двух кристаллических модификациях: моноклинной (метастабильной) и гексагональной (стабильной). При температуре 320 К измерен ИК спектр жидкости.

Методом ТФП, B3LYP/6-31G(d) [3, 4], реализованным в программном пакете GAUSSIAN 03 [5], проведено моделирование структуры Н-комплекса ТФФ, представленного димером, образованным за счёт обобществления атома водорода Н₁₅ фенильного кольца между атомами кислорода О₄₁ группы РО₃ и углерода С₁₂ (рис. 1). Вычислены минимальная энергия, геометрические параметры, дипольные моменты, силовые постоянные. Рассчитан ИК спектр димера.

2. Обсуждение результатов

Энергия водородной связи в Н-комплексе ТФФ (рис. 1) составляет 1,3 ккал/моль, что позволяет классифицировать её как слабую. Комплексообразование оказывает небольшое влияние на геометрию молекул ТФФ, образующих димер. Длина водородного мостика $C_{12}-H_{15}\dots O_{41}$ составила 2,963 Å, связи $C-H$ – 1,093 Å, что на 0,008 Å больше, чем в мономере. Длины связей $P_{38}-O_{41}$ и $C_{47}-O_{41}$ при комплексообразовании уменьшились с 1,673 до 1,657 Å и с 1,391 до 1,385 Å соответственно.

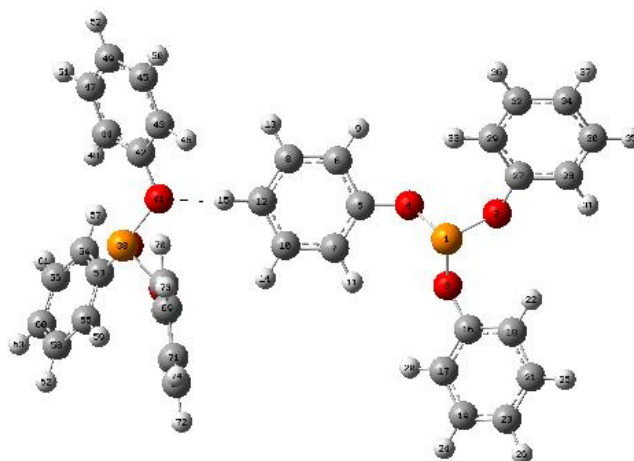


Рис.1. Строение димера ТФФ

Таблица 1. Рассчитанные частоты, $\nu(\text{см}^{-1})$, и интенсивности ИКС, I (км/моль), ТФФ

№	Молекула.		Димер		Формы колебаний.
	ν	I	ν	I	
73	718	80,4	730	106,8	$Q_1(PO), \chi_1(CCSH), \gamma_1(CCC), \chi_{21}(PO\dots HC)$
193	3036	16,0	3031	69,9	$q_1(CH), q_{21}(O\dots H)$
198	3049	30,1	3022	158,0	$q_1(CH), q_{21}(O\dots H)$

Комплексообразование оказывает влияние на ИКС в областях 700-750, 860-880, 1180-1220 см^{-1} , в которых проявляются колебания группы атомов PO_3 . Это влияние не столь значительное, но заметное. Например, частота 718 см^{-1} нормального колебания конформера I при димеризации возрастает на 12 см^{-1} , а интенсивность возрастает на 33% (табл.1, рис. 2). Частоты других колебаний в этой области практически не изменяются, а интенсивности убывают не более чем на 20% для одних или возрастают в разы для других, изменяя форму полосы, которая приближается к измеренной в ИКС жидкости, стекла или "глассиал".

Образование водородной связи оказывает влияние и на полосы, обусловленные валентными колебаниями $C-H$, проявляющимися в области 3020-3080 см^{-1} (табл.1, рис. 3). Её учет приводит к уменьшению частоты валентного колебания q ($C-H$) мономера при формировании водородного мостика $C-H\dots O$ чуть более чем на 20 см^{-1} . Этот небольшой сдвиг согласуется с выводом о наличии слабой водородной связи в образце, сделанный на основе результатов квантово-механического расчёта. Форма кривой в этой области спектра заметно трансформируется при комплексообразовании и лучше согласуется с экспериментальными кривыми, подтверждая тем самым выдвинутое предположение о наличии в образцах ТФФ комплексов со слабой водородной связью.

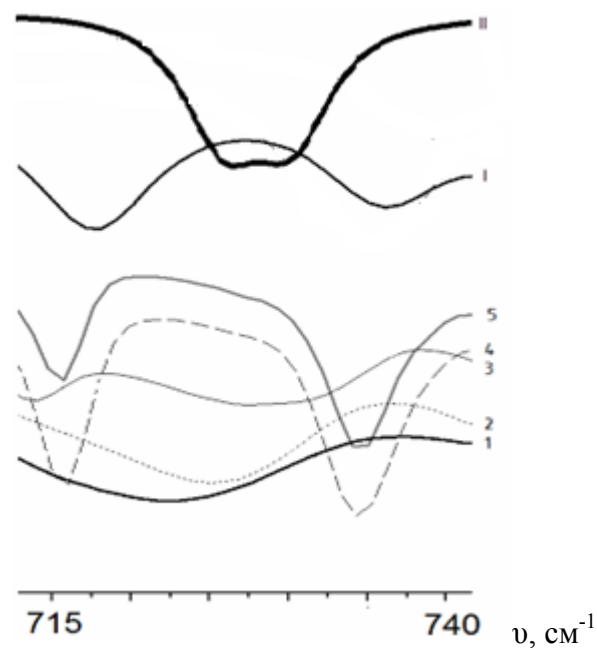


Рис.2. ИК спектры ТФФ: измеренные (1 – жидкость, 2 – стекло, 3 – «глассиал», 4 – стабильная и 5 – метастабильная фазы) и рассчитанные (конформера I, Н-комплекса II)

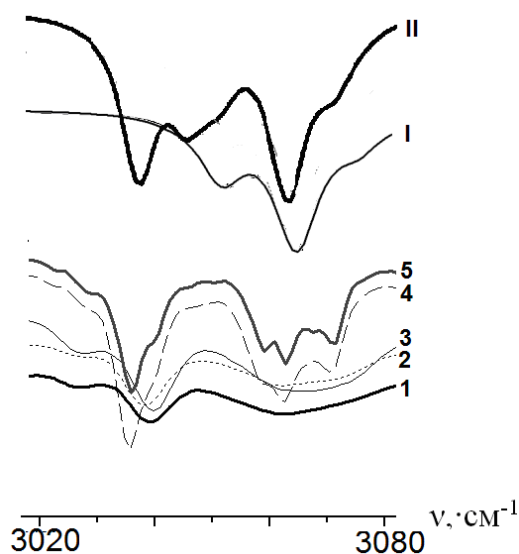


Рис.3. ИК спектры ТФФ: измеренные (1 – жидкость, 2 – стекло, 3 – «глассиал», 4 – стабильная и 5 – метастабильная фазы) и рассчитанные (конформера I, Н-комплекса II)

3. Выводы

Анализ результатов молекулярного моделирования и измеренных ИК спектров ТФФ указывает на наличие в образцах ТФФ, находящихся в различных фазовых состояниях, комплексов со слабой водородной связью с энергией порядка 1 ккал/моль. Её наличие в образцах в большей или меньшей степени сказывается на спектрально-структурных признаках ТФФ: полосы в областях 700-750, 860-880, 1180-1220 см^{-1} , со-

ответствующие колебаниям группы атомов $P(OC)_3$, претерпевают изменения незначительные, но заметные по частотам и интенсивностям. Влияние Н-связи в этих областях заметнее в стеклофазе, "глассиал" и жидкости. Структура полосы в области $3000-3100\text{ см}^{-1}$ в значительной степени определена наличием в образцах Н-комплексов со слабой водородной связью.

Таким образом, исследуемые образцы ТФФ являются смесью конформеров, которые образуют между собой комплексы со слабой водородной связью. Процентное содержание таких молекулярных систем в образцах ТФФ может изменяться в зависимости от фазового состояния и температуры.

Литература

1. Hernandez O.J., Boucekkine 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.
2. Бабков Л.М., Давыдова Н.А., Ивлиева И.В. / ИК спектры трифенилфосфита и их интерпретация на основе молекулярного моделирования // Изв. Саратовского университета. Новая серия. Серия Физика. – 2017. – Т. 17, вып. 1. – С. 11-19.
3. Попл Дж.А. / Квантово-химические модели // Успехи физ. наук. – 2002. – Т. 172, № 3. – С. 349–356.
4. Кон В. / Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // Успехи физ. наук. – 2002. – Т. 172, № 3. – С. 336–348.
5. Frisch M.J. et al. Gaussian03, Revision B.03. – Pittsburgh: Gaussian Inc., 2003. – 302 p.

Оценка структурного совершенства пленок Cu(In,Ga)Se_2 для солнечных элементов по параметрам стимулированного излучения

И. Е. Свитенков

*Институт физики НАН Беларуси, 220022 Минск, пр. Независимости 68, Беларусь,
e-mail: i.svitsiankou@ifanbel.bas-net.by*

Изучены особенности стимулированного излучения в пленках Cu(In,Ga)Se_2 при легировании натрием и при воздействии ионизирующего излучения. Показано, что наличие и параметры стимулированного излучения зависят от кристаллического качества пленок Cu(In,Ga)Se_2 .

Ключевые слова: CIGSe, тонкие пленки, стимулированное излучение, солнечный элемент, фотолюминесценция

Введение

На современном этапе развития полупроводниковой фотовольтаики твердые растворы Cu(In,Ga)Se_2 (CIGSe) являются одними из наиболее востребованных материалов для создания солнечных элементов. Коэффициент полезного действия (к.п.д.) солнечных элементов, созданных на основе тонких пленок CIGSe, достиг значения $\sim 22.6\%$ [1, 2]. Более простая тонкопленочная технология для солнечных элементов на основе CIGSe, формируемых на дешевых подложках из стекла или полиимида, дает потенциальные преимущества по сравнению с технологией на моно- и поликристаллическом кремнии [2]. Дальнейшее повышение к.п.д. фотопреобразователей солнечной энергии можно обеспечить совершенствованием технологии получения более качественных пленок твердых растворов CIGSe и разработкой новых методологических подходов к изучению физических свойств этих базовых поглощающих слоев. Известно, что фотолюминесценция (ФЛ) используется как бесконтактный и неразрушающий метод характеристики дефектов кристаллической структуры полупроводников. Как правило, регистрация спектров ФЛ твердых растворов CIGSe производится при низких уровнях оптического возбуждения (до $\sim 10 \text{ Вт/см}^2$) [3], когда в пленках CIGSe преобладает излучение, обусловленное дефектами и примесями. Недавно было продемонстрировано, что исследование фотолюминесценции при высоких уровнях возбуждения (до $\sim 100 \text{ кВт/см}^2$) предоставляет дополнительные возможности для контроля структурного совершенства тонких пленок CIGSe [4, 5] и может быть применено для оптимизации технологии формирования солнечных элементов на основе тонких пленок CIGSe.

В настоящей работе приведены результаты по исследованию взаимосвязи структурных характеристик и стимулированного излучения для необлученных и облученных низкоэнергетическими протонами пленок CIGSe на стекле, а также для легированных натрием пленок CIGSe на молибдене (известно, что введение щелочных металлов на различных этапах роста пленок CIGSe положительно влияет на их качество [6]). Эти исследования продемонстрировали возможность использования параметров стимулированного излучения для оценки структурного совершенства тонких пленок CIGSe, применяемых для создания солнечных элементов.

1. Эксперимент

Для возбуждения ФЛ в тонких пленках CIGSe использовалось импульсное излучение азотного лазера ЛГИ-505 (НИИ «Плазма», Рязань, Россия): $\lambda \sim 337.1 \text{ нм}$, $E_{\text{имп}} \sim 30 \text{ мкДж}$, $\tau_{\text{имп}} \sim 8 \text{ нс}$, частота следования импульсов $f=525 \text{ Гц}$. Размер возбуждающего светового пятна на поверхности образцов составлял $\sim 1 \text{ мм}^2$. Ослабление лазерного излучения осуществлялось с использованием кругового градиентного ослабителя. Для

измерения спектров ФЛ при низких температурах ~ 20 К образцы крепились к медному хладопроводу оптического гелиевого рефрижератора замкнутого цикла CCS-150 (Janis Research Company, USA). Регистрация спектров ФЛ в области $0.9 - 1.7$ мкм осуществлялась монохроматором M266 с дифракционной решеткой 600 штр/мм (обратная линейная дисперсия $26 \text{ \AA}/\text{мм}$) с установленным на его выходе InGaAs детектором инфракрасного излучения G9212-5128 (Hamamatsu, Japan).

2. Воздействие ионизирующего излучения

Исследовались пленки CIGSe, осажденные на натрийсодержащие стеклянные подложки методом одновременного соиспарения элементов Cu, In, Ga и Se в многостадийном процессе по известной технологии [7]. Пленки CIGSe толщиной 1.4 мкм облучались протонами с энергиями 2.5 , 5 и 10 кэВ дозой $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Стимулированное излучение обнаружено в необлученной и облученной протонами с энергией 2.5 кэВ пленках, что проявилось в резком сдвиге полосы излучения в коротковолновую область с последующей стабилизацией её положения, сужении спектра излучения при повышении интенсивности возбуждающего излучения и сверхлинейной зависимости пиковой интенсивности излучения от интенсивности возбуждающего излучения (рис. 1). Максимальная интенсивность СИ для облученной пленки в 3.8 раза меньше, чем для необлученной, минимальная полуширина спектра составляет 6.18 нм для необлученной пленки и 9.26 нм для облученной пленки. Наиболее коротковолновое положение максимума излучения для обеих пленок, соответствующее межзонному излучению при рекомбинации свободных носителей заряда, ответственных за создание фототока в солнечном элементе, составило 1050 нм. Для пленок, облученных протонами с энергией 5 кэВ и 10 кэВ, СИ не наблюдалось вследствие их высокой дефектности.

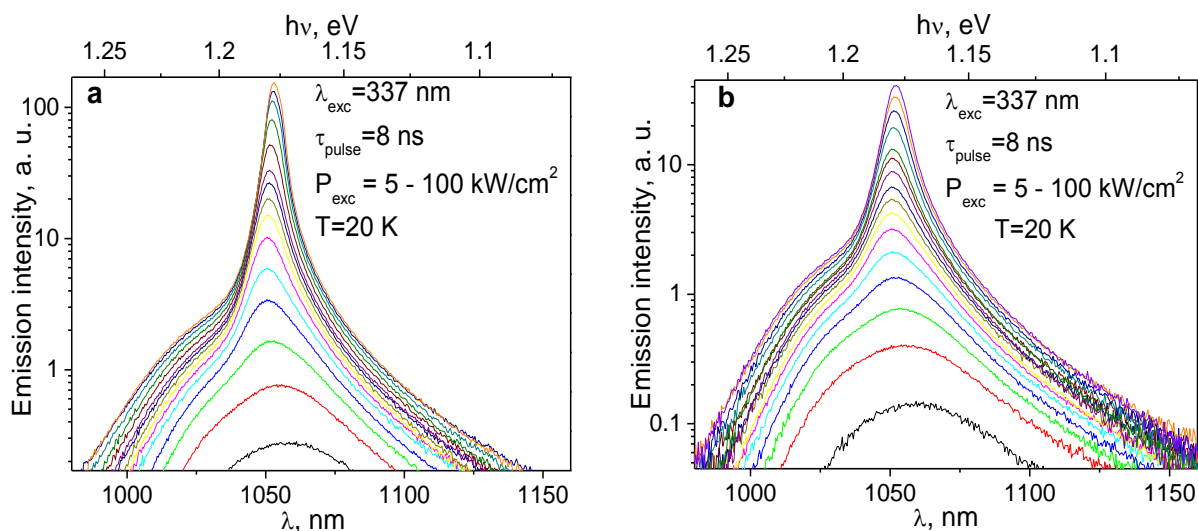


Рис. 1. Спектры излучения необлученной (а) и облученной протонами с энергией 2.5 кэВ (б) пленок CIGSe при возбуждении излучением азотного лазера

3. Влияние Na

Предметом исследования служили пленки CIGSe толщиной около 1.5 мкм, нанесенные на слой молибдена толщиной ~ 400 нм методом магнетронного напыления из одной и той же мишени в одинаковых условиях на установке Aspirа компании IZOVAC (Минск, Беларусь). Перед нанесением одной из двух сравниваемых пленок CIGS на молибден осаждался слой NaF толщиной ~ 5 нм.

В пленке CIGSe, нанесенной на слой NaF, при повышении уровня возбуждения наблюдается стимулированное излучение. При этом обнаруживаются сверхлинейная зависимость интегральной и пиковой интенсивности излучения от интенсивности возбуждающего излучения, коротковолновый сдвиг положения максимума излучения от 1097 нм до 1065 нм, уменьшение полуширины спектра от 60 нм до 5.2 нм (рис. 2а). В пленке, осажденной без слоя NaF, стимулированное излучение не наблюдается, зависимость интегральной и пиковой интенсивности излучения от интенсивности возбуждения линейна, наблюдается меньший коротковолновый сдвиг пика излучения от 1094 до 1075 нм и практически отсутствует сужение спектра ФЛ (рис. 2б).

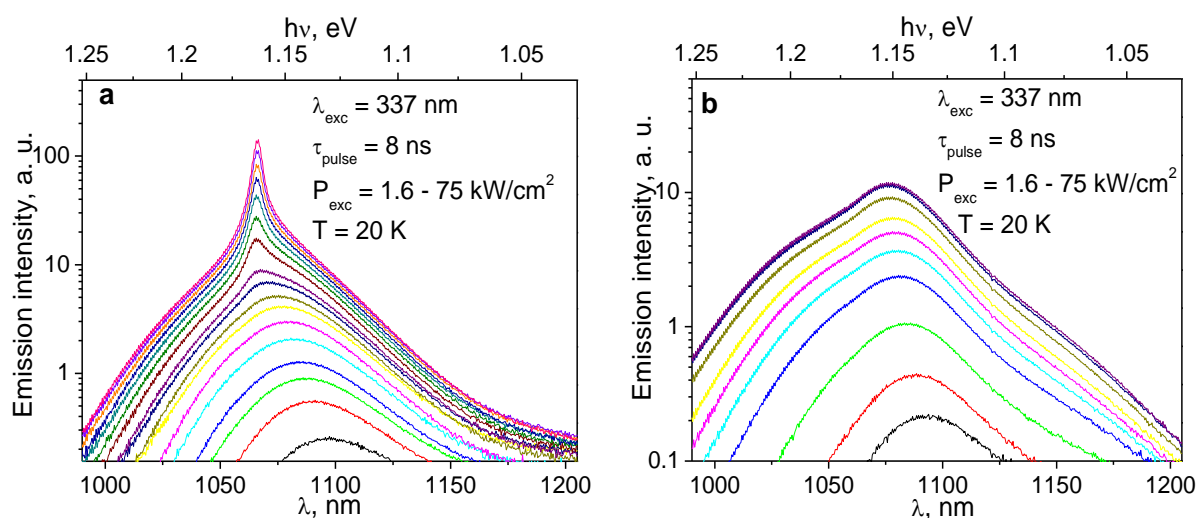


Рис. 2. Спектры излучения легированной натрием (а) и нелегированной (б) пленок CIGSe при возбуждении излучением азотного лазера

Закключение

Исследованы спектры низкотемпературной ФЛ тонких пленок CIGSe различного структурного качества, обусловленного облучением протонами или внедрением натрия, при высоких уровнях оптического возбуждения лазерными импульсами наносекундной длительности. Обнаружено, что при ухудшении структурного качества пленок (при большей концентрации радиационных дефектов или при отсутствии Na), наблюдается уменьшение интенсивности и увеличение полуширины полосы СИ, а также исчезновение СИ в наиболее дефектных пленках. Проведенные эксперименты демонстрируют высокую чувствительность СИ к содержанию дефектов структуры в тонких пленках CIGSe и возможность использования параметров СИ (интенсивности и полуширины полосы излучения) для отбора наиболее качественных пленок для фотовольтаических применений.

Литература

1. Green, M.A. Solar cell efficiency tables (version 50) / M.A. Green, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl-Ebinger, A.W.Y. Ho-Baillie // Prog. Photovolt. Res. Appl. – 2017. – Vol. 25, № 7. – P. 668–676.
2. Feurer, T. Progress in thin film CIGS photovoltaics – Research and development, manufacturing, and applications / T. Feurer, P. Reinhard, E. Avancini, B. Bissing,

- J. Lockinger, P. Fuchs, R. Carron, T.P. Weiss, J. Perrenond, S. Stutterheim, S. Buecheler, A.N. Tiwari // *Prog. Photovolt. Res. Appl.* – 2017. – Vol. 25, № 7. – P. 645–667.
3. Shirakata, S./ Photoluminescence characterization of Cu(In,Ga)Se₂ solar cell processes // *Phys. Status Solidi B.* – 2015. – Vol. 252, № 6. – P. 1211–1218.
 4. Svitsiankou, I. E. Stimulated emission and lasing in Cu(In,Ga)Se₂ thin films / I.E. Svitsiankou, V.N. Pavlovskii, E.V. Lutsenko, G.P. Yablonskii, A.V. Mudryi, V.D. Zhivulko, M.V. Yakushev, R.W. Martin // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2016. – Vol. 49, № 9. – P. 095106.
 5. Moret, M. High excitation photoluminescence effects as a probing tool for the growth of Cu(In,Ga)Se₂ / M. Moret, O. Briot, B. Gil, T. Lepetit, L. Arzel, N. Barreau // *Proc. SPIE.* – 2015. – Vol 9358. – P. 93581A1.
 6. Jackson, P. Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6% / P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, M. Powalla // *Phys. Status Solidi RRL.* – 2016. – Vol. 10, № 8. – P. 583–586.
 7. Jasenek, A. / Defect generation in Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells by high-energy electron and proton irradiation / A. Jasenek, U. Rau // *Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 90, № 2. – P. 650–658.

Применение лазерно-плазменных методов для синтеза наночастиц бинарных соединений и сплавов

Н.Н. Тарасенко

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

E-mail: natalie.tarasenko@dragon.bas-net.by

В работе предложено несколько подходов для синтеза наночастиц (НЧ) бинарного состава, основанных на генерации плазмы в жидкости, в частности последовательная лазерная абляция мишеней, лазерное облучение смеси коллоидных растворов, лазерная абляция мишени в реакционно-способной жидкости. Выполнена оценка возможностей каждого метода с точки зрения контроля над наиболее значимыми для практических применений параметрами НЧ, такими как состав, морфология и распределение по размерам. Показано, что удобным средством изменения параметров НЧ для достижения их оптимального значения является дополнительное воздействие на НЧ лазерного излучения, результат воздействия которого определяется температурой, которая достигается при поглощении НЧ лазерного излучения. Для контроля температуры НЧ предложен метод, основанный на регистрации спектров теплового излучения облучаемых НЧ в коллоидных растворах, с последующим анализом спектров в приближении излучения черного тела.

Ключевые слова: лазерная абляция, лазерный синтез наноструктур, лазерная модификация, наночастицы сплавов, наночастицы бинарных соединений.

Введение

В последние десятилетия лазерно-плазменные методы синтеза наноструктур привлекают большое внимание исследователей, что привело к разработке ряда методик, основанных на генерации плазмы, для синтеза НЧ определенного состава, морфологии и структуры – параметрами, определяющими практически значимые свойства наноструктур. Лазерно-плазменные процессы являются привлекательными для синтеза НЧ благодаря сравнительной простоте, достаточной производительности, универсальности, возможности контроля размеров частиц и их распределения по размерам в процессе синтеза.

Среди плазменных методов особое место занимают методы синтеза НЧ в жидкости, поскольку в таком случае решается проблема сбора НЧ, так как частицы получается непосредственно в виде коллоидного раствора. Кроме того, значительно упрощается установка, так как синтез НЧ в жидкости не требует использования сложного и дорогостоящего вакуумного оборудования. При сравнении эффективности наработки частиц в жидкости и в газовой среде обнаруживается большая скорость наработки при синтезе в жидкости, что объясняется достижением повышенных температур и давлений в плазме, окруженной жидкостью. Такие условия, кроме того, способствуют формированию метастабильных фаз, синтез которых другими методами порой затруднен.

Плазма обычно генерируется в жидкости в результате воздействия лазерного импульса на соответствующую мишень, погруженную в жидкость либо при электрическом разряде между электродами, погруженными в жидкость. Несмотря на достижения в области синтеза НЧ лазерно-плазменными методами, синтез НЧ сплавов, а также бинарных и тройных соединений, особенно метастабильных фаз, все еще является актуальной задачей.

Целью данной работы была разработка методов синтеза НЧ соединений и сплавов и оптимизация условий контролируемого синтеза наноструктур сложного состава в жидкости. Получение наноразмерных частиц заданного химического состава,

морфологии и структуры имеет решающее значение для их практических применений. Основное внимание уделено синтезу НЧ полупроводниковых соединений, которые в последние годы привлекли большое внимание благодаря уникальной комбинации их оптоэлектронных свойств и биосовместимости, что может быть использовано в широком спектре медицинских и технологических применений, в частности, в биологической визуализации и терапии, лазерных и светодиодных излучателях, устройствах памяти, сенсорах [1-3].

1. Материалы и методы

Для синтеза НЧ в экспериментах использовался Nd: YAG лазер (LOTIS ТП, LS2134D), работающий в двухимпульсном режиме на основной частоте (1064 нм, энергия 80 мДж/импульс, частота повторения 10 Гц, длительность импульса 10 нс). После приготовления растворы НЧ подвергали облучению второй гармоникой того же лазера (длина волны 532 нм) с плотностью энергии 230 и 400 мДж/см².

Морфологию и структуру полученных НЧ анализировали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), абсорбционной и рамановской спектроскопии.

2. Результаты и их обсуждение

2.1 Синтез в реакционно-способной жидкости

Одним из методов получения НЧ соединений является лазерная абляция мишени в реакционно-способной жидкости. Генерация плазмы в жидкости приводит к протеканию нескольких типов химических реакций при ее охлаждении, с участием атомов, ионов и радикалов материала как мишени, так и окружающей жидкости. Помимо этого, взаимодействие с молекулами жидкости может происходить также после диффузии сформированных НЧ в раствор, чему способствует высокая реакционная способность поверхности НЧ, а также дефектность наноструктур, синтезируемых в неравновесных условиях, создаваемых в плазме. Основным преимуществом данного метода синтеза НЧ соединений является простота реализации, в то время как недостатком его является сравнительная простота получения лишь оксидных и карбидных фаз, а также ограниченная возможность контроля параметров НЧ, так как возможно одновременное формирование несколько фаз, а также частиц ядро-оболочка. В настоящей работе данный метод был использован для получения НЧ ZnO с дырочным типом проводимости, что является актуальной, но сложной задачей из-за тенденции самокомпенсации введенных примесей собственными. Известно, что оксид цинка (ZnO) является широкозонным полупроводником, перспективным для создания светоизлучающих диодов в голубой и ультрафиолетовой области спектра, варисторов, пьезоэлектрических преобразователей, детекторов газов и ряда других применений [4, 5]. Для многих из этих устройств необходимо получение высококачественных структур ZnO как n-, так и p-типа с концентрациями свободных носителей выше 10¹⁷ см⁻³ [6]. Одним из возможных способов достижения надежного p-легирования в ZnO является двойное акцепторное легирование, то есть одновременное введение двух типов акцепторов. В настоящей работе исследованы возможности процессов лазерной абляции и пост-абляционного облучения для получения N- и Ag-N-легированного ZnO. Для получения легированных НЧ ZnO использовали лазерную абляцию цинковой мишени в водном растворе нитрата аммония (NH₄NO₃) и последовательную лазерную абляцию Ag и Zn в растворе нитрата аммония. Как следует из результатов исследований состава НЧ, выполненных методом электронной дифракции, лазерная абляция цинка в водном растворе приводит к формированию НЧ

оксида цинка, что может быть связано с взаимодействием материала мишени с продуктами разложения воды. Состав, структура и морфология полученных НЧ изменялись при дополнительной обработке коллоидов второй гармоникой Nd: YAG-лазера. Как видно из рис.1, абляция цинка в водном растворе нитрата аммония приводит к формированию палочкообразных НЧ, при этом дополнительное облучение не изменяет форму НЧ, но приводит к улучшению кристалличности и формированию основной фазы гексагонального оксида цинка (Рис. 1а-в).

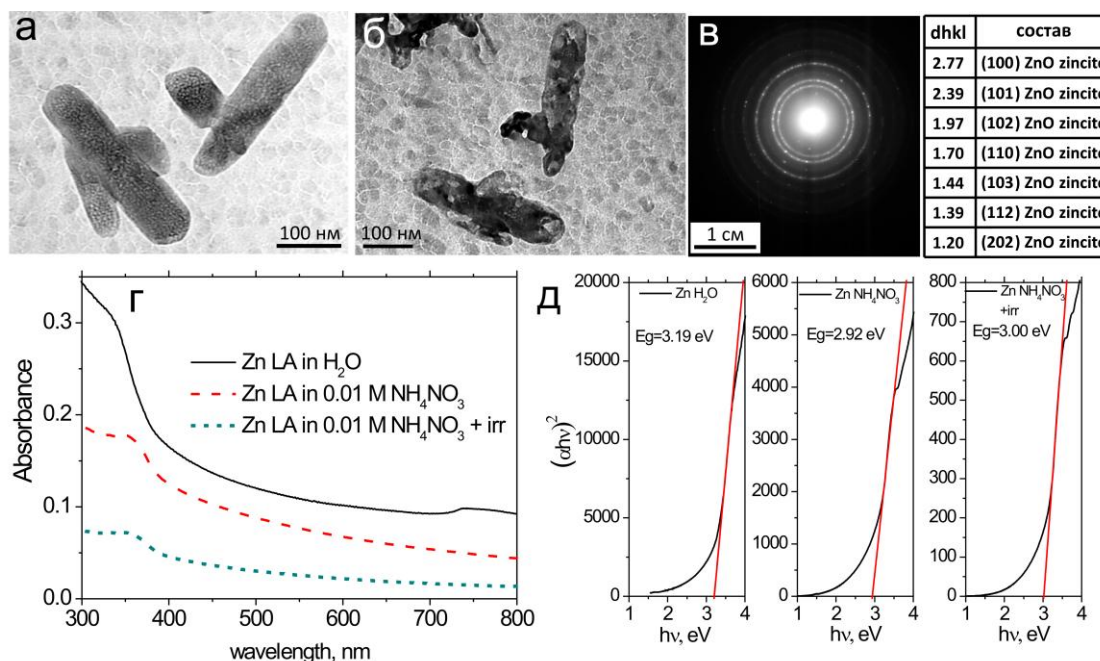


Рис.1. НЧ ZnO, полученные путем лазерной абляции металлической Zn мишени в воде и в 0,01 М водном растворе NH_4NO_3 : а, б – ПЭМ изображения НЧ до и после лазерной модификации, соответственно, в – электронная дифрактограмма области, представленной на рис. 2б, в таблице приведены результаты ее расшифровки, которые доказывают формирование НЧ, состоящих только из фазы гексагонального оксида цинка; г – спектры поглощения НЧ ZnO, д – результат обработки спектров поглощения и построения зависимостей в координатах $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ для определения ширины запрещенной зоны полученных НЧ.

Формирование оксидной фазы подтверждается и анализом оптических свойств полученных НЧ, который позволяет сделать вывод о влиянии растворителя на свойства получаемых НЧ. Спектры поглощения позволяют определить ширину запрещенной зоны НЧ из построения зависимостей в координатах $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$, где $h\nu$ – энергия кванта излучения, воздействующего на коллоид, α – коэффициент поглощения коллоидного раствора, рассчитываемый из спектра поглощения. Уменьшение ширины запрещенной зоны НЧ ZnO, полученных в NH_4NO_3 по сравнению с НЧ, синтезированными в воде может быть связано с легированием ZnO атомами азота. Для оптимизации условий синтеза изучено влияние последовательности процессов абляции и параметров лазерного облучения на структурные, оптические характеристики и химический состав синтезированных НЧ. Полученные результаты показали, что легирование происходит после последовательной лазерной абляции цинка в растворе нитрата аммония и серебряной мишени в полученном коллоиде.

Таким образом, взаимодействие НЧ с лазерным излучением представляет собой удобный метод контролируемого изменения параметров НЧ в растворах.

2.2 Получение НЧ при облучении смеси коллоидных растворов

Лазерное облучение НЧ в смеси коллоидных растворов можно также использовать для получения НЧ соединений и сплавов. Данный метод применен для синтеза НЧ Gd_5Si_4 и SiC. На рисунке 2а представлена схема синтеза НЧ Gd_5Si_4 . Наночастицы гадолиния и кремния нарабатывались отдельно путем лазерной абляции соответствующей мишени, помещенной в кювету с этанолом. После приготовления коллоиды были смешаны в пропорции, соответствующей стехиометрическому соотношению химического соединения $Gd:Si = 5:4$. Затем раствор тщательно перемешивался и подвергался воздействию лазерного излучения на частоте второй гармоники наносекундного Nd:YAG лазера (длина волны 532 нм, длительность импульса 10 нс) с плотностью энергии от 230 до 400 мДж/см². При этом обнаружено, что результат модификации зависит от плотности мощности лазерного излучения. Так, анализ фазового состава полученных наноструктур показал, что основной фазой, формирующейся при облучении смеси коллоидных растворов с плотностью энергии 400 мДж/см² является фаза ромбического силицида гадолиния $GdSi$ (пространственная группа Pnma (62)), в то время как при лазерном облучении с плотностью 230 мДж/см² формируется силицид состава Gd_5Si_4 (пространственная группа Pnma (62)) (рис. 2б). Следует отметить, что лазерное облучение смеси коллоидного раствора приводит к улучшению кристалличности исходных частиц. Кроме того, увеличение размеров частиц после лазерного облучения позволяет сделать вывод, что возможным механизмом формирования наночастиц соединения является сплавление агрегировавших частиц под действием лазерного излучения с последующими химическими реакциями в расплавленной частице.

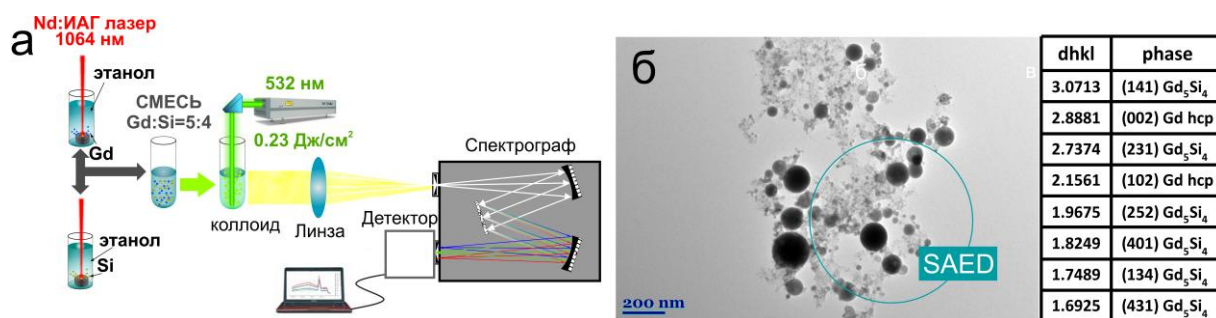


Рис.2. – Схема эксперимента и ПЭМ-изображения частиц смеси коллоидных растворов Gd и Si, подвергнутых воздействию лазерного излучения с плотностью энергии 230 мДж/см²

Для оптимизации условий лазерной модификации была разработана методика определения температуры частиц коллоидного раствора в поле лазерного излучения, основанная на регистрации спектра теплового излучения нагретых частиц. С помощью разработанной методики определена температура нагретых лазерным излучением наночастиц смеси Gd-Si, что позволило установить, что основным механизмом формирования наночастиц силицидов при облучении смеси коллоидных растворов является сплавление наночастиц с последующей химической реакцией в расплавленной частице.

Таким образом, лазерное облучение может инициировать изменение как морфологии, так и состава наночастиц и приводить к образованию химических соединений, фазовый состав которых зависит от плотности мощности лазерного излучения. Основным механизмом формирования наночастиц соединения при облучении смеси коллоидных растворов является сплавление наночастиц с последующей химической реакцией в расплавленной частице.

Литература

1. Švrček V., Mariotti D., Nagai T., Shibata Y., Turkevych I., Kondo M. Photovoltaic Applications of Silicon Nanocrystal Based Nanostructures Induced by Nanosecond Laser Fragmentation in Liquid Media // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – Vol. 115 (12). – P. 5084-5093.
2. Intartaglia R., Bagga K., Scotto M., Diaspro A., Brandi F. Luminescent silicon nanoparticles prepared by ultra short pulsed laser ablation in liquid for imaging applications // *Optical Materials Express.* – 2012. – Vol. 2 (5). – P. 510-518.
3. Hong C., Lee J., Zheng H., Hong S.-S., Lee C. Porous silicon nanoparticles for cancer photothermal therapy // *Nanoscale Research Letters.* – 2011. – Vol. 6. – P. 321 (8 pp.).
4. Xiaowei S., Yang Y. // *ZnO Nanostructures and Their Applications.* – Singapore: Pan Stanford, 2016.
5. Fang X., Bando Y., Gautam U.K., Zhai T., Zeng H., Xu X., Liao M., Golberg D. ZnO and ZnS Nanostructures: Ultraviolet-Light Emitters, Lasers, and Sensors // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences.* – 2009. – Vol. 34. – P. 190-223.
6. Lee S.H. ZnO and GaN Nanostructures and their Applications // T. Yao, S.-K. Hong (Eds.) *Oxide and Nitride Semiconductors: Processing, Properties, and Applications.* – Berlin & Heidelberg: Springer, 2009. – P. 459-503.

The application of laser-plasma techniques to the synthesis of binary compounds nanoparticles

N. N. Tarasenko

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

Several approaches for synthesis of binary compounds nanoparticles (NP) have been developed based on plasma generation in liquid, in particular, successive laser ablation of targets, laser irradiation of a mixture of colloidal solutions, laser ablation of a target in a reactive liquid. The capabilities of each method have been evaluated with the view of the control over the NPs most important parameters such as composition, morphology and size distribution for their practical applications. It has been shown that the additional laser irradiation can be an effective tool of changing the NPs parameters to reach their optimal values. A method based on recording of the thermal emission spectra of the irradiated NPs in colloidal solutions with subsequent analysis of the spectra obtained in the black-body emission approximation has been proposed to monitor the particles temperature.

Keywords: laser ablation, laser synthesis of nanostructures, laser-induced modification, alloyed nanoparticles, binary compound nanoparticles

Улучшение качества белого света источников излучения на основе светодиодов и смеси люминофоров

Б. Д. Урманов, В. А. Шуленкова, М. С. Леоненя

Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь,

E-mail: boris-urmanov@mail.ru

Существенным недостатком источников белого света на основе InGaN-СИД и люминофора YAG:Ce³⁺ является низкий коэффициент цветопередачи (*CRI*) и высокая цветовая температура. В работе представлены результаты улучшения цветовых характеристик таких систем путем устранения провала в сине-зеленой и красной областях спектра за счет введения дополнительных люминофоров. Установлено, что смесь из микропорошков BaGa₂S₄:Eu²⁺, YAG:Ce³⁺ и коммерческого красного люминофора в соотношении 0.8:0.8:0.8 при возбуждении InGaN-СИД на длине волны 420 нм с мощностью 675 мВт излучает белый свет с высоким значением индекса цветопередачи 83.5 и допустимым значением цветовой температуры 5790 К.

Ключевые слова: источник белого света, светодиод, люминофор, индекс цветопередачи, цветовая температура.

Введение

Использование полупроводниковых светоизлучающих диодов (СИД) в осветительных приборах позволяет получить эффективные и мощные твердотельные источники белого света. Наиболее распространенной на данный момент является система на основе InGaN-СИД и люминофора YAG:Ce³⁺, которая позволяет получить белый свет за счет смешивания синего излучения СИД и зелено-оранжевого излучения люминофора [1]. Тем не менее, существенным недостатком таких систем является низкий коэффициент цветопередачи и высокая цветовая температура. Поэтому исследования в области использования новых эффективных люминофоров для изготовления теплых белых СИД с индексом цветопередачи выше 80 и значением цветовой температуры до 6000 К являются актуальной задачей [2].

Целью данной работы является повышение *CRI* и уменьшение цветовой температуры источников белого света на основе InGaN-СИД и смеси люминофоров путем устранения спектрального провала интенсивности излучения системы в сине-зеленой и красной областях за счет введения дополнительных люминофоров. В качестве последних использовались: коммерческий люминофор YAG:Ce³⁺; люминофор BaGa₂S₄:Eu²⁺ с сине-зеленым излучением, обладающий высокой стабильностью эффективности и спектральными характеристиками в широком интервале уровней возбуждения вплоть до 10⁴ Вт/см² [3]; коммерчески доступный люминофор с излучением в красной области спектра.

1. Методика эксперимента

В ходе экспериментальных исследований определялся оптимальный состав смеси люминофоров для получения источника белого света с высоким значением индекса цветопередачи (*CRI* > 80) и оптимальным значением цветовой температуры (*T* < 6000 К). Исследовались следующие смеси люминофоров:

- 1 – YAG:Ce³⁺, с добавлением BaGa₂S₄:Eu²⁺;
- 2 – YAG:Ce³⁺, с добавлением коммерческого красного люминофора;
- 3 – YAG:Ce³⁺ с одновременным добавлением BaGa₂S₄:Eu²⁺ и коммерческого красного люминофора,
- 4 – вариация мольной доли всех трех компонентов смеси люминофоров.

Используемые смеси 1 – 4 возбуждались непрерывным излучением линейки InGaN-СИД (LHUV-0405-0650) с выходной оптической мощностью 675 мВт на длине волны 420 нм.

2. Экспериментальная часть

В ходе экспериментальных измерений были получены спектры ФЛ системы на основе линейки InGaN-СИД и смеси люминофоров при комнатной температуре и разных значениях мольной доли (x_B) микропорошков в исследуемой смеси (рис. 1). При использовании смеси 3 удалось устранить спектральные провалы одновременно в сине-зеленой и красной областях, а полученный спектр фотолюминесценции перекрывает видимый диапазон от 460 до 720 нм (рис. 1в и 1г).

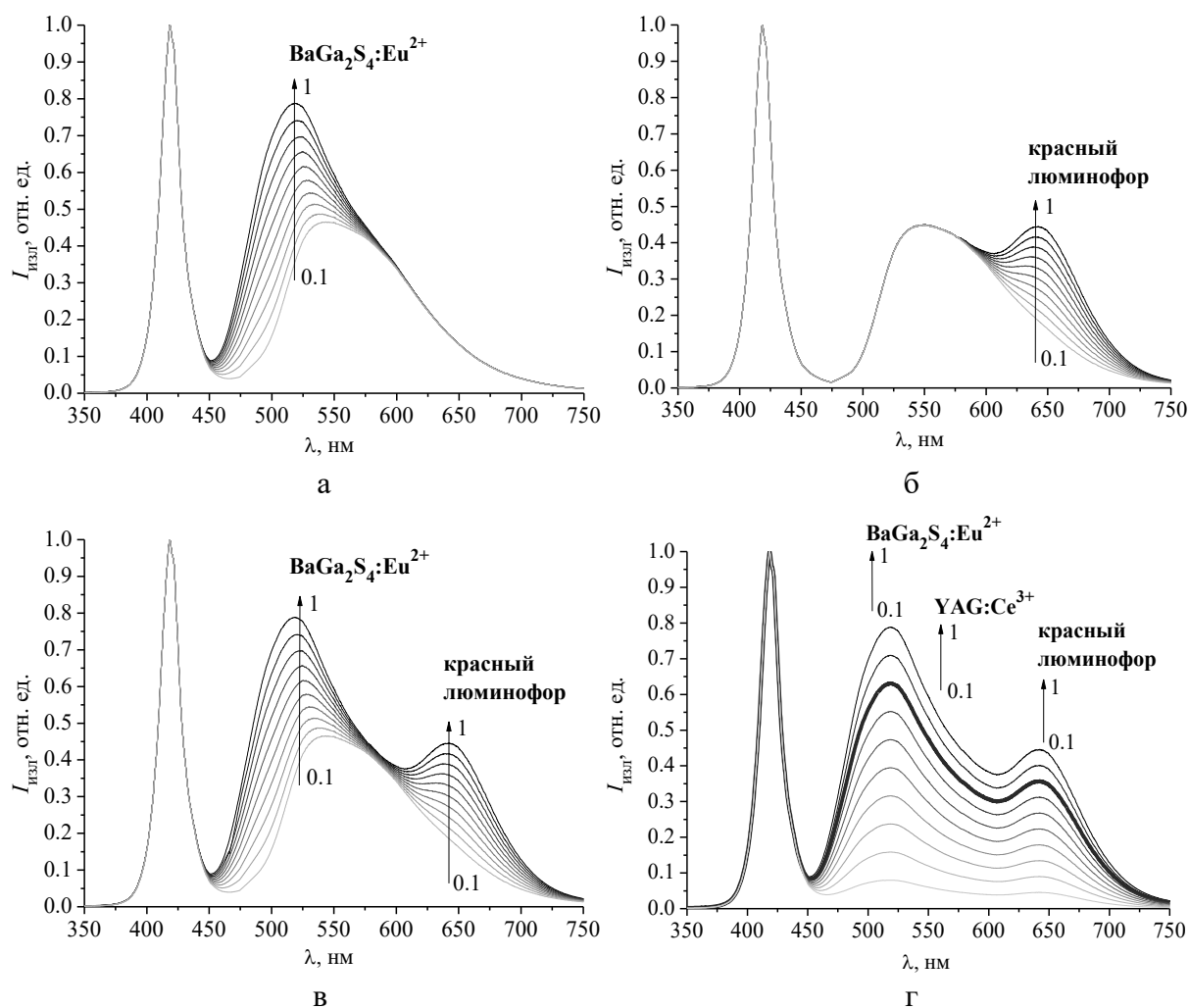


Рис. 1. Спектры излучения при комнатной температуре системы из УФ-светодиода и смеси 1 (а) с изменением мольной доли $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$, смеси 2 (б) с изменением мольной доли коммерческого красного люминофора, смеси 3 (в) с изменением мольной доли $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ и красного люминофора, смеси 4 (г) с изменением значений мольных долей всех люминофоров в смеси

На основании полученных спектров ФЛ для исследуемых смесей люминофоров проведена оценка цветовых характеристик полученных источников белого света путем анализа их спектров излучения по стандартной методике CIE.

На рисунках 2 и 3 представлены полученные в ходе расчетов зависимости индекса цветопередачи и цветовой температуры от значений мольной доли люминофоров в смесях 1 – 4 соответственно: 1 – для смеси 1 при изменении мольной доли люминофора $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$, 2 – для смеси 2 при изменении мольной доли коммерческого красного люминофора, 3 – для смеси 3 при изменении мольных долей $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ и красного люминофора, 4 – для смеси 4 и изменении значений мольных долей всех люминофоров в смеси.

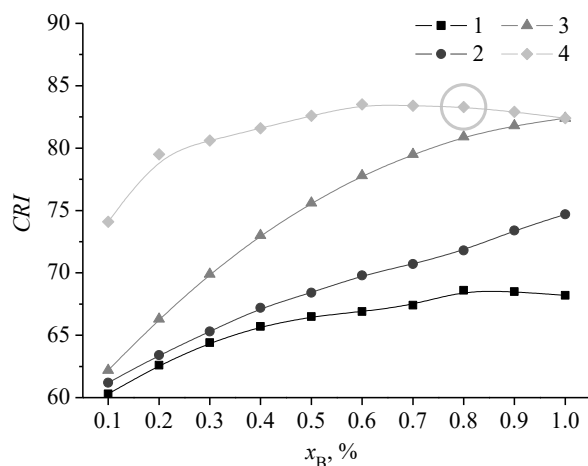


Рис. 2. Зависимость индекса цветопередачи источников белого света от мольной доли люминофоров в смесях 1 – 4

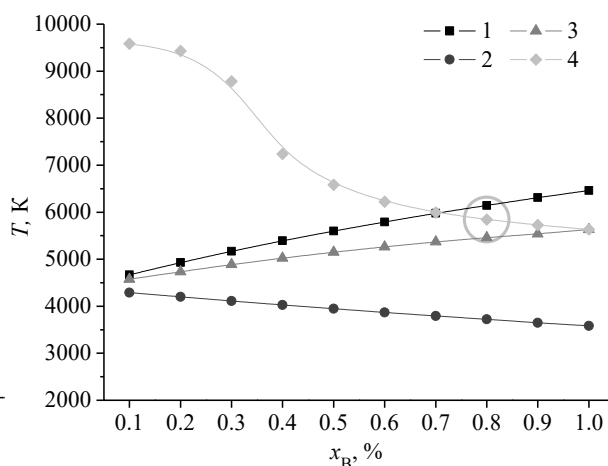


Рис. 3. Зависимость цветовой температуры источников белого света от мольной доли люминофоров в смесях 1 – 4

Как видно из полученных результатов, самым высоким значением индекса цветопередачи 83.5 обладает смесь 4 при смешивании люминофоров в соотношении 0.6:0.6:0.6. Однако при смешивании люминофоров в таком соотношении источник белого света обладает высоким значением цветовой температуры – 6222 К. Наиболее оптимальными цветовыми характеристиками обладает светодиодный источник белого света с использованием смеси 4 при смешивании люминофоров в соотношении 0.8:0.8:0.8. Индекс цветопередачи такой системы составляет 83.3, а значение цветовой температуры – 5790 К, что находится в пределах допустимых значений.

Заключение

Установлено, что источник белого света на основе смеси из микропорошков $\text{BaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ и коммерческого красного люминофора в соотношении 0.8:0.8:0.8 при возбуждении излучением InGaN-СИД на длине волны 420 нм с мощностью 675 мВт демонстрирует значение индекса цветопередачи 83.5 и цветовой температуры 5790 К. Дальнейшим этапом работы является использование InGaN-ЛД в качестве источника фиолетового возбуждающего излучения и дополнительного синего компонента в смеси люминофоров для оптимизации цветовых характеристик систем на их основе.

Литература

1. К.А. Denault, M. Cantore, S. Nakamura // AIP Advances. – 2013. – Vol. 3. – P. 072107.
2. К.Р. Hansen // Photonics. – 2013. – Vol. 4. – P. 46–49.
3. M.S. Leanen et. al. // Journal of Luminescence. – 2017. – Vol. 181. – P. 121–127.

Improving the quality of white light of radiation sources based on light-emitting diodes and a mixture of phosphors

B. D. Urmanov, V. A. Shulenkova, M. S. Leanenia

*Institute of Physics, NAS of Belarus, 220072, Minsk, Belarus,
E-mail: boris-urmanov@mail.ru*

Low color-rendering index and high color temperature are significant disadvantages of systems based on InGaN-LED and YAG:Ce³⁺ phosphor. In this paper, introduction of a mixture of additional phosphors into such system was performed to improve the color characteristics by filling the spectral dip in the blue-green and red regions. As a result, white light source based on this mixture of BaGa₂S₄:Eu²⁺, YAG:Ce³⁺ powders and commercial red phosphor in a ratio of 0.8:0.8:0.8 under excitation by InGaN-LED radiation at 420 nm with output power of 675 mW shows a color rendering index of 83,5 and an acceptable color temperature of 5790 K.

Keywords: white light source, light-emitting diode, phosphor, color-rendering index, color temperature.

Комплексные наземные и спутниковые измерения для исследования атмосферного аэрозоля в странах Евразийского экономического союза

А. Чайковский, А. Бриль, А. Федоренко, В. Пещеренков

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

E-mail: fedarenka.anton@gmail.com

Представлены результаты тестирования метода координированных наземных и спутниковых, лидарных и радиометрических измерений для получения данных о высотных распределениях параметров аэрозольных фракций в районах станций AERONET. Данные космического лидара CALIOP и солнечного радиометра обрабатывались по алгоритму, разработанному в рамках метода комплексного лидарного и радиометрического зондирования (LRS).

Ключевые слова: многоволновые лидары, радиометры, космический лидар.

Введение

В настоящее время методика комплексного лидарного и радиометрического зондирования (LRS – Lidar&Radiometer Sounding) [1] и программный пакет [2] для обработки данных координированных лидарных и радиометрических измерений являются одним из базовых инструментов, применяемых для изучения крупномасштабных изменений оптических и микроструктурных характеристик аэрозольной компоненты атмосферы и процессов переноса аэрозольных частиц.

Результатом применения LRS-метода зондирования атмосферы является восстановление полного набора параметров аэрозольных частиц, которыми определяется оптическая модель неоднородного по высоте аэрозольного слоя в уравнении переноса излучения, а также высотные профили концентрации частиц аэрозольных фракций.

LRS-метод стал основой для объединения лидарных и радиометрических наблюдений глобальной радиометрической сети AERONET [3] и Европейской аэрозольной лидарной сети EARLINET [4] и формирования специальной сети комплексных лидарных и радиометрических станций [2].

Однако, в отличие от Западной Европы, где развита наземная инфраструктура локального и дистанционного мониторинга окружающей среды, специфика задачи для Восточно-Европейского и Азиатского пространства состоит в его громадных размерах и разнообразии геофизических условий, ограниченности инфраструктуры и финансовых ресурсов для наземных наблюдений. Поэтому спутниковые технологии зондирования атмосферы и земной поверхности в комплексе с дистанционными и локальными измерениями на наземных базовых станциях предлагаются в качестве основного механизма получения информации о состоянии окружающей среды.

В настоящей работе представлены результаты развития LRS-метода для его реализации в координированном наземном и спутниковом эксперименте, в котором радиометрические измерения выполняются наземными станциями AERONET, а лидарные данные получают от наземных многоволновых лидаров, размещенных вблизи радиометрических станций, и космического лидара спутника CALIPSO.

1. Алгоритм обработки данных комплексных наземных радиометрических и спутниковых лидарных измерений

Массив входных данных программного пакета [2] включает набор лидарных сигналов обратного рассеяния на длинах волн 355, 532 и 1064 нм или расширенный

набор с дополнением перпендикулярно-поляризованной компоненты сигнала обратного рассеяния на длине волны 532 нм.

Спутниковый лидар CALIOP не проводит измерения на длине волны 355 нм. В [2] показано, что исключение лидарных сигналов на длине волны 355 нм из массива входных данных несущественно увеличивает погрешность расчета мелкодисперсной фракции аэрозоля и не сказывается заметным образом на результатах восстановления концентрации крупных частиц.

Различие геометрических схем наземного и спутникового лидарного зондирования учитывается в алгоритме обработки данных. Производится перерасчет лидарных сигналов CALIOP в соответствующие сигналы виртуального наземного лидара, размещенного на земной поверхности.

По аналогии с [2] уравнение связи вектора “эффективного сигнала” спутникового лидара $\tilde{\mathbf{L}}^*$ и концентрации аэрозольной фракции, $c_k(h)$, запишется выражением

$$\tilde{\mathbf{L}}^* = \tilde{\mathbf{L}}(\lambda, c_k(h), \mathbf{a}_k, \mathbf{b}_k) + \Delta_L, \quad (1)$$

где $\tilde{\mathbf{L}}(\lambda, c_k(h), \mathbf{a}_k, \mathbf{b}_k)$ - векторная функция; $\mathbf{a}_k, \mathbf{b}_k$ - параметры оптической модели аэрозоля, определяемые по данным радиометрических измерений; λ - длина волны зондирующего излучения; Δ_L - вектор неопределенности оценки $\tilde{\mathbf{L}}^*$.

Для лидара CALIOP элементы вектора $\tilde{\mathbf{L}}^*$ определяются выражением

$$\tilde{L}_{C,j}^*(h_i) = \frac{S_{C,j}^*(h_i)}{S_{C,j}^*(h_{ref})} \exp(2\delta_{h_i, h_{ref}} \eta_r(h_i) \tau_r(h_i, h_{ref})) \quad (2)$$

Векторная функция $\tilde{\mathbf{L}}$ в уравнении (1) имеет вид

$$\tilde{L}_{C,j}(h_i) = \frac{\beta_j(h_i) \exp(-2\delta_{h_i, h_{ref}} \eta_a(h_r) \tau_a(h_i, h_{ref}))}{\beta_{r,j}(h_{ref}) \hat{R}_j(\lambda_j, h_{ref})} \quad (3)$$

Служебная функция $\delta(h, h_{ref})$ в уравнениях (2) и (3) определена выражением

$$\delta_{h_i, h_{ref}} = \begin{cases} 1 & \text{if } h_i \leq h_{ref} \\ -1 & \text{if } h_i > h_{ref} \end{cases}. \quad (4)$$

Уравнение (2) и (3) отличаются от аналогичных уравнений в алгоритме [2] знаком экспоненты.

2. Результаты совместных наблюдений AERONET, EARLINET и Calipso

Методика координированных наземных и спутниковых оптических наблюдений предполагает осреднение результатов измерений по времени и пространству. При этом, объектом исследований являются изменения параметров аэрозоля и вызвавшие их процессы “мезомасштабного” класса.

Результаты наблюдений наземными и спутниковыми системами будут идентичными при выполнении определенных ограничений на статистические свойства аэрозольного слоя: однородности, изотропности по горизонтальным координатам и эргодичности.

2.1 Совместные измерения AERONET, EARLINET и Calipso во время переноса пыли из Сахары в 2016 г.

Описанная методика наблюдений была применена для обработки измерений, проведенных 7-8 апреля 2016 года во время переноса пыли из Сахары в регион Восточной и Южной Европы. Схему измерений, проведенных в данный период на комплексной лидарной и радиометрической станции в Минске, а также на дополнительных станциях AERONET (Kyiv, Minsk, Toravere, Erska и Athens-NOA) и данных CALIOP в окрестностях этих станций, приведена на рисунке 1.

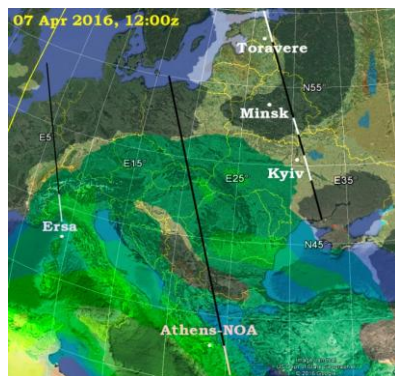


Рис. 1. Карта AOT пылевых частиц (07-04-2016, NAAPS), наземных станций AERONET и траекторий CALIPSO

На рисунке 2 представлены результаты восстановления профилей концентраций мелкой и крупной аэрозольных фракций по данным измерений наземного лидара и CALIOP. Измерения наземным лидаром были проведены за 30 минут перед пролетом CALIOP и сразу после этого события. Вследствие облачности сектор траектории CALIOP, выбранный для обработки, был расположен в 250 км от г. Минска.

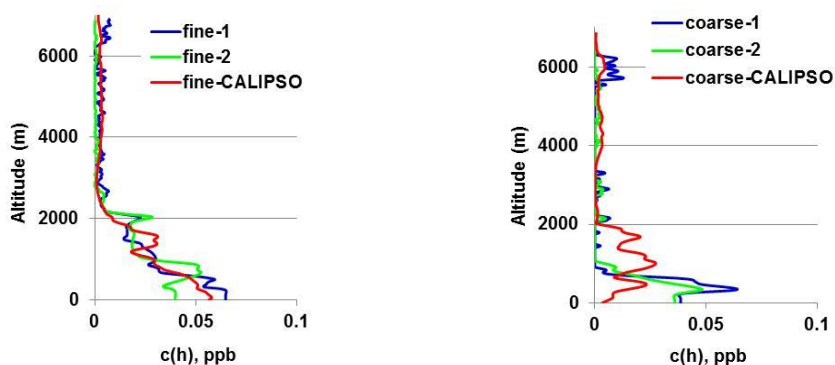


Рис. 2. Профили концентрации мелкодисперсной (а) и крупнодисперсной (б) фракций аэрозольных частиц, восстановленные по данным наземного лидара в Минске и CALIOP: 07-04-2-16: 1 – наземный лидар, 09:17:30; 2 – наземный лидар, 10:11:46; CALIPSO, 11:00:47

Результаты восстановления высотных профилей аэрозольных фракций для других отобранных районов приведены на рисунках 3-4. Пространственные изменения аэрозольных профилей соответствуют прогнозу распространения пылевого аэрозоля, рассчитанного по модели NAAPS, и приведенного на рисунке 1 заливкой зеленого цвета.

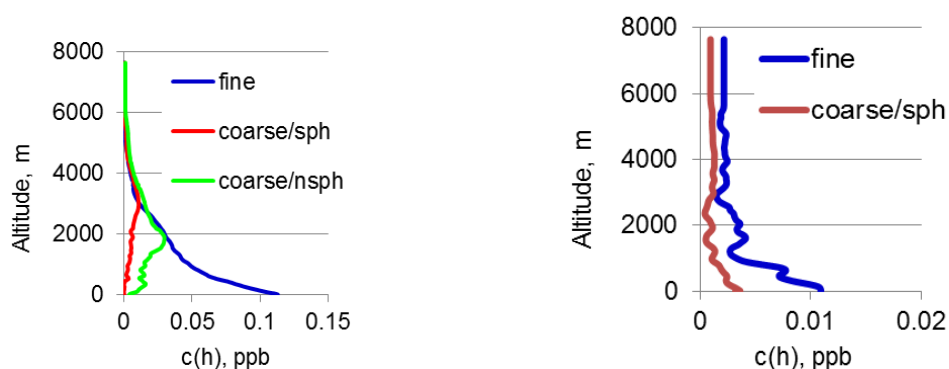


Рис. 3. Профили концентрации аэрозольных фракций; а) Kyiv, (CALIPSO), 07-04-2016; 10:59:37; б) – Toravere (CALIPSO), 07-04-2016; 11:02:27

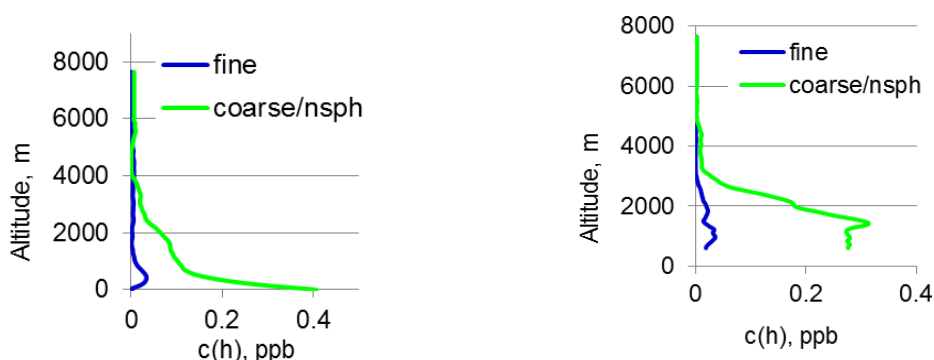


Рис. 4. Профили концентрации аэрозольных фракций; а) Kyiv, (CALIPSO), 07-04-2016; 10:59:37; б) – Toravere (CALIPSO), 07-04-2016; 11:02:27

2.2 Предварительные результаты обработки данных международной измерительной кампании LRSM-2017

В целях отработки описываемой в работе методики комплексных наземных и спутниковых оптических наблюдений был проведен международный эксперимент LMRC-2017 с привлечением данных ряда лидарных и радиометрических станций и спутника CALIPSO. В эксперименте приняли участие научные коллективы 39 организаций, обладающие возможностью проведения совместных наземных лидарных и радиометрических наблюдений.

На рисунке 5 приведены схема наблюдений и результаты обработки данных, полученных в ходе LMRC-2017 в районе г. Минска, Беларусь, 19 мая 2017 г. Расстояние от наземного полигона до проекции траектории CALIOP – 14 км. Длина участка траектории, выбранного для обработки, составляет около 200 км. Район спутниковых измерений однороден по геофизическим параметрам. Изменения абсолютной высоты земной поверхности по трассе спутника невелики.

Профили концентраций аэрозольных фракций (рисунок 5в), полученные по результатам локальных измерений наземного лидара и лидара на спутнике CALIPSO, находятся в близком соответствии с учетом степени осреднения спутниковых данных по трассе зондирования и высоте.

Заключение

Предварительные результаты свидетельствуют о перспективности использования LRS-методики для совместной обработки координированных спутниковых лидарных и наземных данных сети AERONET с целью восстановления оптических и микрофизических свойств атмосферных аэрозолей на мезомасштабах. Объединение данных спутникового лидара CALIOP и измерений широко

распространенной радиометрической сети AERONET делает эту методику многообещающей для исследования крупномасштабного переноса аэрозолей и их параметров на огромных территориях, характеризующихся слаборазвитой инфраструктурой, таких как пространство Евразии.

Работа выполнена в рамках проекта Ф18ЕА-011 Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований и Евразийской ассоциации поддержки научных исследований.

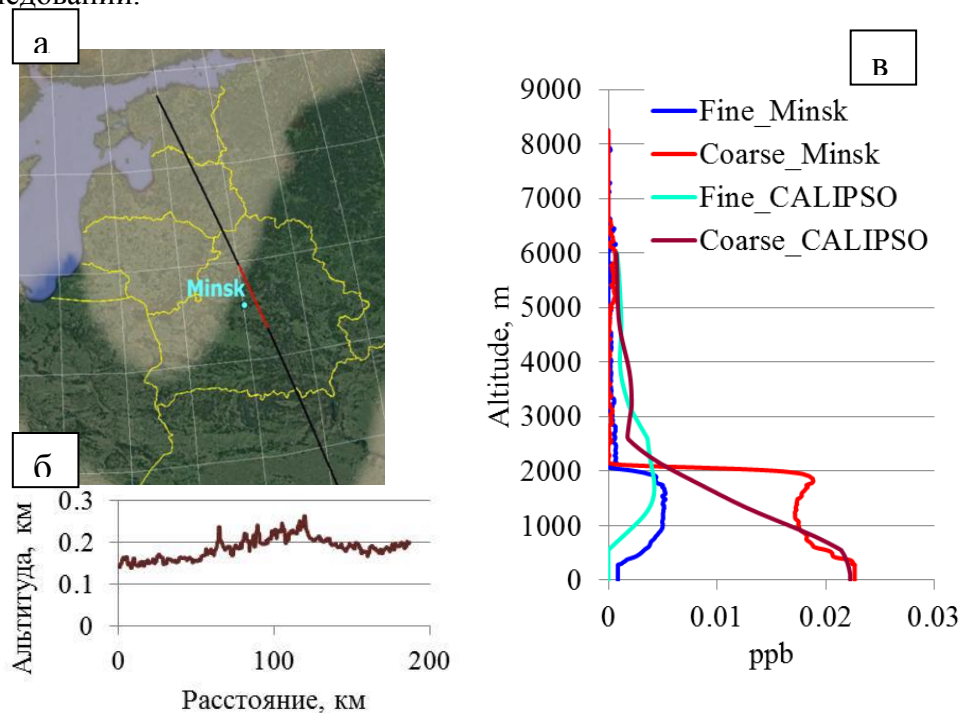


Рис. 5. Координированные наземные и спутниковые, лидарные и радиометрические измерения, г. Минск, 19 мая 2017 г.; а) – схема расположения наземных приборов дистанционного зондирования атмосферы и участка проекции траектории с спутникового лидара CALIOP, регион Беларуси, 19-05-2017; б) – высота над уровнем моря земной поверхности на выделенном участке проекции траектории CALIOP; в) – профили концентрации мелкодисперсной (Fine) и крупнодисперсной (Coarse) фракций аэрозольных частиц, восстановленные по данным наземного лидара в Минске и CALIOP

Литература

1. Methodology to retrieve atmospheric aerosol parameters by combining ground-based measurements of multi-wavelength lidar and sun sky-scanning radiometer /A.P. Chaikovsky [et al.] // Eight International Symposium on Atmospheric and Ocean and Ocean Optics: Atmospheric Physics, Proceeding of SPIE. -2002. – Vol. 4678. – P. 257-268.
2. Lidar-Radiometer Inversion Code (LIRIC) for the retrieval of vertical aerosol properties from combined lidar/radiometer data: development and distribution in EARLINET / A.P. Chaikovsky [et al.] // Atmos. Meas. Tech. – 2016. – Vol. 9. – P. 1-25.
3. AERONET-A federated instrument network and data archive for aerosol characterization / B.N. Holben [et al.] // Remote Sens. Environ. – 1998. – Vol. 66. – P. 1-16.
4. EARLINET: towards an advanced sustainable European aerosol lidar network / G. Pappalardo [et al.] // Atmos. Meas. Tech. – 2014. – Vol. 7. – P. 2389-2409.

Моделирование структуры и спектра бегеновой кислоты

Бабков Л.М.^a, Безродная Т.В.^b, Гаврилко Т.А.^b, Фирсунин С.Н.^a

^a *Саратовский государственный университет, Саратов, Россия*

^b *Институт физики Национальной академии наук Украины, Киев, Украина*
E-mail: firsunin@outlook.com

В широком интервале температур (11-330 К) измерены спектры ИК поглощения бегеновой кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$. Обнаруженные изменения спектров с увеличением температуры могут быть объяснены на основе предположения о влиянии межмолекулярного взаимодействия в образце. Для подтверждения выдвинутого предположения методом функционала плотности B3LYP/6-31G(d) проведено моделирование структуры и колебательных спектров молекул бегеновой кислоты, масляной кислоты, их димеров, образованных водородной связью и молекулярных комплексов димер-димер масляной кислоты. Минимизированы энергии оптимизированы геометрии, рассчитаны дипольные моменты, гармонические силовые постоянные. Решены механическая и электрооптическая задачи: рассчитаны частоты и формы нормальных колебаний и их интенсивностей в инфракрасном спектре. Дана интерпретация измеренного спектра.

Ключевые слова: молекулярное моделирование, бегеновая кислота, масляная кислота, водородная связь, димер, молекулярный комплекс димер-димер, ИК-спектр

Введение

Объектом исследований, результаты которых представлены в работе, стала бегеновая кислота, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$ (κC_{22}), биоорганическое соединение из класса карбоновых кислот. Интерес к карбоновым кислотам, κC_n , в настоящее время снова возрос со стороны молекулярной биофизики, физики твёрдого тела и оптики. κC_{22} , как и другие карбоновые кислоты, существуют в различных кристаллических модификациях, стабильных только при определенных условиях, к которым относятся чистота образца, способ его кристаллизации и температура [1, 2], в конденсированном состоянии их молекулы с помощью Н-связей объединены в циклические димеры.

Целью проведённых исследований стала оценка влияния межмолекулярного взаимодействия на колебательный ИК спектр κC_{22} . Для её достижения проведено моделирование структуры и ИК спектра. Для оценки влияния межмолекулярного взаимодействия на ИК спектр проведено молекулярное моделирование молекул κC_{22} и её димера, масляной кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ (κC_4) и её димера, системы димер-димер масляной кислоты. κC_4 использована в моделировании межмолекулярного взаимодействия димер-димер вместо κC_{22} , для которой аналогичная процедура была бы технически значительно более громоздкой, требовала бы большого временного ресурса. Ожидаемый результат качественно не должен при этом измениться.

1. Эксперимент и моделирование

ИК спектр образца κC_{22} измерен в широком интервале температур от 11 до 330 К и от комнатной, 25 до 90 С на Фурье спектрометре IFS-88 (Bruker) в спектральном диапазоне 400-4000 cm^{-1} .

Методом теории функционала плотности (ТФП) [3-5] B3LYP/6-31G(d), реализованном в комплексе программ GAUSSIAN-03 и GAUSSIAN-09W проведено моделирование структур и ИК спектров молекулярных систем: молекул κC_{22} и её димера, масляной кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ (κC_4) и её димера, системы димер-димер масляной кислоты. Минимизированы их энергии, оптимизированы геометрии, вычислены дипольные моменты и силовые постоянные в гармоническом приближении,

рассчитаны частоты и формы нормальных колебаний и их интенсивности в ИК спектрах. Расхождение теоретических и экспериментальных частот в области $600 - 2000 \text{ см}^{-1}$ на 1,5% и в области валентных колебаний связей C – H на 4,5% устранено масштабированием частот.

2. Анализ результатов

Рассчитанные минимизированные значения энергии молекулярных систем составили: -1012,22436526 Хартри у молекулярной системы димера молекулы κC_4 . На рис. 1-6 приведено строение молекулярных систем.

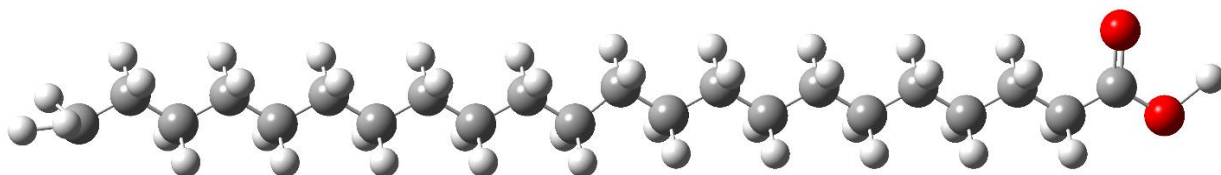


Рис. 1. Строение молекулы κC_{22}

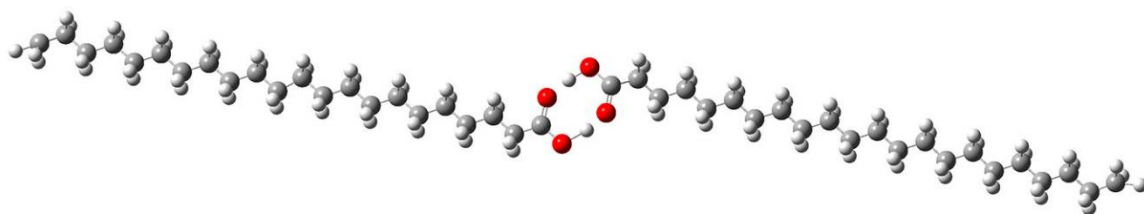


Рис. 2. Строение димера молекулы κC_{22}

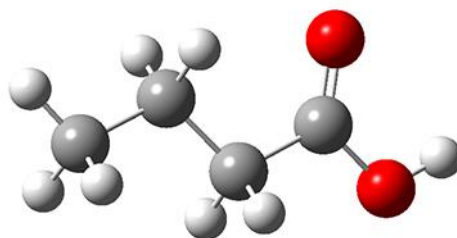


Рис. 3. Строение молекулы κC_4

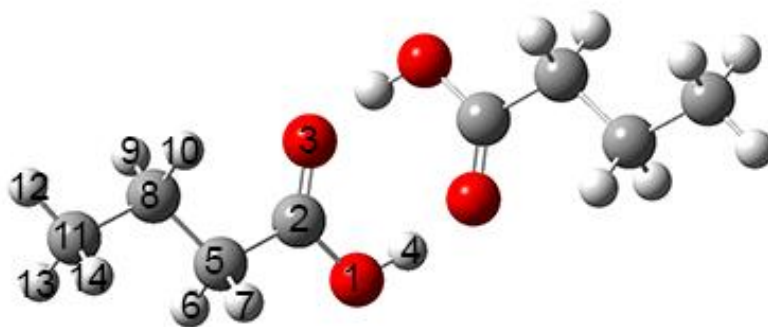


Рис. 4. Строение димера молекулы κC_4

Табл. 1. Геометрические параметры κC_{22}

Длины связей, Å		Углы между связями, °	
O ₁ – H ₄	0,972	H ₄ – O ₁ – C ₂	105,9
C ₂ = O ₃	1,211	O ₁ – C ₂ = O ₃	122,3
C ₂ – O ₁	1,357	O ₁ – C ₂ – C ₃	111,4
C ₂ – C ₅	1,512	O ₃ = C ₂ – C ₅	126,3
C ₅ – H ₆₍₇₎	1,097		
C ₅ – C ₈	1,529		

Геометрические параметры молекулы κC_{22} представлены в таблице 1. Геометрические параметры κC_4 и её димера – таблице 2. Из анализа таблиц следует, что соответствующие длины связей и углы в молекулах близки, близки они и в их димерах.

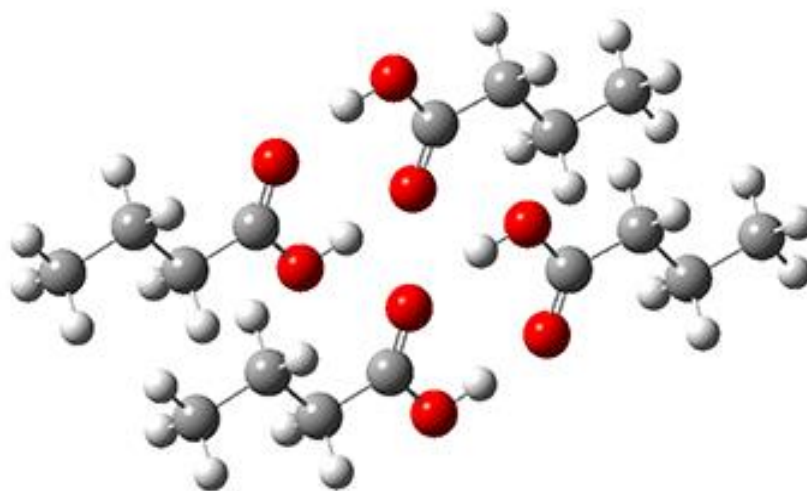


Рис.5. Строение комплекса димеров κC_4 по типу “кольцо к кольцу”

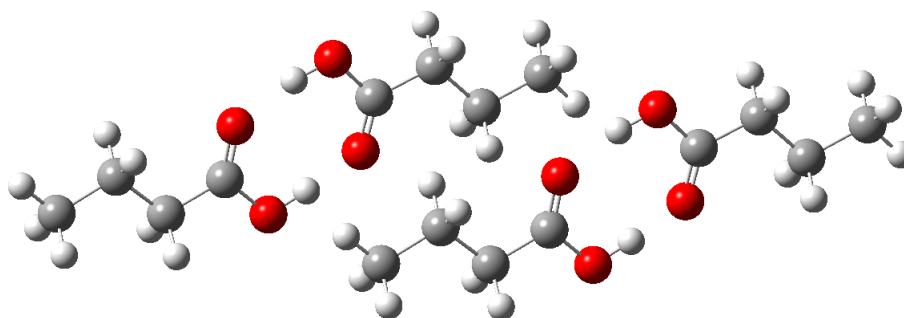


Рис. 6. Строение комплекса димеров κC_4 по типу “кольцо к хвосту”

Геометрические параметры молекулярных систем κC_4 представлены в Табл. 2.

Табл 2. Длины связей и углы между связями

Длина связи, Å			Углы между связями, °		
	Мономер	Димер		Мономер	Димер
$C_2 = O_3$	1,210	1,230	$O = C - O$	122,3	124,0
$C_2 - O_1$	1,357	1,321	$C - O - H$	105,9	110,0
$O_1 - H_4$	0,976	1,003	$O - C - C$	111,4	112,8
$C_2 - C_5$	1,514	1,503	$O = C - C$	126,3	123,2
$C_5 - H_6$	1,099	1,099	$C - C - H$	107,6	107,3
$H \dots O$		1,694	$H - C - H$	105,3	105,2
$O - H \dots O$		2,697	$C - C - C$	113,3	114,1
			$O - H \dots O$		179,1

Возмущающее действие димерного кольца сказывается только на геометрии самой карбоксильной группы и ближайшей к ней метильной группе. Длины связей между атомами карбоксильной группы изменяются при комплексообразовании на величину 0,019 – 0,035 Å, изменения углов лежат в диапазоне 1,4 – 4,1°.

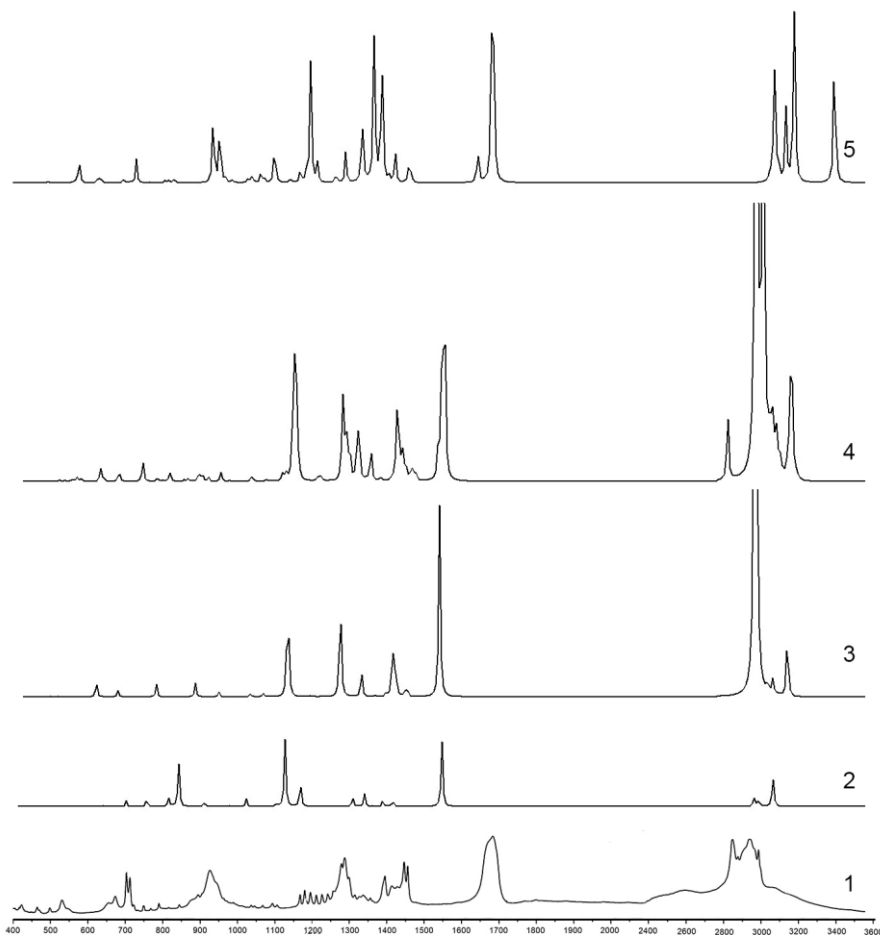


Рис. 7. Измеренный ИКС бегеновой кислоты, 1; рассчитанные ИКС масляной кислоты: 2 – мономер, 3 – димер, 4 – комплекс кольцо-хвост; 5 – комплекс кольцо-кольцо

Распределение интенсивностей в рассчитанном ИК спектре комплекса димеров κC_4 согласуются с экспериментальным. В частности, в области $1286 - 1168 \text{ см}^{-1}$ в ИКС комплексов димеров дает схожую картину с экспериментальными данными, начинает прослеживаться “гребенка”, которая отчетлива в эксперименте, и которая не возникала в ИКС мономера и димера.

Заключение

На основании результатов молекулярного моделирования установлено влияние межмолекулярного взаимодействия на ИК спектр карбоновых кислот, в частности, бегеновой кислоты, которое проявилось в диапазонах $1100-1500 \text{ см}^{-1}$ и $2700-3200 \text{ см}^{-1}$. Для подтверждения этого результата нужно провести дополнительные расчеты с изменением ориентации колец и метильных групп.

Литература

1. Bezrodna T. / Temperature dynamics of dimer formation in behenic acid: FT-IR spectroscopic study // J. Mol. Struct. – 2013. – V. 1040. – P. 112-116.
2. Бабков Л.М., Пучковская Г.А., Макаренко С.П., Гаврилко Т.А. ИК спектроскопия молекулярных кристаллов с водородными связями. – Киев: Наукова Думка, 1989. – 160 с.
3. Попл Дж.А. / Квантово-химические модели // Успехи физ. наук. – 2002. – Т. 172, № 3. – С. 349–356.
4. Кон В. / Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // Успехи физ. наук. – 2002. – Т. 172, № 3. – С. 336–348.
5. Frisch M.J. et al. Gaussian03, Revision B.03. – Pittsburgh: Gaussian Inc., 2003. – 302 p.

Лазерный синтез кремниевых и металлооксидных наноструктур для фотовольтаических применений

Шустова Е.А., Буцень А.В.

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

E-mail: shustovaelizabeth@gmail.com

Методом двухимпульсной лазерной абляции в жидкости (дистиллированной воде и этаноле) синтезированы наночастицы кремния и оксидов меди (CuO) и цинка (ZnO), перспективные для применения в солнечных элементах нового поколения. С помощью методов абсорбционной спектроскопии, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии исследованы оптические и структурно-морфологические свойства образованных частиц. Показана возможность формирования пленочных структур путем осаждения и сборки коллоидных частиц в организованные структуры на поверхности подложки из оксида индия-олова (ITO).

Ключевые слова: лазерная абляция, двухимпульсный режим, наночастицы, фотовольтаика.

Введение

В поиске новых и альтернативных источников энергии, солнечные элементы представляют большой интерес как наиболее подходящий выбор для создания экологически чистых и эффективных источников энергии. Повышение эффективности и снижение стоимости солнечных элементов является одним из самых важных вопросов солнечной энергетики. Материалы для фотовольтаических элементов третьего поколения должны быть эффективны, стабильны, производиться по экологически чистым, энергоэффективным и дешевым технологиям. Важную роль в решении этой проблемы будут играть полупроводниковые наноматериалы, в частности, оксиды металлов и кремниевые квантовые точки [1-8]. Они представляют особый интерес как наиболее перспективные материалы для солнечных элементов в связи с новыми оптическими и электронными свойствами, проявляемыми вследствие поверхностных и квантоворазмерных эффектов. Так, оксид меди (CuO) представляет собой полупроводник р-типа с энергией запрещенной зоны 1,5 эВ, близкой к идеальной энергетической щели 1,4 эВ, необходимой в солнечных элементах для обеспечения эффективного поглощения излучения солнечного спектра. Так, в работе [6] продемонстрировано, что введение наночастиц CuO оптимальной концентрации в солнечные элементы приводит к достижению эффективности преобразования энергии порядка 40 %. Диспергированные в полупроводниковом полимере наночастицы ZnO образуют активный слой солнечного элемента, который способен преобразовывать до 40% падающих фотонов на длине волны 500 нм. [7]. Гетеропереходы солнечных элементов на основе неорганических полупроводников могут быть изготовлены с использованием нескольких оксидов. Известны, например, устройства на основе бинарного активного слоя, состоящего из наночастиц оксида меди CuO дырочной проводимости и электронно проводящих наночастиц оксида цинка ZnO [8]. Как правило, для изготовления таких гетеропереходов используют термический отжиг и осаждение из паровой фазы. Однако задача разработки новых более эффективных технологий синтеза наноструктур для фотовольтаических элементов остается актуальной.

Технологии, основанные на лазерной абляции, могут играть важную роль в получении материалов для фотовольтаических элементов третьего поколения [8]. Эти технологии являются универсальными, недорогими и могут получать весь спектр материалов, необходимых для изготовления фотовольтаических устройств. В

последнее время для синтеза наночастиц с заданным размером и узким распределением по размерам все чаще применяются методы лазерной абляции в жидкости благодаря простоте реализации и их универсальности. Данный метод позволяет синтезировать сферические наночастицы различного состава [9]. Наночастицы получают в виде коллоидных растворов, затем частицы могут быть включены в полимерные и стеклянные матрицы либо наноситься в виде тонких пленок.

В настоящей работе выполнены эксперименты по получению наночастиц кремния и оксидов меди (CuO) и цинка (ZnO) методом лазерной абляции в жидкости (дистиллированной воде и этаноле), исследованы оптические и структурно-морфологические свойства образованных частиц и структур, полученных при осаждении синтезированных частиц на предварительно подготовленные подложки.

1. Методика эксперимента

Для синтеза наночастиц в экспериментах использовался Nd: YAG лазер (LOTIS ТП, LS2134D), работающий в двухимпульсном режиме на основной частоте (1064 нм, энергия 80 мДж/импульс, частота повторения 10 Гц, длительность импульса 10 нс задержкой между первым и вторым импульсами $\tau=10$ мкс.). В качестве мишеней использовались прессованная таблетка из оксида цинка (ZnO), таблетка оксида меди (CuO) и кремниевая пластинка. Оксиды меди и цинка аблировались в этаноле, кремний – в дистиллированной воде (рис.1). Абляция мишеней в жидкостях проводилась в течение 15 минут. Плотность мощности лазерного излучения на поверхности мишени составляла 10^8 - 10^9 Вт/см². Осаждение из раствора частиц оксида цинка на подложку из оксида индия-олова (Indium Tin Oxide, ITO) проводилось методом спин-коутинга. Несколько капель раствора наносились на подложку размерами 25x25 мм², которая приводилась во вращение с частотой 300 об./с до полного высыхания растворителя, и затем процесс повторялся до образования пленки достаточной плотности.

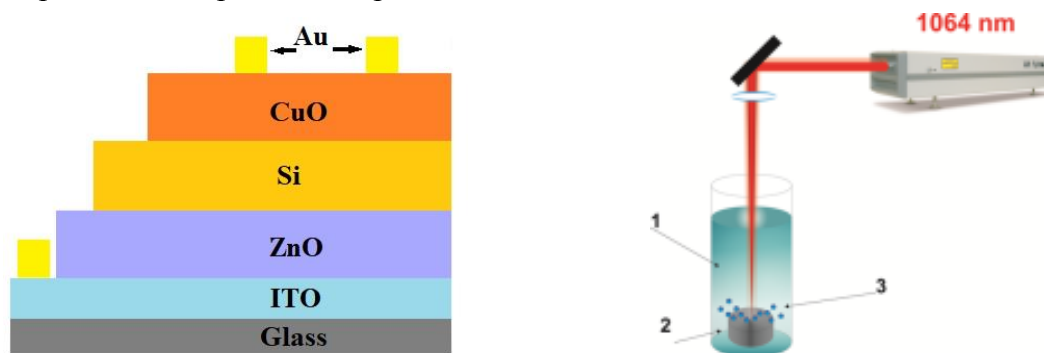


Рис.1. – Принципиальная схема гетероструктурного фотовольтаического элемента (слева) и схема эксперимента (справа) по получению наноразмерных частиц при лазерной абляции в жидкости (1- кювета с раствором, 2- твердотельная мишень, 3- наночастицы)

Морфологию и структуру полученных НЧ и поверхностных структур анализировали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), абсорбционной и рамановской спектроскопии. Измерения спектров поглощения проводились на спектрофотометре Cary-500 Scan при комнатной температуре в диапазоне длин волн от 200 до 700 нм в кварцевой кювете толщиной 1 см.

2. Результаты и их обсуждение

Как следовало из результатов исследований морфологии полученных частиц методом просвечивающей электронной микроскопии, разработанный метод синтеза позволяет получать сферические наночастицы со средним размером 5-30 нм. В качестве примера на рис. 2 приведено ПЭМ изображение наночастиц кремния и оксида цинка. Наночастицы Si, полученные лазерной абляцией в этаноле, имели форму близкую к сферической и сравнительно небольшие размеры (5 нм). Микрофотографии частиц ZnO показывают группы, состоящие из отдельных почти сферических частиц. Средний диаметр частиц находится в диапазоне 10-20 нм.

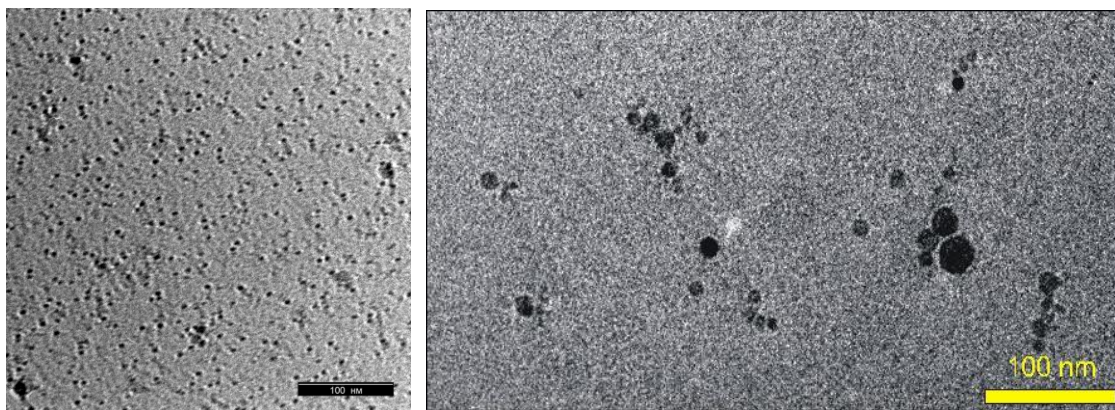


Рис. 2. – ПЭМ изображение наночастиц кремния в этаноле и наночастиц оксида цинка, полученных лазерной абляцией в дистиллированной воде

Для установления оптических характеристик растворов полученных наночастиц использовались методы абсорбционной спектроскопии. Типичный спектр поглощения коллоидного раствора полученных наночастиц оксида цинка состоял из широкой полосы в УФ области спектра с характерным для полупроводниковых материалов быстрым подъемом поглощения вблизи границы запрещенной зоны. Такой вид спектра поглощения с подъемом на длине волны $\lambda \sim 370$ нм (рис. 2) соответствует образованию частиц монооксида цинка [3].

Спектры поглощения, приведенные в координатах $(\alpha h\nu)^2$ от $(h\nu)$, позволяют оценить ширину запрещенной зоны полупроводника. Согласно теории межзонных оптических переходов, в полупроводниках в случае разрешенных прямых переходов зависимость коэффициента поглощения α от энергии фотона $h\nu$ выражается следующим образом [4]:

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (h\nu > E_g)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны. Коэффициент A обратно пропорционален энергии. Для оценки ширины запрещенной зоны E_g , следует построить график зависимости $(\alpha h\nu)^2$ от $h\nu$.

На рис. 3 справа представлен график зависимости $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотона $h\nu$ для наночастиц ZnO. Кривые экстраполированы прямыми до точки пересечения с осью абсцисс. Коэффициент поглощения α оценивался из измеренной оптической плотности D и толщины поглощающего слоя l , используя соотношение $\alpha = D / 0.43 \cdot l$. Как можно видеть, ширина запрещенной зоны составила около 3,0 эВ, что несколько меньше, чем у массивного материала ($E_g = 3,37$ эВ). Это может быть вызвано как размерным эффектом, так и образованием дефектных уровней энергии вблизи дна зоны проводимости вследствие, например, нестехиометричности процесса абляции.

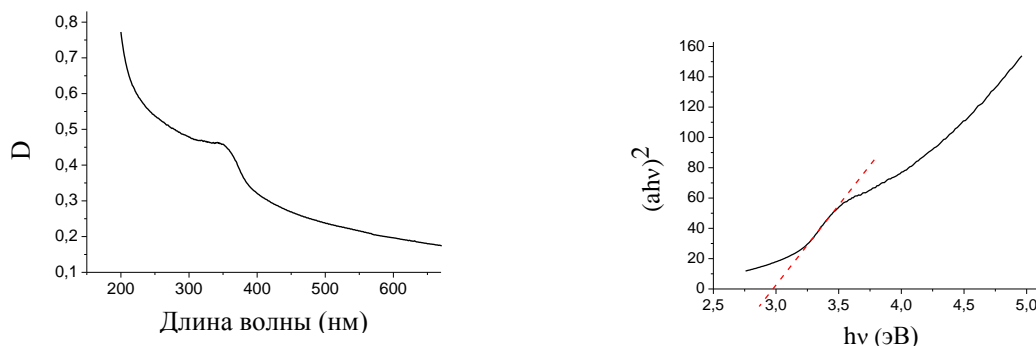


Рис. 3. – Абсорбционный спектр раствора наночастиц ZnO в воде, полученного методом лазерной абляции (слева), и тот же спектр в координатах $(\alpha h\nu)^2$ от $h\nu$ (справа)

Для исследования морфологии осажденных на ITO структур был использован сканирующий электронный микроскоп LEO-1420. На рис. 4 приведено изображение поверхности с нанесенным ZnO. Как можно видеть, полученная структура достаточно однородна, агломераты наночастиц не превышают 50 нм.

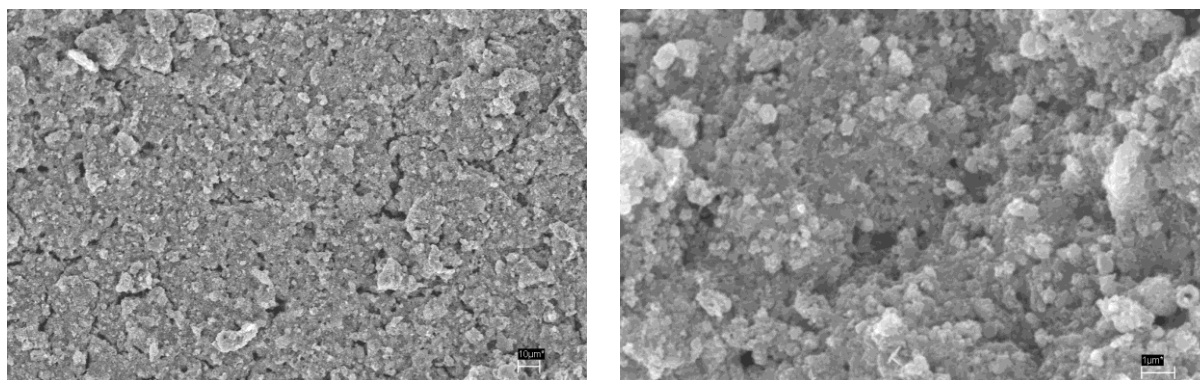


Рис. 4. – Микрофотографии структуры ZnO, осажденной на ITO методом спин-коутинга, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Заключение

Таким образом, метод лазерной абляции может быть эффективным средством получения наночастиц кремния и оксидов меди (CuO) и цинка (ZnO) перспективных для применения в солнечных элементах нового поколения. Показано, что состав, структуру и оптические свойства синтезированных частиц можно изменять, варьируя экспериментальные условия. Продемонстрирована возможность формирования пленочных структур путем осаждения и сборки коллоидных частиц в организованные структуры на поверхности подложки из оксида индия-олова (ITO)

Литература

1. Fully metal oxide charge selective layers for n-i-p perovskite solar cells employing nickel oxide nanoparticles / K. Cagataycli, M. Ozenbas // *Electrochimica Acta*. – 2018. – Vol. 263, № 10. – P. 338-345.
2. Physical and Analytical Electrochemistry, Electrocatalysis, and Photoelectrochemistry: Enhancing the Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cells with Rare-Earth

- Metal Oxide Nanoparticles / P.L. Kharel, F.P. Zamborini, B.W. Alphenaar // J. Electrochem. Soc. – 2018. – Vol. 165, № 3. – P. H52-H56.
3. Fabrication and Characterization of CuO-based Solar Cells / H. Kidowaki, T. Oku, T. Akiyama, A. Suzuki, B. Jeyadevan, J. Cuya // Journal of Materials Science Research. – 2012. – Vol. 1, № 1. – P. 138-143.
 4. Solution-processed zinc oxide nanoparticles as interlayer materials for inverted organic solar cells / M.A. Ibrahim, H.-Y. Wei, M.-H. Tsai, K.-C. Ho, J.-J. Shyue, C.W. Chu // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2013. – Vol. 108. – P. 156-163.
 5. Performance Improvement of TiO₂/CuO Solar Cell by Growing Copper Particle Using Fix Current Electroplating Method / M. Rokhmat, E. Wibowo, S. Khairurrijal, M. Abdullah // Procedia Engineering. – 2017. – Vol. 170. – P. 72-77.
 6. CuO Nanoparticles Based Bulk Heterojunction Solar Cells: Investigations on Morphology and Performance / A.P. Wanninayake, S. Gunashekar, S. Li, B.C. Church, N. Abu-Zahra // J. Sol. Energy Eng. – 2015. – Vol. 137 №3. – P. 031016 (7 pp).
 7. Efficient Hybrid Solar Cells from Zinc Oxide Nanoparticles and a Conjugated Polymer / W.J.E. Beek, M.M. Wienk, R.A.J. Janssen // Advanced Materials. – 2004. – Vol. 16, № 12. – P. 1009-1013.
 8. Efficient, low-dimensional nanocomposite bilayer CuO/ZnO solar cell at various annealing temperatures / Iqbal K., Ikram M., Afzal M. et al. // Mater. Renew. Sustain. Energy. – 2018. – Vol. 7. – P. 4.
 9. Лазерный синтез и модификация композитных наночастиц в жидкостях // Н.В. Тарасенко, А.В. Буцень // Квантовая электроника. – 2010. – Т. 40, № 11. – С. 986–1003.

Физика конденсированного состояния, наноструктур и материалов

Переходные тепловые процессы в термоэлектрическом элементе

Ю. И. Бохан, А. А. Варнава

*Витебский филиал Учреждение образования "Белорусская Государственная Академия связи", Беларусь, г. Витебск, 210604, ул. Ильинского, 45.
E-mail: yuibokhan@gmail.com*

Предложена модель термоэлемента с ветвями из материалов, обладающими отрицательным температурным коэффициентом сопротивления. Методами расширенной необратимой термодинамики получена система уравнений, описывающая процесс переноса тепла и заряда. Представлены результаты расчета характера переноса тепла и заряда для различных соотношений времен релаксации.

Ключевые слова: термоэлемент, термистор, нанокерамика.

Введение

Развитие беспроводных систем связи, сотовой телефонии приводит к непрерывному ужесточению требований к системам телеметрии и связи [1]. Особенности требования предъявляются к устойчивости таких систем как к внешним, так и внутренним воздействиям. Для решения проблемы термоустойчивости в настоящее время используются два основных подхода: создание термостабильных элементов систем или термоизоляция. Однако во всех методах необходимо измерение температуры или теплового потока. Здесь перспективным представляется первое направление при использовании нелинейных элементов, которые, одновременно с измерением температуры, могут утилизировать тепло. К ним относятся термоэлектрические элементы.

1. Метод исследования

В основе любого термоэлектрического охлаждающего прибора лежит элементарный термоэлемент, представляющий собой соединенные последовательно две полупроводниковые ветви, одна из которых обладает электронной, а другая дырочной проводимостью. При заданном токе величина понижения температуры зависит от тепловой нагрузки на нем [2]. Для увеличения коэффициента добротности термоэлемента в настоящее время считаются наиболее перспективными материалы на основе теллурида висмута [3]. Однако они имеют узкий диапазон градиента температур и сложность в производстве. Поэтому представляется интересным разработка материалов из проводящих полупроводниковых керамик на основе оксидов переходных металлов или композиционных материалов [4]. Особый интерес представляют керамические материалы, обладающие отрицательным температурным коэффициентом сопротивления (термисторы с ОТКС) [5]. Такие материалы могут изменять величину проводимости в широких пределах, что открывает хорошие перспективы их использования в качестве материалов ветвей термоэлементов.

1.1 Материалы с ОТКС

Оксидные керамические материалы с помощью процесса управляемой валентности возможно перевести в состояние полупроводника. Для этого обычно используются разные методы, такие как, метод восстановления, т.е. обжиг керамики в восстановительной среде, неизовалентного замещения. В этом случае удастся получить приемлемую проводимость при сохранении низкой теплопроводности. В керамических материалах возможно значительное усиление механизма рассеяния при низкой теплопроводности, что и приводит к увеличению добротности [2].

Так, например, ряд шпинелей при изоморфном замещении переходят в

состояние полупроводниковой проводимости с ОТКС. Легирование оксида никеля литием в составе шпинели приводит к резкому увеличению проводимости за счет замены ионами лития ионов никеля в октаэдрических позициях. Образование твердого раствора с некомпенсированным зарядом позволяет варьированием концентрации лития создавать различный тип проводимости.

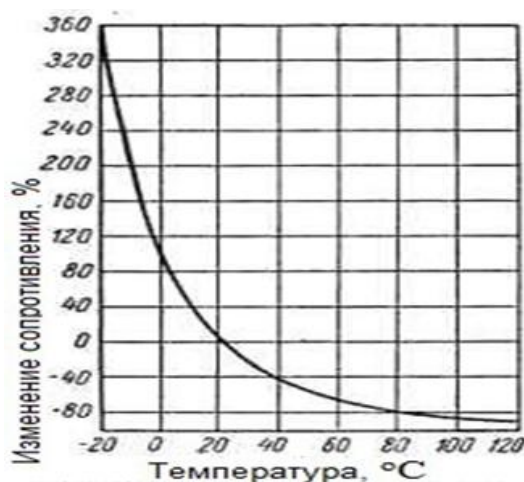


Рис. 1. Типичная зависимость сопротивления от температуры для термистора с ОТКС.

Преобладающей моделью проводимости термисторов с ОТКС является модель прыжковой проводимости в приближении "неадиабатического" полярона малого радиуса приводящая к существенной температурной зависимости проводимости [6]:

$$\sigma = \pi^2 \frac{\frac{3}{2} e^2 l^2 J^2 E^{-1/2}}{h(kT)^2} \exp(-E/kT), \quad (1)$$

где: l — эффективная длина прыжка, J — параметр рассеяния, E — энергия активации прыжка, T — температура. Такая нелинейная температурная зависимость электропроводности приводит к существенно неравновесному процессу переноса теплоты и заряда в ветвях термоэлемента. Кроме того, следует отметить, что в случае термоэлектрического эффекта процесс, как будет показано ниже, носит и нелокальный по координате и времени характер.

1.2 Метод расширенной необратимой термодинамики

Одной из наиболее последовательных и детально разработанных термодинамических теорий, не опирающихся на принцип локального равновесия и учитывающих также пространственную нелокальность процессов переноса, является, так называемая, расширенная необратимая термодинамика (РНТ) [7]. Помимо классических независимых переменных, используемых локально равновесной термодинамикой необратимых процессов, РНТ для описания состояния системы вдали от локального равновесия использует в качестве новых независимых переменных диссипативные потоки, т.е. в нашем случае, поток тепла q и поток заряда I . Таким образом, в локально-неравновесной системе энтропия S является функцией не только классических переменных, но и диссипативных потоков:

$$S = S \{U(x, t), v(x, t), C(x, t), q(x, t), I(x, t)\}. \quad (2)$$

Следует заметить, что с физической точки зрения новые переменные существенно отличаются от классических. Если классические переменные подчиняются законам сохранения и изменяются относительно медленно в процессе

эволюции системы, то потоки в общем случае не подчиняются законам сохранения и являются относительно "быстрыми" переменными, скорость изменения которых при релаксации системы к локальному равновесию может быть высока. Используя расширенный набор независимых переменных в определении локально-неравновесной энтропии (2) РНТ приводит к дифференциальным уравнениям для диссипативных потоков эволюционного (релаксационного) типа:

$$q + \tau_T \frac{\partial q}{\partial t} = -\lambda \nabla T - l^2 \nabla^2 q, \quad (3)$$

$$\tau_e \frac{\partial i}{\partial t} = -(i - \sigma_e E'), \quad (4)$$

где $E' = E - T \nabla(T^{-1} \mu_e)$, τ_T, τ_e – времена релаксации теплоты и заряда соответственно, l – характерная длина нелокальности, σ_e – проводимость, μ_e – химический потенциал, λ – коэффициент теплопроводности, E – напряженность электрического поля, T – температура. Таким образом, включение диссипативных потоков в ряд независимых переменных приводит к тому, что эти потоки уже не определяются градиентом соответствующего потенциала переноса, как в классическом локально-равновесном случае, а являются решениями эволюционных уравнений (3) - (4). Эти уравнения описывают процесс релаксации диссипативных потоков к своим локально-равновесным значениям.

1.3 Метод решения

При анализе системы уравнений (3-4) будем использовать следующие приближения. Считаем, что коэффициент теплопроводности и время релаксации теплоты не зависят от температуры и постоянны. Такое допущение в первом приближении достаточно корректно в связи с тем фактом, что вычисление времени релаксации теплоты необходимо проводить с учетом распространения тепла в системе.

Для τ_e примем известное выражение для времени релаксации электронов проводимости невырожденного атомного полупроводника $\tau_e \sim \varepsilon^{-1/2} T^{-1}$ [8], где ε – энергия порядка ширины запрещенной зоны полупроводника. Такое выражение для времени релаксации заряда является приближением, имеющим температурную зависимость.

Обычно считают, что химпотенциал не зависит от температуры и равен, приблизительно, энергии Ферми. Однако для невырожденного полупроводника с наличием температурной нелинейной зависимости проводимости (1) необходим учет температурной зависимости химического потенциала [9], который имеет логарифмическую зависимость от температуры:

$$\mu_e = kT \ln \left[\frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \right] < 0, \quad (5)$$

где k – постоянная Больцмана.

Таким образом, задача расчета переноса теплоты в рассматриваемой системе является нестационарной. Для ее решения будем предполагать модель одномерной, и отбрасывать члены второго порядка малости по градиентам температуры. Начальные и граничные условия считаем стандартными [7]. Такие допущения позволяют провести качественный анализ характера распространения теплоты и заряда в системе. Модель рассматриваем на расстояниях порядка размера зерна.

2. Результаты и их обсуждение

Результаты численного моделирования при указанных выше предположениях представлены на рис. 2. При решении анализ системы (3-4) проводился для различных

соотношений τ_T/τ_e и использовалось безразмерное время t/τ_T .

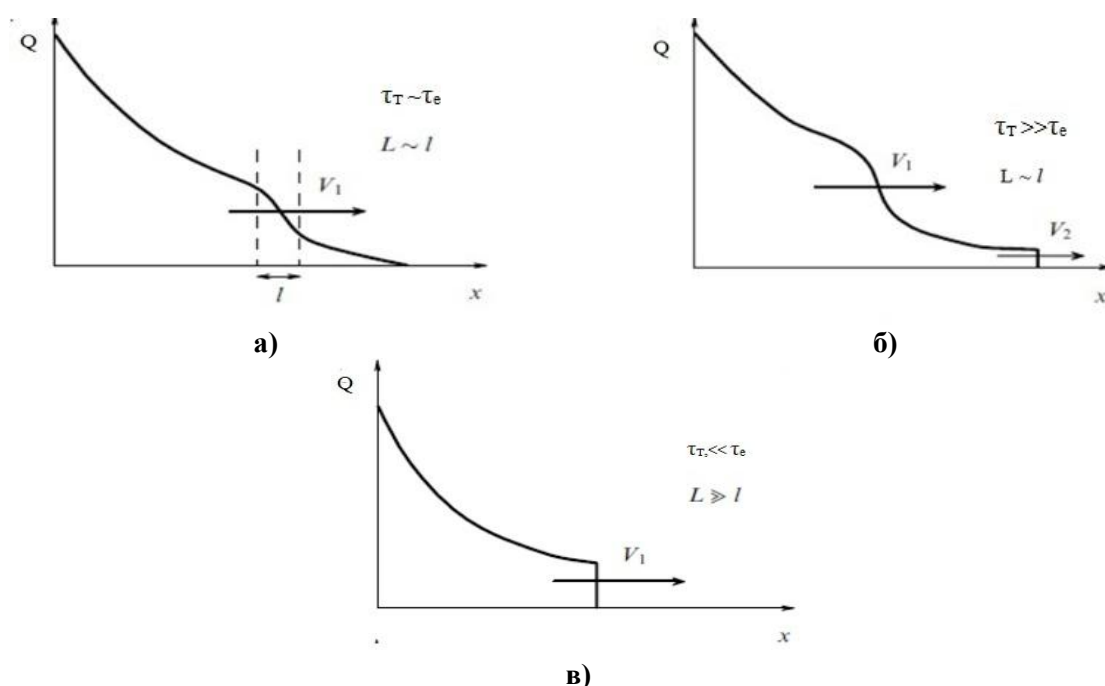


Рис. 2. Распространение теплоты при различных соотношениях τ_T , τ_e , L , l .

На рис. 2а представлен результат моделирования при условии, что времена релаксации теплоты и заряда близки. В этом случае распространение теплоты происходит практически одновременно с зарядовой плотностью и носит характер, близкий по форме уединенной волны. В случае, когда $\tau_T \gg \tau_e$ (рис.2б), происходит разрыв фронта распространения и волна джоулева тепла V_2 опережает собственно волну переноса теплоты из-за градиента температуры. Таким образом, в этом случае формируются две волны, которые разделены в пространстве. При этом на длине перескока заряда не успевает произойти релаксация тепла, и система находится в локально неравновесном состоянии. Иными словами, перенос заряда формирует локально неравновесное состояние, в котором поток заряда является быстрой переменной. В случае, когда $\tau_T \ll \tau_e$ (рис.3в), релаксация теплоты происходит быстрее, чем перенос заряда, и формируется фронт распространения тепла, совпадающий с переносом заряда. Здесь необходимо отметить, что крутизна фронта определяется механизмом прыжковой проводимости и сделанными при расчете приближениями. Режим переноса тепла будет особенно проявляться в функционально-градиентных материалах [4], особенно по границам зерен. Создавая регулярную структуру с требуемыми соотношениями времен релаксации можно добиться волнового характера переноса теплоты и заряда, что позволит создать устройства, одновременно измеряющие и регулирующие температуру.

Заключение

Рассмотренный в работе локально-неравновесный процесс переноса тепла и заряда может быть реализован в термоэлементах с использованием в качестве материалов ветвей полупроводников с отрицательным коэффициентом сопротивления. Такие материалы могут позволить реализовать одновременное измерение и преобразование тепловых потоков.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (Физматтех)», подпрограмма «Нanomатериалы и

Литература

1. Назаров А.В. и др. Современная телеметрия в теории и практике. – СПб.: Наука и техника, 2007. – 672 с.
2. Самойлович А.Г. Термоэлектрические и термомагнитные методы превращения энергии: Конспект лекций. – М.: Издательство ЛКМ, 2007. – 224 с.
3. Handbook of Thermoelectrics / Ed. D.M. Rowe. – CRC Press, 1995. – 685 pp.
4. Дмитриев А.В., Звягин И.П. / Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // УФН. – 2010. – Т. 180, №8. – С. 821-838.
5. Вихор Л.Н. / Функционально-градиентные материалы и термоэлементы на их основе // Термоэлектричество. – 2007. – №1. – С. 7-22.
6. Feteira A. / Negative Temperature Coefficient Resistance (NTSR) Ceramic Thermistors: An Industrial Perspective // J. Am. Ceram. Soc. – 2009. – Vol. 92, №5. – P. 967-983.
7. Шнеллер А. Термисторы // Аморфные и поликристаллические полупроводники / Под ред. В. Хейванга. – М.: Мир. – 1987. – С.75 – 100.
8. Жоу Д., Касас-Баскес Х., Лебон Дж. Расширенная необратимая термодинамика. – Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика»; Институт компьютерных исследований, 2006. – 528 с.
9. Аскеров Б.М. Электронные явления переноса в полупроводниках. – М.: Наука, 1985. – 320 с.
10. Давыдов А.С. Теория твердого тела. – М.: Наука, 1976. – 640 с.

Transitive thermal processes in the thermocouple with negative temperature coefficient of resistance

Y.I. Bokhan, A.A. Varnava

*Vitebsk branch of the Belarus State Academy of communication, Belarus, Vitebsk,
210604, Ilinsky str., 45.*

E-mail: yuibokhan@gmail.com

Abstract

The model of a thermoelement with branches from the materials, possessing in negative temperature factor of resistance is offered. Methods of the expanded irreversible thermodynamics receive the system of the equations describing process of carrying over of heat and a charge. Results of calculation of character of carrying over of heat and a charge for various parities of times of a relaxation are presented.

Keywords: thermoelement, thermistor, nanoceramics.

Обратимая фотодеградация ИК люминесценции коллоидных квантовых точек Ag_2S

И.Г. Гревцева, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Т.С. Кондратенко, С.В. Асланов

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», 39406, Воронеж, Россия

E-mail: grevtseva_ig@mail.ru

Установлены процессы обратимой фотодеградации ИК люминесценции коллоидных квантовых точек (КТ) Ag_2S под действием возбуждающего излучения с длинами волн 445, 660, 808 нм при падающей мощности 10-200 мВт в температурном интервале 77-350 К. Предположено, что в основе механизма фотодеградации ИК люминесценции коллоидных КТ Ag_2S лежит фотохимический процесс преобразования центров излучательной и безызлучательной рекомбинации. Показано, что процесс темнового восстановления фотолюминесценции при 300 К идет с энергией 0.88-0.94 эВ с характерным временем 10^4 с. Формирование центров безызлучательной рекомбинации объяснено захватом неравновесных носителей заряда на локализованные состояния, включая оборванные связи на интерфейсах КТ, а также дефекты, играющие роль центров ИК люминесценции. В последующем происходит их преобразование в малоатомные кластеры, которые термически нестабильны.

Ключевые слова: фотодеградация, ИК люминесценция, коллоидные квантовые точки Ag_2S .

Введение

Полупроводниковые коллоидные квантовые точки (КТ) являются перспективными материалами для современной науки и техники, благодаря своим уникальным размерно-зависимым оптическим свойствам. В центре внимания находится стабильность и эффективность люминесцентных свойств КТ, поскольку изменение квантового выхода фотолюминесценции коллоидных КТ при воздействии лазерного излучения является одной из проблем на пути успешного практического применения коллоидных КТ. На сегодняшний день, в этом направлении известны исследования, внимание которых в основном сосредоточено на фотоиндуцированной модификации люминесцентных свойств КТ CdSe , CdSe/ZnS и CdTe [1,2]. Существует множество возможных причин фотоиндуцированной трансформации люминесцентных свойств коллоидных КТ, например: фотоокисление поверхности КТ, приводящее к изменению числа поверхностных дефектов; фотоионизация КТ вследствие захвата носителей заряда поверхностными ловушками; фоторастворение и фотокоррозия, приводящие к изменению величины размерного эффекта КТ; обмен возбужденных носителей заряда между КТ и поверхностными лигандами и т.д.

В данной работе обсуждаются закономерности обратимой деградации ИК люминесценции ансамблей коллоидных КТ Ag_2S в желатине и пассивированных тиогликолевой кислотой (TGA) с участием локализованных состояний и центров люминесценции, расположенных на интерфейсах. Фотохимическая активность самого соединения сульфида серебра и известные в настоящее время фотопроцессы в коллоидных КТ Ag_2S , инициируемые воздействием лазерного излучения, ставят проблему достижения долгосрочной стабильности спектральных свойств КТ Ag_2S , и, следовательно, ограничение их применимости. Таким образом, вопрос фотостабильности люминесцентных свойств КТ Ag_2S представляет собой актуальную нерешенную к настоящему времени задачу. Исследование механизмов, вызывающих нестабильность люминесцентных свойств КТ Ag_2S при воздействии излучения, откроет возможность эффективного управления их оптическими свойствами.

1. Исследуемые образцы

Образцами для исследований служили ансамбли коллоидных КТ Ag_2S , стабилизированные желатиной, а также КТ Ag_2S , пассивированные TGA. Сравнение результатов для двух типов образцов позволяло выделить области локализации и установить роль молекул стабилизатора в процессах деградации люминесценции под действием возбуждающего излучения.

Синтез КТ Ag_2S в желатине осуществляли двухструйным сливанием водных растворов AgNO_3 и Na_2S в термостатируемый реактор, при постоянном перемешивании. Реактор содержал 2% раствор фотографической инертной желатины при 70°C. Далее КТ Ag_2S в желатине подвергали термообработке при 90 °C и постоянном перемешивании в течение 3 часов.

Коллоидные КТ Ag_2S , пассивированные TGA, получали путём сливания двух перкурсов. Первый – $\text{AgSCH}_2\text{COONa}$, получаемый при смешивании водных растворов AgNO_3 и TGA в эквимольных соотношениях, с последующим доведением при помощи NaOH уровня pH до 10. Второй – свежеприготовленный раствор Na_2S . Далее КТ высаживали этанолом или ацетоном и центрифугировали для удаления побочных продуктов реакции, а затем повторно растворяли в дистиллированной воде.

Анализ ПЭМ изображений высокого разрешения (с помощью JEOL HRes Carl Zeiss Libra microscope) показал дифракцию от (031) атомных плоскостей моноклинной решетки Ag_2S (группа симметрии P 21/c). Размер коллоидных КТ устанавливали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Libra 120 (Carl Zeiss, Germany). Анализ данных ПЭМ показал, что средние размеры коллоидных КТ Ag_2S в желатине составляют 1.9 ± 0.3 нм, а в TGA – 2.3 ± 0.4 нм. Разброс по размерам для КТ Ag_2S в ансамбле достигал 30 %.

2. Методики оптических исследований

Спектры оптического поглощения КТ Ag_2S записывали на спектрофотометре USB2000 с источником излучения USB-DT (Ocean Optics, USA).

Исследования спектров люминесценции, а также спектров возбуждения люминесценции коллоидных КТ проводили с помощью автоматизированного спектрального комплекса на базе дифракционного монохроматора МДР-23 (ЛОМО). Фотоприемником в ближней ИК области служил высокостабильный малощумящий фотодиод PDF10C/M (Thorlabs Inc., USA) с встроенным усилителем. В качестве источника возбуждения люминесценции использовали 150 Вт ксеноновую лампу и дифракционный монохроматор МДР-41. Управление работой комплекса осуществляли автоматически PC Celeron-433 с помощью блока сопряжения. При измерении спектров стационарной люминесценции в качестве источников возбуждения применяли лазерные диоды LD PLTB450 (Osram, Germany) с излучением на длине волны 445 нм (500 мВт) и LPC-826 (Mitsubishi, Japan) с излучением на длине волны 660 нм (200 мВт) и 808 нм (500 мВт).

Наносекундную кинетику ИК люминесценции КТ Ag_2S исследовали с помощью системы Pico Quant Time Harp 260 Pico Single TCSPC время-коррелированного счета фотонов с однофотонным детектором InGaAs KIT-IF-25C (Micro Photon Devices, Италия). В качестве источников возбуждающего источника использовали полупроводниковые импульсные лазеры PICOPOWER LD375 (длина волны 375 нм, длительность импульса 60 пс) и PICOPOWER LD660 (длина волны 660 нм, длительность импульса 50 пс) (AlphaLas, Германия). Временное разрешение данной конфигурации установки составляло 0.5 нс и ограничивалось характеристиками однофотонного детектора.

4. Экспериментальные результаты и их обсуждения

4.1. Спектральные свойства коллоидных КТ Ag_2S

Для ансамблей коллоидных КТ Ag_2S в желатине характерна широкая полоса оптического поглощения в области 2.5-6.0 эВ (рис.1, б, кривая 1). Перегиб, обусловленный экситонным переходом в КТ, располагался в области 2.85 ± 0.05 эВ. Размытие отчетливого экситонного максимума вызвано имеющейся дисперсией КТ по размерам в ансамбле. В длинноволновой части спектра оптического поглощения наблюдали заметную оптическую плотность в области 1.6 – 2.5 эВ, что обусловлено размерной дисперсией КТ Ag_2S , а также поглощением света примесными состояниями, выступающими в роли локализованных состояний, часть которых является центрами излучательной рекомбинации [3]. Спектры оптического поглощения КТ Ag_2S в TGA имеют вид, аналогичный спектрам КТ Ag_2S в желатине, что указывает на общую природу оптических переходов, в обоих образцах. Однако энергия экситонного перехода в поглощении составляет 1.8 эВ. Смещение относительно энергии экситона в КТ Ag_2S в желатине вызвано размерным эффектом и отличием средних размеров КТ в двух исследуемых ансамблях.

Для коллоидных КТ Ag_2S в желатине характерна рекомбинационная ИК люминесценция (рис. 3). Максимум полосы люминесценции расположен при 1.00 – 1.05 эВ, а полуширина полосы составляет 0.12 – 0.26 эВ (рис.3). Возбуждение люминесценции возможно как излучением, приходящимся на область экситонного поглощения КТ Ag_2S (2.8 - 3.1 эВ), так и за краем собственного поглощения (1.5 – 1.9 эВ). Замена стабилизатора коллоидных КТ Ag_2S с желатины на TGA приводит к коротковолновому сдвигу максимума полосы свечения к 1095 ± 4 нм (рис. 3, кривая 3). Это обстоятельство указывает на то, что центры ИК фотолюминесценции КТ Ag_2S расположены вблизи их интерфейсов. Поляризующее действие функциональных групп TGA сказывается на положении максимума свечения.

4.2. Фотодеградация люминесцентных свойств коллоидных КТ Ag_2S

Установлено, что по мере увеличения времени действия возбуждающего излучения на ансамбли коллоидных КТ Ag_2S , спектры оптического поглощения до и после фотозасветки не изменяются. Это обстоятельство указывает на то, что процесс фототравления КТ Ag_2S практически отсутствует и не оказывает заметного влияния на исследуемые особенности.

Для диспергированных в желатине КТ Ag_2S , характерные времена спада интенсивности люминесценции под действием излучения с длиной волны 445 нм, приходящегося на область экситонного поглощения, составляют 20-50 с (рис. 2 (а)). При возбуждении излучением с длиной волны 660 нм и 808 нм, приходящегося на область прямого возбуждения центра люминесценции, также имел место спад интенсивности люминесценции с характерными временами спада интенсивности люминесценции 50-100 с (рис. 2 (а)). Смена окружения интерфейса с желатины на TGA качественно не изменяет ситуации. Для всех трех длин волн возбуждающего излучения имеет место деградация ИК люминесценции (рис. 2 (б)). Это обстоятельство указывает на то, что наблюдаемый процесс фотодеградации ИК люминесценции характерен преимущественно для коллоидных КТ Ag_2S . Уменьшение температуры образцов коллоидных КТ Ag_2S до 77 К приводит к замедлению процесса деградации интенсивности ИК люминесценции (рис. 2 кривая 4). Это обстоятельство свидетельствует о деградации ИК люминесценции КТ Ag_2S за счет фотохимической реакции, протекание которой при 77 К затруднено.

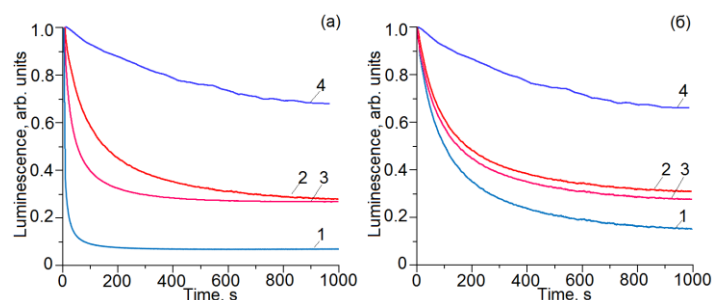


Рис. 2. Зависимости интенсивности фотолюминесценции от времени действия возбуждающего излучения для ансамблей коллоидных КТ Ag_2S стабилизированных в желатине – а, и TGA – б, возбуждаемой излучением с длинами волн 445 нм (кривая 1), 660 нм (кривая 2) и 808 нм (кривая 3), мощностью излучения 100 мВт при $T=300$ К, при $T=77$ К (кривая 4).

Степень деградации интенсивности ИК люминесценции коллоидных КТ Ag_2S возрастает с ростом мощности возбуждающего излучения для всех длин волн возбуждающего излучения (рис. 3).

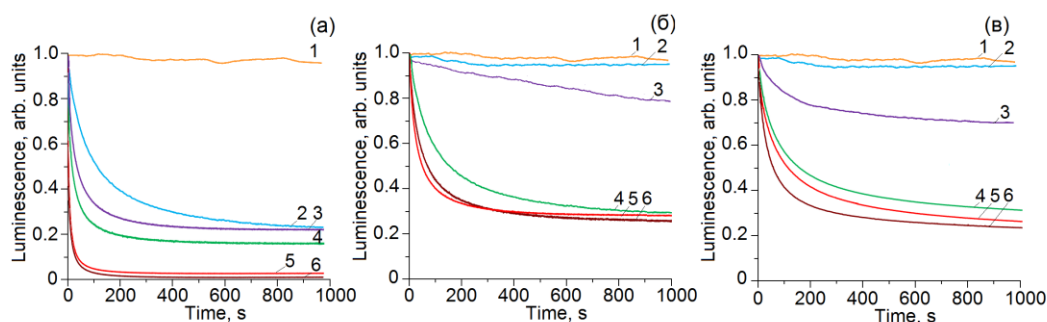


Рис. 3. Зависимости интенсивности фотолюминесценции КТ Ag_2S от времени действия возбуждающего излучения при различных мощностях возбуждающего излучения с длиной волны 445 нм – а; 660 нм – б; 808 нм – в. Мощности возбуждаемого излучения: 1 мВт (кривая 1), 10 мВт (кривая 2), 30 мВт (кривая 3), 60 мВт (кривая 4), 100 мВт (кривая 5), 200 мВт (кривая 6).

Деградация ИК люминесценции КТ Ag_2S является обратимой. Интенсивность люминесценции заметно восстанавливается в темноте. Энергия активации темного восстановления люминесценции составила 0.92 эВ в случае стабилизации КТ Ag_2S в желатине и 0.98 эВ - в случае пассивации КТ Ag_2S TGA. Кроме темного восстановления ИК люминесценции также обнаружено восстановление после нагревания образцов. Вероятно, наблюдаемый эффект фотоиндуцированной деградации люминесценции может быть обусловлен формированием под действием возбуждения новых каналов безызлучательной рекомбинации. Процесс формирования центров безызлучательной рекомбинации обеспечивается захватом неравновесных носителей заряда на локализованные состояния интерфейсов КТ, предположительно связан с образованием фотолитических атомов серебра, их последующим преобразованием в малоатомные кластеры – центры безызлучательной рекомбинации. Малоатомные кластеры, как правило, фото- и термонестабильны и могут разрушаться [4], что, вероятно, обеспечивает обратимость фотодеградации ИК люминесценции при выдерживании образцов в темноте, а также при повышенных температурах. Еще одним вероятным механизмом фотоиндуцированной деградации ИК люминесценции может быть ионизация КТ. Воздействие излучения на длине волны 445 нм (100 мВт) может

способствовать преодолению свободной дыркой потенциального барьера и выхода ее из КТ Ag_2S , что приводит к практически полной потере интенсивности излучательной рекомбинации (рис. 3а кривая 5,6). При воздействии излучения на длине волны 660 нм (100 мВт), эффекта полного тушения люминесценции КТ Ag_2S не наблюдается (рис. 3б, кривая 5,6). Вероятно, воздействие излучения с длиной волны 660 нм имеет меньшую вероятность выброса свободной дырки за пределы КТ Ag_2S .

Тушение люминесценции при экспонировании образцов осуществляется значительно сильнее, чем происходит сокращение среднего времени затухания люминесценции, что также указывает на возникновение дополнительного канала тушения люминесценции. Такой канал вероятен как перенос энергии электронного возбуждения непосредственно от центров ИК люминесценции в коллоидных КТ Ag_2S к центрам тушения, возникающим при экспонировании образцов. С другой стороны, падение интенсивности люминесценции при экспонировании образцов значительно превосходит уменьшение среднего времени жизни люминесценции. Это указывает на существование ещё одного механизма тушения ИК люминесценции, например захват носителей заряда на центр тушения, до их попадания на центр ИК люминесценции.

Заключение

В работе исследовали фотодеградацию ИК люминесценции КТ Ag_2S под действием излучения различных длин волн. Предположено, что фотодеградация является следствием двух процессов. Первый, это формирование неустойчивых матоатомных кластеров серебра, являющихся каналами безызлучательной рекомбинации, и распадающихся при повышенной температуре и в темноте. Тогда фотодеградация люминесценции является фотохимическим процессом. Второй, ионизация КТ за счёт ухода дырки в окружение, что приводит к падению квантового выхода люминесценции КТ Ag_2S . Выдерживание при повышенной температуре и в темноте будет способствовать возвращению носителей заряда в КТ и её нейтрализации. Тогда это фотофизический процесс. Исследование время-разрешённой люминесценции в ИК полосе показало сокращение среднего времени жизни люминесценции при длительном облучении, вызывающем фотодеградацию КТ Ag_2S . На основании расхождения эффективности тушения стационарной люминесценции и сокращения времени жизни люминесценции предложен процесс, согласно которого формирующиеся каналы безызлучательной рекомбинации тушат, как непосредственно центр ИК люминесценции, так и захватывают носители заряда до их попадания на центр люминесценции.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-32-00497 мол_а.

Литература

1. T. Uematsu et al. / Photoinduced Fluorescence Enhancement in Mono- and Multilayer Films of CdSe/ZnS Quantum Dots: Dependence on Intensity and Wavelength of Excitation Light // J. Phys. Chem. B. – 2005. – Vol.109, №18. – P. 8613–8618.
2. J. Ma et al. / Photostability of thiol-apped CdTe quantum dots in living cells: the effect of photo-oxidation // Nanotechnol. – 2006. – Vol. 17. – P. 2083–2089.
3. O.V. Ovchinnikov et al. / Optical and structural properties of ensembles of colloidal Ag_2S quantum dots in gelatin // Semiconductors. – 2015. – Vol. 49, №3. – P. 373–379.
4. A.N. Latyshev et al. / Photostimulated luminescence flash: From scientific photography to photonics of nanostructured materials // Opt. Spectrosc. – 2013. – Vol. 114, № 4. – P. 544–553.

Reversible photodegradation of IR luminescence of colloidal Ag₂S quantum dots

Ovchinnikov O. V., Grevtseva I.G., Smirnov M.S., Kondratenko T.S.

Voronezh State University, 394018, Voronezh, Russia

E-mail: grevtseva_ig@mail.ru

Processes of reversible photodegradation of IR luminescence of colloidal Ag₂S quantum dots (QDs) under effect of excitation of 405 and 660 nm and active power of 10-200 mW at temperature of 77-350 K were determined. It is shown that the photochemical process of transformation of centers of radiative and nonradiative recombination is the basis of photodegradation mechanism of IR luminescence of colloidal Ag₂S QDs. It is shown that the process of dark recovery of photoluminescence at 300 K is carried out with energy of 0.88-0.94 eV and characteristic time of 10⁴ s. The formation of centers of nonradiative recombination is explained by capture of nonequilibrium carriers on localized states, including IR luminescence centers and dangling bonds on the interfaces centers of QDs. Subsequently, they are converted into small atomic clusters, which are thermally unstable.

Keywords: photodegradation, IR luminescence, Ag₂S colloid quantum dots.

Исследование влияния концентрации электронов на оптические свойства тонких пленок InN

В. Д. Живулько^а, О. М. Бородавченко^а, А. В. Мудрый^а, М. В. Якушев^б

^а Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

^б Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: vad.zhiv@gmail.com

Проведены исследования люминесцентных свойств тонких пленок InN n-типа проводимости с различной концентрацией электронов в диапазоне $\sim 3.6 \cdot 10^{17} - 7.0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в широком интервале температур от 4.2 до 300 К. Определена зависимость изменения интенсивности, спектрального положения и полуширин полос ближкрасовой люминесценции тонких пленок InN от концентрации электронов.

Ключевые слова: нитрид индия, ближкрасовая люминесценция, тонкие пленки.

Введение

Многочисленные исследования показали, что в настоящее время наиболее высококачественные пленки InN n-типа проводимости могут быть сформированы методом молекулярно-лучевой эпитаксии на сапфировых подложках с концентрацией электронов не менее $\sim 3.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [1,2]. С момента получения высококачественных монокристаллических пленок InN с толщиной $\sim 7 - 12 \text{ мкм}$ и концентрацией электронов $n_e \sim 3.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ прошло более 15 лет, однако технологам не удалось снизить концентрацию собственных дефектов, в частности вакансий индия V_{In} , которые, наиболее вероятно, ответственны за n-тип проводимости материала [3,4]. Поэтому основной задачей технологов и исследователей является изучение физических свойств соединения InN и установление причин, приводящих к высокому уровню его легирования собственными дефектами структуры. Решение этой проблемы позволит расширить спектральную область использования светодиодов на основе твердых растворов InGaN и AlGaIn от 0.4 мкм до 2.0 мкм, что крайне необходимо для развития современной полупроводниковой оптоэлектроники [5].

1. Методика эксперимента

Тонкие пленки InN выращивались с использованием метода молекулярно-лучевой эпитаксии на сапфировых подложках [6]. Измерение спектров фотолюминесценции проводилось в интервале температур $\sim 4.2 - 300 \text{ К}$. Измерения при криогенных температурах $\sim 4.2 \text{ К}$ и $\sim 78 \text{ К}$ проводились с непосредственным погружением образцов в охлаждающую жидкость, находящуюся в специальном гелиевом и азотном криостатах, соответственно. При измерении спектров фотолюминесценции использовалось излучение ксеноновой лампы ДКСЭЛ – 1000 мощностью 1000 Вт с фильтрацией в области от 300 нм до 1300 нм. Сигналы люминесценции от образцов InN перефокусировались сферическим вогнутым зеркалом на входную щель дифракционного монохроматора МДР-23У с фокусным расстоянием зеркального объектива $f \sim 0.6 \text{ м}$ и обратной линейной дисперсией $\sim 52 \text{ Å/мм}$ – (решетка 300 штр./мм). В качестве детектора оптических сигналов использовалось фотосопротивление на основе полупроводникового соединения PbS (фирма «Hamamatsu», Япония), охлаждаемое в специальном криостате до температуры $\sim 80 \text{ К}$. Регистрация спектров фотолюминесценции проводилась на основе метода синхронного фазового детектирования с аналогово-цифровым преобразованием и записью спектров в файл компьютера.

2. Результаты и их обсуждение

Объектом исследования являлись тонкие пленки InN ($\sim 0.3 - 12$ мкм) n-типа проводимости с различной концентрацией электронов в диапазоне $\sim 3.6 \cdot 10^{17} - 7.0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, осажденные на сапфировые подложки с использованием метода молекулярно-лучевой эпитаксии. На Рис. 1 приведены нормированные спектры ближкравой фотолуминесценции тонких пленок InN с различной концентрацией электронов, снятые при температуре жидкого гелия ~ 4.2 К. На Рис. 1 видно, что в соединении InN ближкравая люминесценция вне зависимости от концентрации электронов характеризуется одиночной полосой, спектральное положение и полуширина которой определяются концентрацией электронов.

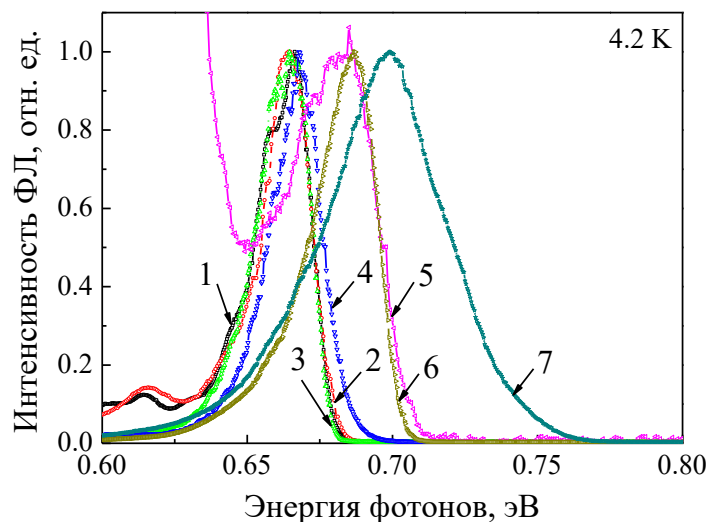


Рис. 1. Спектры ближкравой фотолуминесценции соединения InN с различной концентрацией электронов, снятые при 4.2 К (1 – $3.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, 2 – $5.4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, 3 – $7.0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, 4 – $1.0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, 5 – $2.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, 6 – $2.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, 7 – $7.0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$).

Для тонких пленок InN с наименьшей концентрацией электронов $\sim 3.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $\sim 5.4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ в спектрах фотолуминесценции в области энергий ~ 0.615 эВ присутствует дополнительная слабоинтенсивная полоса. Полоса обусловлена излучательной рекомбинацией неравновесных носителей заряда на акцепторных энергетических состояниях вблизи валентной зоны, т.е. может быть отнесена к излучательной рекомбинации свободных электронов из зоны проводимости с дырками, захваченными на глубокие акцепторные уровни в запрещенной зоне соединения InN. Наибольшую интенсивность эта полоса имела в спектрах люминесценции тонких пленок InN с концентрацией электронов $\sim 2.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Наиболее вероятной причиной этого является повышенная концентрация ростовых дефектов акцепторного типа в пленках InN из-за отклонения состава от стехиометрии. Смещение полосы ближкравой люминесценции в область высоких энергий с 0.664 эВ до 0.699 эВ и увеличение ее полуширины с 21 мэВ до 48 мэВ при 4.2 К при увеличении концентрации можно объяснить проявлением эффекта Бурштейна-Мосса. Очевидно, что увеличение концентрации электронов приводит к увеличению «оптической» ширины запрещенной зоны из-за повышения энергии уровня Ферми для электронов в соединении InN, как сильнолегированном полупроводнике. Аналогичный эффект смещения спектрального положения в высокоэнергетическую область и увеличение полуширины полос ближкравой люминесценции в зависимости от концентрации электронов был обнаружен для пленок InN при температурах эксперимента ~ 78 К и 300 К, Рис. 2.

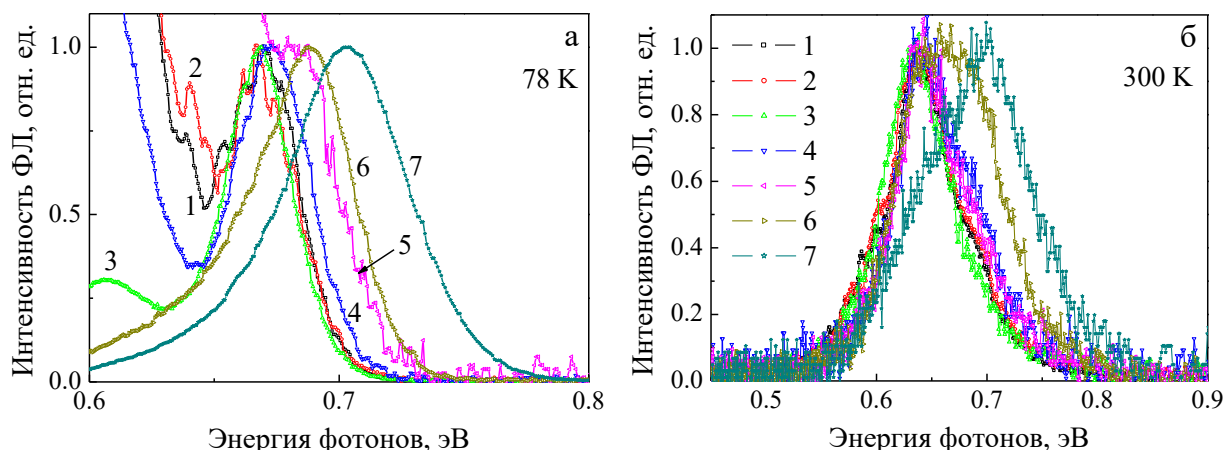


Рис. 2. Спектры ближкравой фотолюминесценции соединения InN с различной концентрацией электронов: 1 – $3.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, 2 – $5.4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, 3 – $7.0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, 4 – $1.0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, 5 – $2.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, 6 – $2.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, 7 – $7.0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

При этом важно отметить, что интенсивность ближкравой люминесценции значительно уменьшалась при повышении температуры от 4.2 К до 300 К. Наряду с уменьшением интенсивности высокоэнергетической полосы ближкравой люминесценции при 78 К происходит увеличение интенсивности полос в области энергий менее 0.65 эВ, относящихся к излучательной рекомбинации свободных электронов из зоны проводимости с дырками, локализованными на глубоких акцепторных уровнях собственных ростовых дефектов. Наиболее сильно этот эффект проявился для тонких пленок InN с концентрацией электронов менее $2.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. В спектрах фотолюминесценции InN с повышенной концентрацией электронов $2.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ наблюдалась только одиночная полоса ближкравой люминесценции прямозонного соединения InN.

На Рис. 3 приведена зависимость изменения энергетического положения полос ближкравой люминесценции от концентрации электронов для трех температур измерения 4.2, 78 и 300 К.

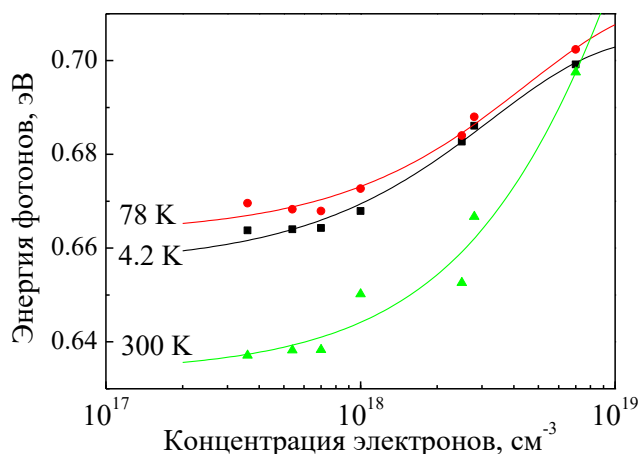


Рис. 3. Зависимость положения полосы ближкравой люминесценции от концентрации электронов для различных температур.

Как видно, во всех случаях происходит высокоэнергетическое смещение полос фотолюминесценции, характерное для сильно легированных прямозонных полупроводников n-типа проводимости.

В Табл. 1 приведены основные характеристики полосы ближкравой люминесценции соединения InN для всего диапазона концентраций, измеренные для трех температур 4.2, 78 и 300 К.

Таблица 1. Основные характеристики полосы ближкравой люминесценции.

Концентрация носителей заряда, см ⁻³	Положение полосы ближкравой люминесценции, эВ			Полуширина ближкравой люминесценции, мэВ		
	4.2 К	78 К	300 К	4.2 К	78 К	300 К
$3.6 \cdot 10^{17}$	0,664	0,669	0,64	21	39	67
$5.4 \cdot 10^{17}$	0,664	0,668	0,64	18	36	78
$7.0 \cdot 10^{17}$	0,664	0,668	0,64	22	31	70
$1.0 \cdot 10^{18}$	0,668	0,673	0,65	20	38	85
$2.5 \cdot 10^{18}$	0,683	0,684	0,66	39	40	78
$2.8 \cdot 10^{18}$	0,686	0,688	0,67	25	49	109
$7.0 \cdot 10^{18}$	0,699	0,702	0,70	48	57	119

При измерении температурной зависимости спектрального положения полос ближкравой люминесценции для пленок InN с концентрацией электронов $3.6 \cdot 10^{17}$ – $7.0 \cdot 10^{17}$ см⁻³ выявлен эффект с S-образной характеристикой смещения (низкие энергии, высокие энергии и затем низкие энергии). Сущность эффекта состоит в перераспределении носителей заряда по энергетическим состояниям, которые образуются в локальных областях кристаллической решетки из-за флуктуаций потенциала, т.е. перераспределением носителей заряда между энергетическими уровнями, локализованных состояний. При повышении температуры и определенной величине флуктуаций потенциала в кристаллической решетке возможно термическое высвобождение носителей заряда из высокоэнергетических состояний.

Заключение

Общий анализ люминесцентных данных, представленных на Рис. 1–3 и Табл. 1, позволяет заключить, что пленки InN с меньшей концентрацией электронов $\sim 3.6 \cdot 10^{17}$ см⁻³ и $\sim 5.4 \cdot 10^{17}$ см⁻³ имеют более совершенную электронную структуру и, соответственно, оптические свойства. При этом пленки InN с концентрацией $\sim 5.4 \cdot 10^{17}$ см⁻³ характеризуются наибольшей интенсивностью полосы ближкравой люминесценции и наименьшей полушириной при криогенных температурах ~ 4.2 К. Этот факт указывает на более высокое качество структуры и меньшую величину остаточных напряжений в пленках InN с такой концентрацией электронов.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, проект Ф16М-040. Авторы выражают благодарность профессору W.J. Schaff (Cornell University, Ithaca, NY, USA) за предоставление тонких пленок нитрида индия.

Литература

1. Mi Z., Zhao S. / Extending group-III nitrides to the infrared: Recent advances in InN // Phys. Stat. Sol. B. – 2015. – Vol. 252, № 5. – P. 1050–1062.
2. Wu J. / When group-III nitrides go infrared: New properties and perspectives // J. Appl. Phys. – 2009. – Vol. 106. – P. 011101-11–011101-28.
3. Butcher K.S.A., Fernandes A.J., Chen P.P.-T., Wintrebert-Fouquet M., Timmers H., Shrestha S.K., Hirshy H., Perks R.M., Usher Brien F. / The nature of nitrogen related point defects in common forms of InN // J. Appl. Phys. – 2007. – Vol. 101. – P. 123702-1–123702-11.
4. Walukiewicz W., Ager III J.W., Yu K.M., Liliental-Weber Z., Wu L., Li S.X., Jones R.E., Denlinger J.D. / Structure and electronic properties of InN and In-rich group III-nitride alloys // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2006. – Vol. 39. – P. R83–R99.
5. Zhao S., Nguyen Hieu P.T., Kibria Md.G., Mi Z. // III-Nitride nanowire optoelectronics // Prog. Quant. Electronics. – 2015. – Vol. 44. – P. 14–68.
6. Kamimura J., Kishino K., Kikuchi A. / growth of very large InN microcrystals by molecular beam epitaxy using epitaxial lateral overgrowth // J. Appl. Phys. – 2015. – Vol. 117. – P. 084314-1–084314-6.

Investigation of the influence of the electron concentration on the optical properties of thin InN films

V. D. Zhivulko ^a, O. M. Borodavchenko ^a, A. V. Mudryi ^a, M. V. Yakushev ^b

^a *Scientific-Practical Material Research Centre of the National Academy of Science of Belarus, Minsk, Belarus*

^b *N.M. Miheev Institute of Metal Physics of UB RAS, Ekaterinburg, Russia*
E-mail: vad.zhiv@gmail.com

The luminescent properties of thin InN films of n-type conductivity with different electron concentrations in the range $\sim 3.6 \cdot 10^{17} - 7.0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ over a wide temperature range from 4.2 to 300 K were investigated. The dependence of the change in the intensity, spectral position and half-widths of the bands of near-edge luminescence thin InN films on the electron concentration was determined.

Keywords: indium nitride, near-edge luminescence, thin films.

Исследование влияния концентрации электронов на смещение края фундаментального поглощения тонких пленок InN

В. Д. Живулько^а, О. М. Бородавченко^а, А. В. Мудрый^а, М. В. Якушев^б

^а Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

^б Институт физики металлов имени М. Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: vad.zhiv@gmail.com

В широком интервале температур от 4.2 до 300 К исследованы спектры оптического пропускания и отражения. Определена ширина запрещенной зоны E_g для тонких пленок прямозонного полупроводникового соединения InN. Обнаруженное увеличение оптической ширины запрещенной зоны от концентрации электронов обусловлено эффектом Бурштейна-Мосса, характерным для сильнолегированных прямозонных полупроводников с электронным типом проводимости.

Ключевые слова: нитрид индия, поглощение, тонкие пленки.

Введение

На ранних стадиях исследования свойств полупроводникового соединения InN по данным оптического поглощения в течение более 30 лет ширина прямой запрещенной зоны E_g принималась равной $E_g \sim 2.0$ эВ [1]. Однако в 2002 году было установлено новое значение ширины запрещенной зоны InN составившее $E_g \sim 0.8$ эВ [2]. Одновременно с этим, впервые была обнаружена интенсивная инфракрасная люминесценция, соответствующая по энергии полосы излучения краю фундаментального поглощения [2-5]. Многочисленные эксперименты показывают, что из-за сильного легирования материала собственными ростовыми дефектами (вакансии азота) тонкие пленки InN могут иметь высокую концентрацию электронов $n_e \sim 10^{18} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и обладать n-типом проводимости [6,7].

1. Методика эксперимента

Спектры оптического пропускания и отражения регистрировались на монохроматоре МДР-23У, оснащенный дифракционной решеткой 300 штр./мм, в спектральной области 600 – 2700 нм. Вольфрамовая лампа накаливания мощностью до 300 Вт являлась источником света. В качестве детекторов излучения использовался неохлаждаемый InGaAs p-i-n фотодиод и фотосопротивление на основе PbS, охлаждаемое до температуры жидкого азота ~ 78 К. Измерение спектров оптического пропускания и отражения проводилось в интервале температур от жидкого гелия ~ 4.2 К до комнатной ~ 300 К. Электрические сигналы с фотодетекторов обрабатывались электронной аппаратурой на основе метода синхронного фазового детектирования с аналогово-цифровым преобразованием и записью спектров в файл компьютера.

2. Результаты и их обсуждение

Как видно на Рис. 1 для тонких пленок соединения InN с концентрацией электронов $n_e \sim 3.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ в инфракрасной области спектра наблюдается резкий край оптического поглощения, смещающийся в область высоких энергий при понижении температуры измерений. Изменение ширины запрещенной зоны E_g в температурном интервале 4.2 – 300 К составляет $\Delta E_g \sim 52$ мэВ. Отметим, что это значение температурного смещения

E_g приблизительно соответствует температурному изменению ширины прямой запрещенной зоны других узкозонных полупроводников, в частности, InAs, InSb и т.д.

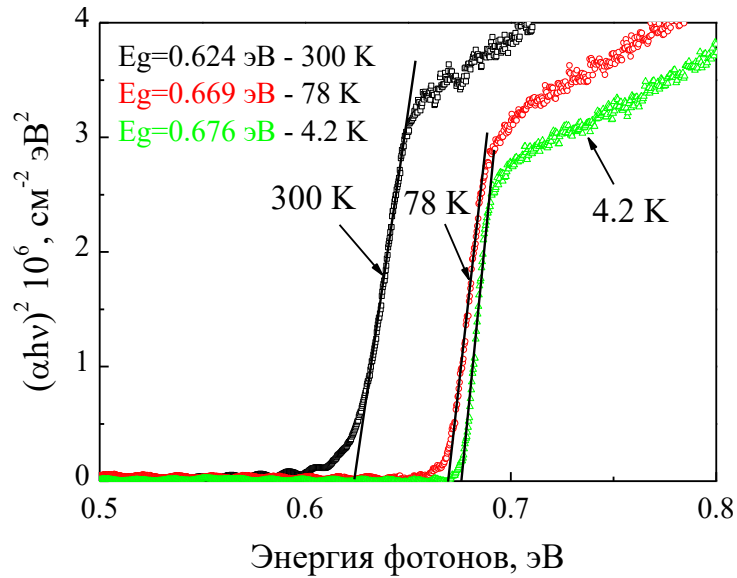


Рис. 1. Спектральная зависимость параметра $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотонов $h\nu$ для пленки InN с концентрацией электронов $n_e \sim 3.6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ для 4.2 K, 78 K и 300 K.

Построение зависимости параметра $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотонов $h\nu$ проводилось на основании обработки измеренных спектров оптического пропускания и отражения. Расчет коэффициента поглощения полупроводникового соединения InN проводился с использованием известного выражения, учитывающего интерференцию на границе раздела: тонкая пленка–сапфир [8]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2} + (1-R)^2}{2T^2}, \quad (1)$$

где α – коэффициент поглощения, R – коэффициент отражения, T – коэффициент пропускания, d – толщина пленки. Среднее значение коэффициента отражения в спектральной области вблизи края фундаментального поглощения составляло $R \sim 0.15$. Для прямозонных полупроводников спектральная зависимость коэффициента поглощения для разрешенных прямых переходов электронов из валентной зоны в зону проводимости оценивается следующим соотношением:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (2)$$

где A – постоянная величина, E_g – ширина запрещенной зоны. Численные значения E_g , полученные экстраполяцией линейной части спектральной зависимости параметра $(\alpha h\nu)^2$ к оси энергии фотонов для различных температур указаны на Рис. 1.

На Рис. 2а и Рис. 2б приведены температурные зависимости смещения края фундаментального поглощения (параметра $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотонов $h\nu$) для тонких пленок соединения InN, имеющих более высокую концентрацию электронов $n_e \sim 5.4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ и $n_e \sim 7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, соответственно. Сравнительный анализ показывает, что увеличение концентрации электронов в соединении InN n-типа проводимости приводит к смещению края фундаментального поглощения в область высоких энергий и изменению его крутизны (изменение наклона экстраполяционных прямых по отношению к оси абсцисс – энергии фотонов).

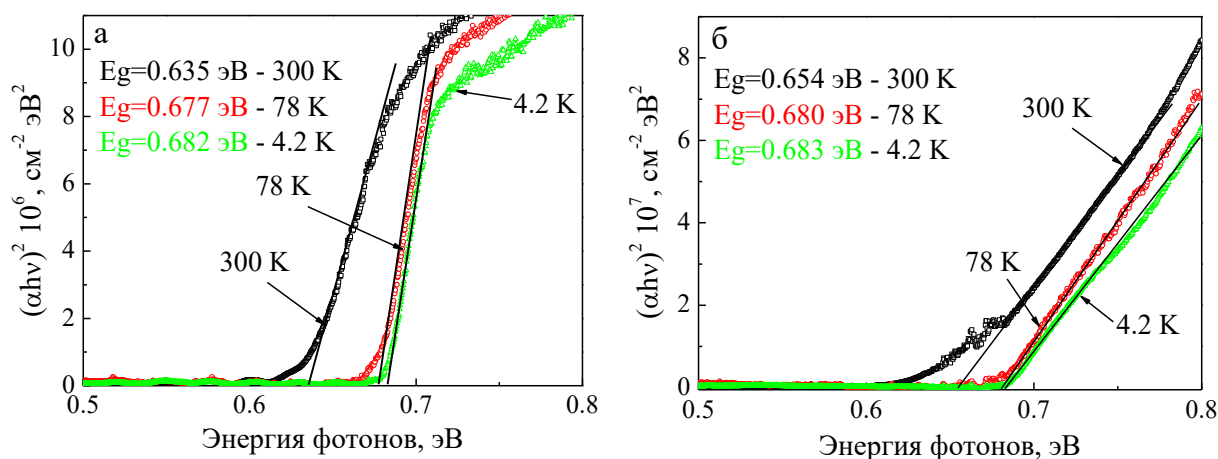


Рис. 2. Спектральная зависимость параметра $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотонов $h\nu$ для пленки InN с концентрацией электронов $n_e \sim 5.4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (а) и $n_e \sim 7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (б).

Как видно на Рис. 1 и Рис. 2 значения E_g , например, для температуры измерений 4.2 K, составляют $E_g \sim 0.676 \text{ эВ}$, $E_g \sim 0.682 \text{ эВ}$ и $E_g \sim 0.683 \text{ эВ}$ для тонких пленок InN с концентрацией электронов $n_e \sim 3.6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $n_e \sim 5.4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ и $n_e \sim 7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, соответственно. При этом величина температурного изменения ширины запрещенной зоны E_g в интервале 4.2 – 300 K уменьшается в такой последовательности – 52 мэВ, 47 мэВ и 29 мэВ с увеличением концентрации электронов в соответствии со значениями, указанными выше.

Обработка данных по оптическому пропусканию и отражению тонких пленок InN позволила установить зависимость изменения значения оптической ширины запрещенной зоны E_g от концентрации электронов в диапазоне $n_e \sim 3.6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ – $n_e \sim 7.0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ при автолегировании собственными акцепторными дефектами материала в процессе его осаждения на сапфировые подложки, Рис. 3.

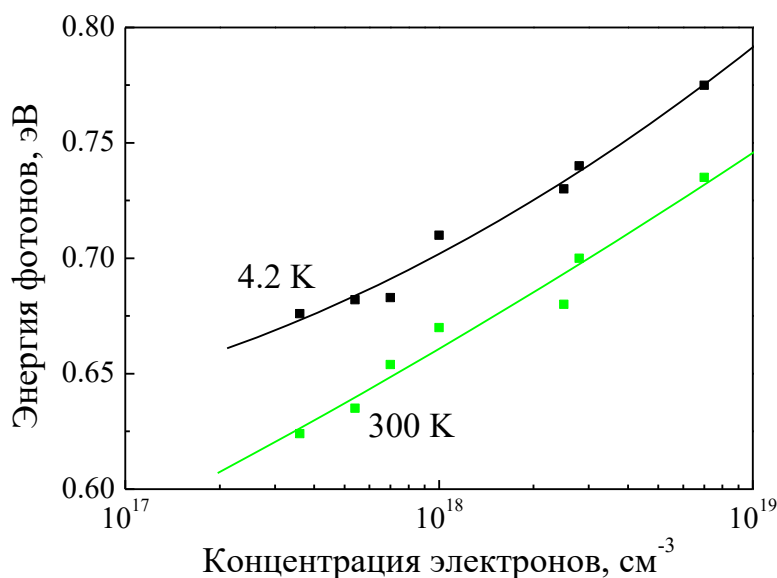


Рис. 3. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны соединения InN от концентрации электронов по данным обработки оптического пропускания и отражения для температур 4.2 K и 300 K.

Эксперименты показали, что для пленки InN с толщиной ~ 12 мкм, имеющей низкую концентрацию электронов, численное значение ширины запрещенной зоны E_g при комнатной температуре составляет ~ 0.62 эВ. Как видно на Рис. 3 увеличение концентрации электронов приводит к почти линейному увеличению ширины запрещенной зоны E_g в соединении InN при комнатной температуре. Понижение температуры измерений до ~ 4.2 К приводит к высокоэнергетическому смещению края фундаментального поглощения с 0.67 эВ до 0.77 эВ при изменении концентрации электронов в диапазоне с $n_e \sim 3.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ до $n_e \sim 7.0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, соответственно. Оценки показывают, что для всех образцов температурный сдвиг ширины запрещенной зоны E_g в интервале температур $\sim 4.2 - 300$ К составляет $\sim 40 - 50$ мэВ, что характерно для других нитридных прямозонных полупроводников.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования демонстрируют сильную зависимость оптической ширины запрещенной зоны E_g соединения InN от концентрации электронов в материале. Этот эффект может быть объяснен смещением уровня Ферми в зоне проводимости из-за сильного уровня легирования (эффект Бурштейна-Мосса). Поэтому можно считать, что при малой концентрации электронов ширина запрещенной зоны гексагонального InN равна $E_g \sim 0.62$ эВ при 300 К и ~ 0.67 эВ при 4.2 К. Дальнейшее уточнение ширины запрещенной зоны соединения InN требует снижения концентрации электронов до значений $n_e \sim 3.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и учета влияния свободных носителей заряда на процессы поглощения света вблизи края фундаментального поглощения. В частности, важным является учет образования хвостов локализованных электронных состояний, т.е. урбаховских экспоненциально спадающих хвостов плотности состояний от мелких локализованных энергетических уровней электронов и дырок вблизи зоны проводимости и валентной зоны, соответственно.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, проект Ф16М-040. Авторы выражают благодарность профессору W.J. Schaff (Cornell University Ithaca, NY, USA) за предоставление тонких пленок нитрида индия.

Литература

1. Tansley T. L., Foley C.P. / Optical band gap of indium nitride // J. Appl. Phys. – 1986. – Vol.59, № 9. – P. 3241–3244.
2. Davydov V. Yu., Klochikhin A. A., Seisyan R. P., Emtsev V. V., Ivanov S. V., Bechstedt F., Furthmüller J., Harima H., Mudryi A. V., Aderhold J., Semchinova O., Graul J. / Absorption and Emission of Hexagonal InN. Evidence of Narrow Fundamental Band Gap // Phys. Status Solidi (b). – 2002. – Vol. 229, № 3. – P. R1–R3.
3. Wu J., Walukiewicz W., Yu K. M., Ager T. W., Haller E. E., Lu Y., Schaff W. J., Saito Y., Nanishi Y. / Unusual properties of the fundamental band gap InN // Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 80, № 3. – P. 3967–3969.
4. Bhuiyan A. J. / Indium nitride (InN): New properties and perspectives // J. Appl. Phys. – 2002. – Vol. 94, № 5. – P. 2779–2804.
5. Мудрый А. В., Живулько В. Д., Гурский А. Л., Якушев М. В., Мартин Р. В., Шафф В. Дж. / Радиационные эффекты в тонких гетероэпитаксиальных пленках

- нитрида индия при электронном облучении // Весті НАН Беларусі. Сер. фіз.-мат. – 2015. – № 2. – С. 90–97.
6. Mi Z., Zhao S. / Extending group-III nitrides to the infrared: Recent advances in InN // Phys. Status Solidi B. – 2015. – Vol. 252, № 5. – P. 1050–1062.
7. Islam S. M., Protasenko V., Rouvimov S., Xing H. L., Jena D. / High-quality InN films on GaN using graded InGaN buffers by MBE // Japanese Journal of Applied Physics. – 2016. – Vol. 55, № 5. – P. 05FD12.
8. Оптические свойства полупроводников / Под ред. Ю. И. Уханов. – М.: Наука, 1977.

Investigation of the influence of the electron concentration on the shift of the fundamental absorption edge of InN thin films

V. D. Zhivulko ^a, O. M. Borodavchenko ^a, A. V. Mudryi ^a, M. V. Yakushev ^b

^a *Scientific-Practical Material Research Centre of the National Academy of Science of Belarus, Minsk, Belarus*

^b *N.M. Miheev Institute of Metal Physics of UB RAS, Ekaterinburg, Russia*
E-mail: vad.zhiv@gmail.com

Spectra of optical transmission and reflection were investigated in a wide temperature range from 4.2 to 300 K. The band gap E_g was determined for thin films of the direct semiconductor compound InN. The observed increase in the band gap from the electron concentration is due to the Burshtein-Moss effect. This effect is characteristic of heavily doped direct-band semiconductors with an electronic type of conductivity.

Keywords: indium nitride, absorption, thin films.

Гибридные ассоциаты квантовых точек CdS, 1,3-дикетоната европия и молекул метиленового голубого

А. И. Звягин, А. С. Перепелица, Т. С. Кондратенко, Я. А. Винокур, М. С. Смирнов,
О. В. Овчинников

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», 394018 Воронеж, Россия
E-mail: andzv92@yandex.ru

Исследованы люминесцентные свойства гибридных наноструктур, построенных из коллоидных квантовых точек (КТ) CdS, пассивированных тиогликолевой кислотой, трис-(теноилтрифторацетоната) европия (III) и молекул красителя метиленового голубого. Получены спектральные закономерности, демонстрирующие безызлучательный перенос энергии от центров рекомбинационной люминесценции КТ CdS к ионам Eu^{3+} в структурах CdS/CdS: Eu^{3+} и CdS/TGA/ Eu^{3+} , проявляющиеся в тушении рекомбинационной люминесценции КТ и разгорании люминесценции Eu^{3+} , усиливающимся с ростом концентрации комплекса европия. При ассоциации с метиленовым голубым обнаружено тушение люминесценции в рекомбинационной полосе КТ CdS (530 нм) и в полосе ионов Eu^{3+} (615 нм) и одновременному разгоранию флуоресценции метиленового голубого (675 нм). При этом наблюдали падение времени жизни люминесценции в полосах КТ и ионов европия. Сделан вывод о безызлучательном переносе энергии возбуждения как от центров рекомбинационной люминесценции, так и от ионов Eu^{3+} к молекулам метиленового голубого.

Ключевые слова: квантовая точка, европий, перенос энергии, гибридные наноструктуры, метиленовый голубой

Введение

Первостепенную роль в оптических свойствах редкоземельных ионов (РЗЭ), играет окружение или матрица, в которую они помещены. Значительный интерес представляет легирование редкоземельными ионами квантовых точек (КТ), обладающих размерной зависимостью абсорбционных и люминесцентных свойств.

Особое место в качестве легирующей примеси занимают ионы европия Eu^{3+} , поскольку для них имеются узкие пики люминесценции в красной области (вблизи 615 нм). Дополнительной функционализации КТ, легированных ионами Eu^{3+} , можно достигать сопряжением с молекулами органических красителей. В гибридных наноструктурах подобного рода вероятно возникновение оптических свойств, обусловленных существованием нескольких каналов распада электронных возбуждений. Недостаточно рассмотрена проблема взаимодействия центров рекомбинационной люминесценции КТ и ионов Eu^{3+} , встроенных в КТ.

В настоящее время большое внимание уделяется исследованиям для наночастиц (НЧ), собранных из различных комплексов РЗЭ, в том числе дикетонатов редкоземельных ионов и молекул красителей.

В данной работе представлены исследования люминесцентных свойств гибридных наноструктур, построенных из коллоидных КТ CdS, пассивированных тиогликолевой кислотой (TGA), β -дикетоната европия и молекул метиленового голубого (MB^+).

1. Методики и аппаратура исследований

1.1 Методики и аппаратура исследований

Спектры оптического поглощения исследовали в УФ и видимой области в диапазоне от 200 до 1000 нм с помощью волоконного спектрометра USB2000+ (Ocean Optics USA) с источником излучения USB-DT (Ocean Optics USA). Спектры

фотолюминесценции (ФЛ) и время-разрешённую люминесценцию исследовали с помощью USB2000+ и платы время-коррелированного однофотонного счёта TimeHarp 260 (PicoQuant Germany) с модулем ФЭУ PMC-100-20 (Becker&Hickl Germany) с временным разрешением, составляющим 0.2 нс. Образцы возбуждали УФ излучением импульсного полупроводникового лазера Alphalas PLDD-250 (Alphalas Germany) с длиной волны 375 нм, длительностью 60 пс и частотой повторения импульсов 100 кГц или 300 Гц.

1.2 Образцы для исследований

В качестве объектов исследования использовались коллоидные КТ CdS, стабилизированные TGA [1,2]. Далее КТ CdS растворённые в малом количестве воды выливали в этанол так, чтобы концентрация этанола была не менее 90%.

Результаты морфологических исследований подробно обсуждаются в работах [1-3] и полностью аналогичны.

Раствор дикетоната европия приготавливали из хлорида европия и 4,4,4-трифтор-1-(тиофен-2-ил) бутан-1,3-диона (теноилтрифторацетона). Хлорид европия (10 ммоль) растворяли в 50% смеси воды и этанола. К перемешиваемому раствору (40°C) добавляли (30 ммоль) лиганда, а затем 10 мл (30 ммоль) NaOH до повышения pH до 6.8. Смесь выдерживали при 50°C в течение 4 ч в закрытой колбе и охлаждали. Для дальнейших исследований полученный осадок растворяли в этаноле. Легирование КТ CdS дикетонатом европия осуществляли путем введения в коллоидный раствор с КТ на стадии их кристаллизации соответствующего этанольного раствора. Такой приём обеспечивает создание нанокристаллов CdS и последующую доставку ионов европия на интерфейс растущих КТ, избегая образования гидроксида европия. В итоге концентрация смеси КТ CdS и дикетоната европия составляла 10^{-5} моль/л.

Гибридные ассоциаты КТ CdS, дикетоната европия и молекул MB⁺ приготавливали введением этанольного раствора красителя в коллоидный раствор. Концентрация красителя $C_{кр}$ составляла 10^{-4} – 10^{-2} моль MB⁺/моль КТ CdS (далее м.д.).

2. Обсуждение результатов

На рисунке 1а представлены спектры люминесценции КТ CdS/TGA в этанольном растворе, а также их смесей с дикетонатом европия при возбуждении излучением с длиной волны 375 нм. Максимум полосы люминесценции КТ расположен в области 530 нм (2.34 эВ). Поскольку максимум полосы экситонного поглощения для КТ CdS расположен в области 365 нм (3.40 эВ) наблюдаемое свечение соответствует рекомбинации на донорно-акцепторных парах [3].

В спектре люминесценции дикетоната европия присутствует несколько узких пиков. Пик при 592 нм обусловлен переходами между термами $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, в области 615 нм - $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, а при 653 нм и 702 нм - $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ и $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$.

При введении этанольных растворов дикетоната европия в коллоидный раствор с формирующимися КТ CdS наблюдали значительные изменения в спектре люминесценции (рис. 1а). По мере увеличения концентрации КТ, интенсивность люминесценции европия во всех полосах сначала растёт, достигая максимума, а затем падает (рис. 1 а, врезка). Рост интенсивности люминесценции европия при этом достигает пяти раз. Одновременно с ростом концентрации КТ, но уже монотонно увеличивается интенсивность рекомбинационной люминесценции КТ.

На рисунке 2а представлены кривые затухания люминесценции Eu³⁺ на длине волны 615 нм, как для чистого дикетоната европия, так и для смесей с КТ CdS, записанные при постоянных условиях. Выделим два наиболее важных результата. Во-

первых, по мере увеличения концентрации КТ CdS до 23 % монотонно замедляется кинетика затухания люминесценции (рис.2 (а), кривая 1-4). При дальнейшем увеличении содержания CdS изменения в скорости затухания практически отсутствуют. По-видимому, при 23 % содержании КТ CdS в растворе, все комплексы дикетоната европия находятся во взаимодействии с КТ. Зависимость времени жизни люминесценции от содержания КТ CdS представлена на врезке к рис. 1. Также при этой концентрации все КТ находятся во взаимодействии с комплексами европия.

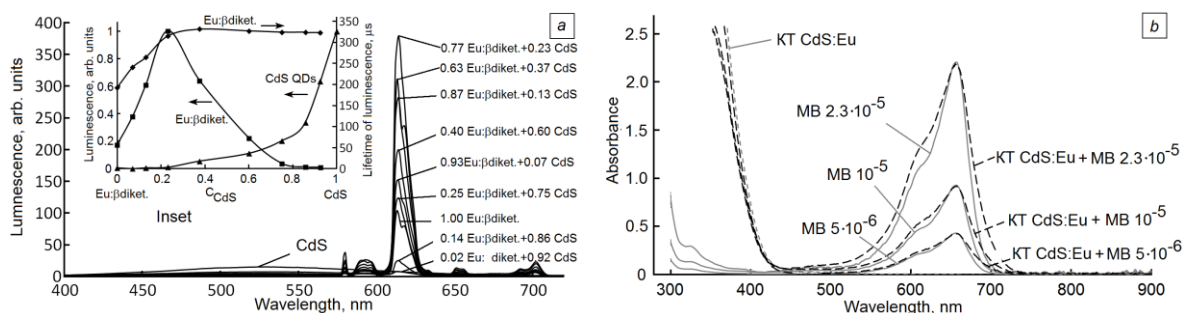


Рис. 1. а – Спектры люминесценции смесей КТ CdS и дикетоната европия. На врезке зависимость интенсивности люминесценции Eu^{3+} и КТ CdS от относительной концентрации КТ CdS в растворе, б – Спектры поглощения раствора MB^+ и комплексов MB^+ с КТ CdS и дикетоната европия.

Во-вторых, при увеличении концентрации КТ CdS в растворе до 23% растёт также интенсивность свечения европия в начальной точке затухания люминесценции. Это указывает на увеличение эффективности возбуждения ионов европия в присутствии КТ CdS. При дальнейшем увеличении концентрации КТ CdS эффективность возбуждения люминесценции европия падает, что связано с ростом доли свободных КТ в растворе, которые поглощают возбуждающее излучение и выступают в роли фильтра.

В отличие от кривых затухания люминесценции Eu^{3+} , для КТ CdS при повышении концентрации дикетоната европия монотонно ускоряется кинетика затухания люминесценции в рекомбинационной полосе (рис. 2 (б)). При этом для значительной концентрации дикетоната европия, начиная с 40%, падает интенсивность в начальной точке кинетики затухания люминесценции, благодаря фильтр-эффекту от органического лиганда европия.

Таким образом, падение интенсивности и времени жизни люминесценции КТ CdS при смешивании с дикетонатом европия, увеличение интенсивности и времени жизни люминесценции Eu^{3+} позволяют сделать вывод о легировании КТ CdS ионами Eu^{3+} . Изменение времени жизни люминесценции Eu^{3+} указывает на изменение ближайшего окружения иона европия.

Для сборки гибридных ассоциатов из сформированных КТ CdS/TGA/ Eu^{3+} и CdS/CdS: Eu^{3+} с молекулами MB^+ использован образец с относительной концентрацией КТ CdS в растворе 0.37, который удобен тем, что весь дикетонат европия связан с КТ CdS, о чём свидетельствует длительное время жизни люминесценции. С другой стороны, значительная доля КТ CdS в растворе также связана с дикетонатом европия, о чём свидетельствует ускоренная кинетика затухания люминесценции КТ CdS по сравнению с чистыми КТ (рис. 1 (а) и 2 (б)).

На рисунке 1 (б) представлены спектры поглощения растворов молекул MB^+ и его комплексов с КТ CdS и дикетонатом европия. Форма и спектральное расположение (максимум около 665 нм) полосы поглощения позволяют заключить, что молекулы

красителя во всех случаях присутствуют только в мономерной форме. Наиболее важный результат заключается в увеличении на 10 % полуширины спектров поглощения, что указывает на эффективную сборку гибридных ассоциатов MB^+ с КТ $CdS/TGA/Eu^{3+}$ и $CdS/CdS:Eu^{3+}$.

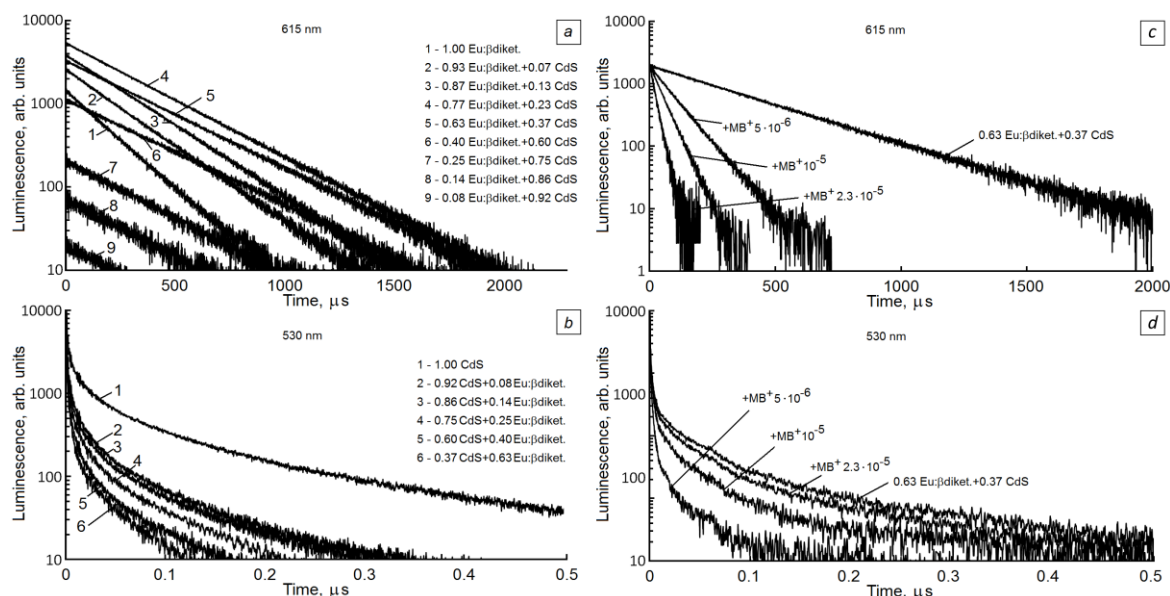


Рис. 2. Кривые затухания люминесценции: а – в полосе люминесценции ионов европия (615 нм); б – в полосе рекомбинационной люминесценции КТ $CdS:Eu^{3+}$ (530 нм), с – в полосе люминесценции ионов европия (615 нм); д – в полосе рекомбинационной люминесценции КТ CdS

На рисунке 2 (b, c) представлены кривые затухания как в полосе рекомбинационной люминесценции, так и в полосе люминесценции ионов Eu^{3+} при добавлении молекул MB^+ . Для обеих полос люминесценции при увеличении концентрации молекул MB^+ наблюдается ускорение затухания люминесценции. Для люминесценции ионов Eu^{3+} все кривые затухания описываются экспоненциальной функцией с постоянными времени 320 мкс, 92 мкс, 51 мкс и 21 мкс для чистых КТ и в комплексе с молекулами MB^+ в концентрациях $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, 10^{-5} моль/л и $2.3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Для рекомбинационной люминесценции КТ характерна неэкспоненциальное затухание люминесценции, обусловленное донорно-акцепторным механизмом свечения. Среднее время жизни люминесценции КТ в рассматриваемом случае составило 2.2, 1.9, 1.5, 0.8 нс. Сокращение времени жизни для люминесценции ионов Eu^{3+} было более чем 15 кратным, в то время как для рекомбинационной люминесценции эти изменения составили всего 2.7 раза. Поскольку сокращение времени жизни люминесценции Eu^{3+} и рекомбинационной полосы КТ CdS в присутствии молекул красителя совместно с обнаруженным разгоранием его флуоресценции являются признаками безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения к красителю, то эффективность тушения донора энергии будет определяться интегралом перекрытия спектра его люминесценции и спектра поглощения красителя. В таком случае разница в эффективности тушения рекомбинационной и внутрицентральной люминесценции обусловлена взаимным расположением полосы поглощения красителя и полос люминесценции.

Заключение

На основании экспериментальных данных о возрастании интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} при легировании КТ CdS ионами европия из комплекса β -дикетоната Eu^{3+} (теноилтрифторацетонат Eu^{3+}) более чем в 5 раз, возникновении в спектре возбуждения внутрицентральной люминесценции Eu^{3+} полосы, совпадающей со спектром оптического поглощения квантовыми точками, а также двукратного увеличения времени жизни люминесценции Eu^{3+} сделан вывод о формировании в результате легирования структур типа ядро/оболочка $\text{CdS}/\text{CdS}:\text{Eu}^{3+}$. При этом отмечается вероятность адсорбции дикетоната европия на интерфейсах КТ и формирования КТ $\text{CdS}/\text{TGA}/\text{Eu}^{3+}$.

Сделан вывод о безызлучательном переносе энергии от центров рекомбинационной люминесценции легированных КТ CdS (в меньшей степени) и от ионов Eu^{3+} (в большей степени) на MB⁺.

Благодарности

Работа поддержана грантом РФФИ № 17-02-00748а. Исследования рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии выполнены в центре коллективного пользования научным оборудованием “Воронежского государственного университета” (ЦКП НО ВГУ).

Литература

1. Смирнов М.С., Овчинников О.В., Нассра Амир Разуки Хазаль, Звягин А.И. / Управление размерным эффектом в спектральных свойствах коллоидных квантовых точек $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ // Неорг. матер. – 2018. – Т. 54, №5. – С. 483.
2. Кондратенко Т.С., Смирнов М.С., Овчинников О.В., Шабуня–Клячковская Е.В., Мацукович А.С., Звягин А.И., Винокур Я.А. / Размерно–зависимые оптические свойства коллоидных квантовых точек CdS, пассивированных тиогликолевой кислотой // Физ. техн. полупроводн. – 2018. – Т. 52, № 5. – С. 623.
3. Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Korolev N.V., Golovinski P.A., Vitukhnovsky A.G. / The size dependence recombination luminescence of hydrophilic colloidal CdS quantum dots in gelatin // J Lumines. – 2016. – V. 179. – P. 413.

Hybrid associates of quantum dots of CdS, europium 1,3-diketonate and methylene blue molecules

A. I. Zvyagin, A. S. Perepelitsa, T. S. Kondratenko, Y. A. Vinokur, M. S. Smirnov,
O. V. Ovchinnikov

*Voronezh State University, 394018 Voronezh, Russia
E-mail: andzv92@yandex.ru*

The luminescent properties of hybrid nanostructures constructed from colloidal quantum dots (CdS) of CdS, passivated with thioglycolic acid, tris- (tenoyltrifluoroacetate) europium (III) and methylene blue dye molecules were studied. Spectral regularities that demonstrate nonradiative energy transfer from the centers of recombination luminescence of CdS QDs to Eu^{3+} ions in $\text{CdS}/\text{CdS}:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{CdS}/\text{TGA}/\text{Eu}^{3+}$ structures are manifested, which manifest themselves in quenching the recombination luminescence of QD and the flare up of the intracentric luminescence of Eu^{3+} , which increases with increasing concentration of the europium complex. In association with methylene blue, quenching of luminescence in the recombination band of CdS (530 nm) and in

the band of Eu^{3+} ions (615 nm) was detected and the fluorescence of methylene blue (675 nm) simultaneously flared. At the same time, the lifetime of the luminescence in the bands of QD and europium ions decreased. A conclusion is drawn on the nonradiative transfer of excitation energy both from the centers of recombination luminescence and from Eu^{3+} ions to methylene blue molecules.

Keywords: quantum dot, europium, energy transfer, hybrid nanostructures, methylene blue

Спектрально-люминесцентные свойства Eu- и Eu–Au-содержащих кварцевых и фосфатных стекол

В. В. Ковгар ^a, К. А. Акиншев ^a, А. А. Степко ^b, Г. Ю. Шахгильдян ^b

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

^b *РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Россия*

e-mail: v.kouhar@ifanbel.bas-net.by

В работе показано, что наночастицы золота в синтезированных Eu–Au-содержащих кварцевых и фосфатных стёклах проявляются спектрально благодаря экстинкции, обусловленной полосой поверхностного плазмонного резонанса (ППР), но не определяются дифрактометрическим методом. Дополнительное легирование Eu-содержащего кварцевого стекла Al приводит к значительному изменению спектра люминесценции, что связано с формированием сложных Al–Eu-центров, которые оказывают влияние на форму полосы ППР. В Eu–Au-содержащих фосфатных стёклах по мере укрупнения наночастиц $(Au^0)_n$ вначале наблюдается увеличение интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} , а затем снижение. Увеличение интенсивности люминесценции объясняется повышением длины оптического пути возбуждающего излучения из-за светорассеяния, обусловленного $(Au^0)_n$, а снижение – как экранированием области возбуждения полосой ППР, так и переносом энергии электронного возбуждения активатора на наночастицы $(Au^0)_n$.

Ключевые слова: кварцевые и фосфатные стёкла, люминесценция, наночастицы золота, ионы европия.

Введение

Стёкла, активированные наночастицами металлов [1, 2], демонстрируют уникальные нелинейно-оптические и спектрально-люминесцентные свойства. В таких материалах ярко выражены размерные эффекты наночастиц металлов, проявляется электродинамический эффект ППР [3]. Наиболее привлекательными металлами с точки зрения применения в устройствах фотоники являются золото, серебро и медь в силу того, что полоса ППР этих металлов лежит в видимой области оптического спектра. Для чистоты эксперимента наиболее привлекательными являются стекла, легированные золотом, т. к. оно, в отличие от серебра и меди, более стойко к окислению. Однако на данный момент в литературных источниках практически не встречается информации о синтезе легированных золотом кварцевых гель-стёкол и формировании в них наночастиц $(Au^0)_n$, а также структуре и спектрально-люминесцентных свойствах этих стёкол. Недавно появилось сообщение о формировании в фосфатных стёклах коллоидных наночастиц золота, проявляющих люминесцентные свойства [4]. Это открывает перспективу реализации сенсibilизации такими наночастицами люминесценции редкоземельных активаторов. Поэтому целью работы являлось исследование структуры и спектрально люминесцентных свойств Eu- и Eu–Au-содержащих кварцевых и фосфатных стекол.

1. Методика эксперимента

В процессе работы были получены золь-гель методом и методом плавления Eu-, Eu–Al-, Eu–Au- и Eu–Au–Al-содержащие кварцевые и фосфатные стёкла и изучены их структура и спектрально-люминесцентные свойства. Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводился с использованием дифрактометра ДРОН 2.0 (излучение $CuK\alpha$, $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$). Запись спектров светоослабления осуществлялась на спектрофотометре «Сару 500». Спектрально-люминесцентные свойства стёкол исследовались с использованием модернизированной установки на основе

спектрометра СДЛ-1. Полученные спектры корректировались на спектральную чувствительность системы регистрации и представлялись в виде зависимости числа квантов на единичный интервал длин волн $dN/d\lambda$ от λ .

2. Структурные и спектрально-люминесцентные свойства Eu- и Eu-Au-содержащих кварцевых стекол

Дифрактометрическое исследование Eu-, Eu-Al-, Eu-Au- и Eu-Au-Al-содержащих кварцевых стекол не выявило брэгговских рефлексов типичных для кристаллической фазы, что может свидетельствовать о малых размерах и концентрациях соответствующих наночастиц.

Исследование спектров светоослабления показало, что в Au- и Au-Al-содержащих кварцевых стеклах, полученных спеканием на воздухе, имеет место самоформирование наночастиц (Au^0)_n, о чём свидетельствует изначальное наличие полосы ППР с максимумом при $\lambda \approx 560$ нм (Рис. 1). При этом для Au-Al-содержащего стекла наблюдается появление дополнительной полосы поглощения с максимумом при $\lambda \approx 270$ нм. Следует отметить, что длительный отжиг стекол оказывает незначительное влияние на интенсивность и форму полосы ППР. Легирование Au-Al-содержащего стекла европием в концентрации 1 масс % (по синтезу) сопровождается заметным изменением описанных полос.

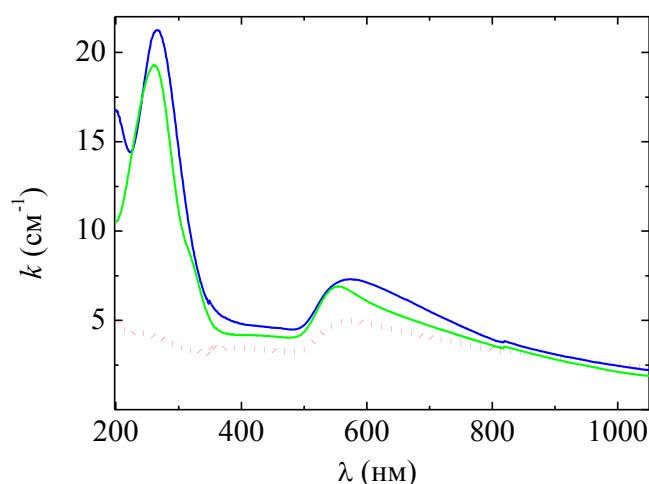
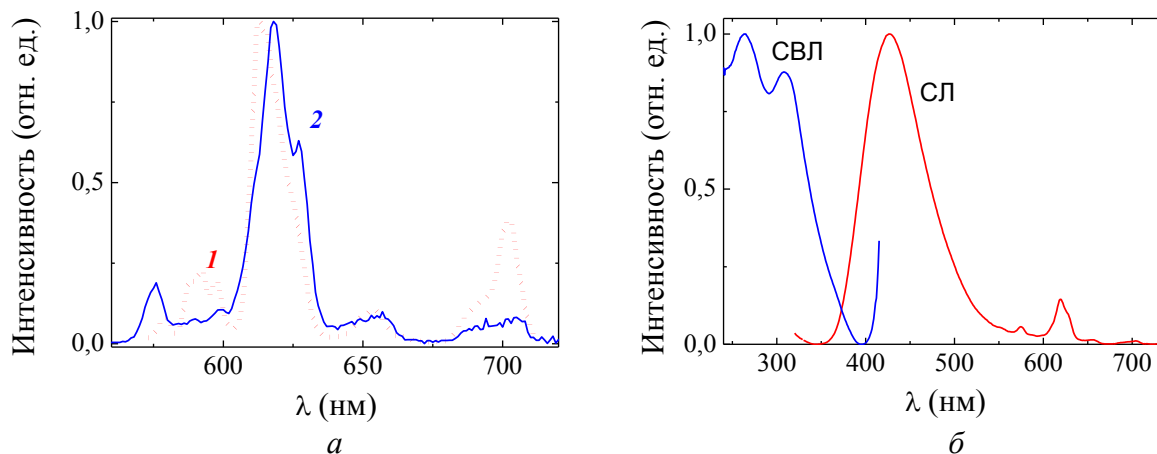


Рис. 1. Спектры поглощения Au- (....), Au-Al- (—) и Eu-Au-Al- (—) содержащих кварцевых гель-стекол.

Исследование спектрально-люминесцентных свойств Eu- и Eu-Al-содержащих кварцевых стекол показало, что интенсивность индивидуальных полос люминесценции ионов Eu^{3+} в переходе $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ заметно перераспределяется при введении Al, при этом форма спектральных полос также претерпевает существенные изменения (см. Рис. 2a). Описанные изменения спектра люминесценции однозначно свидетельствуют об образовании сложных Eu-Al-центров. При этом существенное повышение относительной интенсивности полосы $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ($\lambda_{\max} = 576$ нм) для Eu-Al-центров свидетельствует о большем «заёме» интенсивности из полосы переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ и, соответственно, о возрастании перекрывания орбиталей Eu^{3+} с орбиталями лигандов [5], а относительной интенсивности «сверхчувствительной» полосы $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ($\lambda_{\max} = 618$ нм) – об увеличении асимметрии этих центров.

Что касается спектров Eu–Au–Al-содержащего стекла (см. Рис. 2б), то их интерпретация требует дополнительных исследований, т. к. широкую полосу люминесценции с $\lambda_{\max} \approx 430$ нм можно приписать как люминесценции комплексов переноса заряда $O^{2-}+Eu^{3+}$, так и люминесценции оксокомплексов Eu(II); нет однозначного объяснения и полосам в спектре возбуждения люминесценции.



$\lambda_{\text{возб}} \approx 533$ (а) и 300 (б) нм, $\lambda_{\text{рег}} \approx 428$ нм.

Рис. 2. Спектры люминесценции (а) Eu- (1) и Eu–Al-содержащих стекол (2) и спектры люминесценции и её возбуждения (б) Eu–Au–Al-содержащего кварцевого гелевого стекла.

3. Структурные и спектрально-люминесцентные свойства Eu- и Eu-Au-содержащих плавленных фосфатных стекол

Изначально синтезированные Eu–Au-содержащие фосфатные стекла не окрашены, однако в процессе термообработки их цвет меняется на красный из-за появления в спектре светоослабления полосы ППР. Вместе с тем, дифрактограммы синтезированных стекол типичны для аморфной фазы даже в случае их интенсивной окраски. Это свидетельствует, что, несмотря на укрупнение формируемых наночастиц $(Au^0)_n$ с ростом $T_{\text{отж}}$, их размер и/или концентрация находятся за пределами разрешающей способности дифрактометра. Какого-либо влияния на цвет и структуру синтезированных Au-содержащих стекол легирования европием не обнаружено.

На Рис. 3 приведены спектры светоослабления легированного золотом и европием фосфатного стекла, подвергнутого градиентному отжигу. Видно, что с ростом температуры отжига значительно увеличивается интенсивность полосы ППР, обусловленной наночастицами $(Au^0)_n$, при слабой зависимости её формы и положения от температуры.

Исследование спектрально-люминесцентных свойств легированных золотом и европием фосфатных стекол, показало, что по мере увеличения температуры отжига в диапазоне 310–370°C интенсивность люминесценции ионов Eu^{3+} увеличивается приблизительно на 40%, а при дальнейшем увеличении температуры снижается в несколько раз без существенного изменения формы индивидуальных полос (см. Рис. 4). Причём снижение интенсивности полосы $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ больше, чем полосы $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Данный факт логично объяснить гашением люминесценции Eu^{3+} из-за перекрытия области возбуждения с полосой ППР, внутренним фильтром последней по отношению к полосам $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1}$, а также переносом энергии возбуждения редкоземельного активатора на металлические наночастицы.

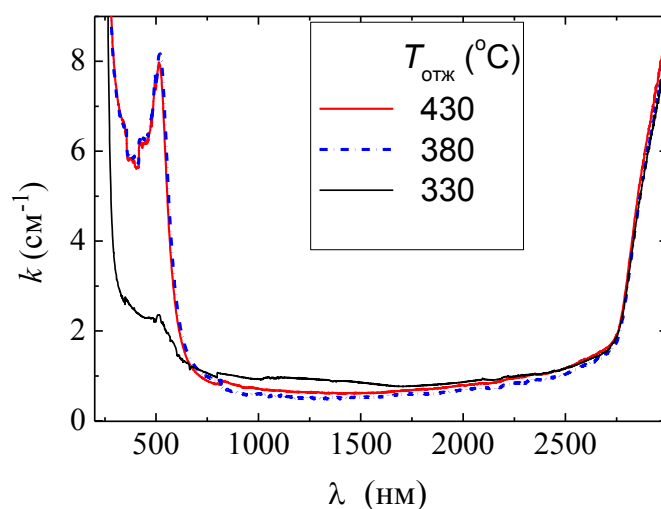


Рис. 3. Спектры светоослабления легированных золотом и европием фосфатных стекол.

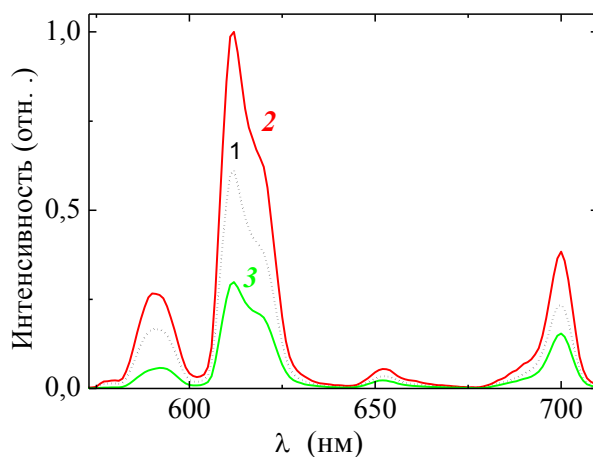


Рис. 4. Спектры люминесценции фосфатного стекла, легированного 1 мол % Eu_2O_3 (1) и дополнительно 0,005 масс % Au (2 и 3) и термообработанного в градиентной печи при 310°C (2) и 510°C (3) (б).

Закключение

Таким образом, исследованы структура и спектрально-люминесцентные свойства Eu-, Eu–Au- и Eu–Au–Al-содержащих кварцевых и фосфатных стекол, полученных соответственно из раствора и расплава. Показано, что наночастицы золота в синтезированных кварцевых стеклах самоформируются, а в фосфатных, благодаря используемой технологии синтеза, изначально существуют в виде спектрально не проявляющихся коллоидов, которые формируются в наночастицы в процессе последующей термообработки. Дополнительное легирование Eu-содержащего кварцевого стекла Al приводит к значительному изменению спектра люминесценции, что связано с формированием сложных Al–Eu-центров. Формирование последних оказывает влияние и на форму полосы ППР. В Eu–Au-содержащих фосфатных стёклах по мере укрупнения наночастиц $(\text{Au}^0)_n$ наблюдается небольшое увеличение интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} , а затем существенное снижение. Первоначальное увеличение интенсивности объясняется повышением длины оптического пути возбуждающего излучения из-за светорассеяния, а последующее

снижение – экранированием области возбуждения полосой ППР и переносом энергии электронного возбуждения активатора на наночастицы $(Au^0)_n$.

Работа выполнена при частичной поддержке БРФФИ (грант РМ17Ф-005) и РФФИ (грант 17-53-04123).

Литература

1. Савинков В.И., Шахгильдян Г.Ю., Палеари А., Сигаев В.Н. / Синтез оксидных оптически однородных стёкол, содержащих наночастицы золота, и изучение их спектрально-люминесцентных и нелинейно-оптических свойств // Стекло и керамика. – 2013. – № 4. – С. 35-40.
2. Malashkevich G., Shahgildyan G., Kouhar V., Savinkov V., Sigaev V., Sukhodola A. / Influence of gold on spectral-luminescent properties of Eu-containing phosphate glass // 9th International Conference on f-elements. Progr. and Book of Abstracts. – Oxford: European Rare Earth Society, 2015. – P. 45.
3. Maier, S. A. Plasmonics: Fundamentals and Applications. - Springer, 2007. – P. 53-62.
4. Shakhgil'dyan G.Yu., Stepko A.A., Sigaev V.N., Malashkevich G.E. Particulars of the formation of luminescent and plasmon nanoparticles of gold in phosphate glass // Glass and Ceramics. – 2017. – № 5-6. – P. 196-198.
5. Гайдук М.И., Золин В.Ф., Гайгерова Л.С. Спектры люминесценции европия. – М.: Наука, 1974. – 195 с.

Spectral and luminescent properties of Eu- and Eu–Au-containing silica and phosphate glasses

V. V. Kouhar^a, K. A. Akinshau^a, A. A. Stepko^b, G. Yu. Shakhgil'dyan^b

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

^b*D. I. Mendeleev University of Chemical Technology, RAN, 125047 Moscow, Russia*
e-mail: v.kouhar@ifanbel.bas-net.by

It is shown, that $(Au^0)_n$ nanoparticles in synthesized Eu–Au-containing silica and phosphate glasses can be identified according to their extinction due to the SPR-band on the luminescence spectra, but can't be identified with XRD method. Additional doping of Eu-containing silica glass with Al results in significant change of the luminescence spectrum, driven by the formation of complex Al–Eu-centres, which affect the shape of SPR-band. In Eu–Au-containing phosphate glasses growth of the size of $(Au^0)_n$ nanoparticles lead first to increasing of Eu^{3+} ions luminescence intensity followed by its decline. The luminescence intensity growth explained by increasing of the optical path length of exciting radiation due to the light scattering on $(Au^0)_n$ nanoparticles. The decline is due to the both shielding of the excitation area by the SPR-band and transferring of an electron excitation energy of activator to $(Au^0)_n$ nanoparticles

Keywords: silica and phosphate glasses, luminescence, gold nanoparticles, europium ions.

Влияние отжига на проводящие свойства монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Л.А. Котвицкая^a, С.Н. Камчатная^b, Г.Я. Хаджай^a, Р.В. Вовк^a

^a Харьковский национальный университет им. В.Н.Каразина,
61022 Харьков, Украина

^b Украинский государственный университет железнодорожного транспорта,
61050 Харьков, Украина
E-mail: kamchatnayasn@gmail.com

Одним из актуальных направлений физики высокотемпературной сверхпроводимости является изучение релаксационных процессов, наблюдаемых в нестехиометрических сверхпроводящих купратах. Важнейшим условием применения современных материалов полифункционального назначения на основе ВТСП-купратов в современных приборах и устройствах является устойчивость их электротранспортных характеристик. Одним из наиболее востребованных в этом смысле соединений является так называемая система 1-2-3 $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. В настоящей работе были проведены исследования влияния отжига на электросопротивление монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в широком интервале изменений содержания кислорода.

Ключевые слова: высокотемпературная сверхпроводимость, монокристаллы, раствор-расплавный метод, электросопротивление, псевдощель.

Введение

Изучение релаксационных процессов, наблюдаемых в нестехиометрических сверхпроводящих купратах [1-4], продолжает оставаться одним из наиболее актуальных направлений физики высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП). В частности, в ВТСП-соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, благодаря наличию лабильной компоненты, такие процессы могут быть легко индуцированы посредством приложения высокого давления [3, 4], скачкообразного изменения температуры [1, 2], а так же протекать при длительном хранении или отжиге [5, 6]. При этом существенным образом модифицируется состав и топология дефектного ансамбля, а так же изменяется целый ряд электротранспортных и критических характеристик. Это, в свою очередь, дает нам важный инструмент для проверки адекватности многочисленных теоретических моделей [7, 8] и поиска эмпирических путей получения ВТСП-материалов с устойчивыми технологическими характеристиками.

Несмотря на большое количество работ [1-6], посвященных изучению этих вопросов, многие нюансы, касающиеся особенностей реализации неравновесного состояния в ВТСП соединениях различного состава, остаются невыясненными до настоящего времени. Чрезвычайно важное значение, при этом, имеет изучение специфики механизмов рассеяния нормальных и флуктуационных носителей. Согласно современным представлениям [9], именно этот вопрос может служить ключом к пониманию микроскопической природы ВТСП, которая остается невыясненной, несмотря на более чем тридцатилетнюю историю интенсивных теоретических и экспериментальных исследований.

1. Методика эксперимента

Монокристаллы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ выращивали раствор-расплавным методом в золотом тигле при температуре 850-970°C как это подробно описано в [10-12]. Характерные размеры образцов составляли 2x0,3x0,02 мм³. Наименьший размер кристалла соответствовал с-оси. Для получения образцов с оптимальным содержанием кислорода, $\delta \leq 0.1$, отобранные кристаллы отжигали в потоке кислорода при температуре

400°C в течение пяти суток. Для уменьшения содержания кислорода образцы отжигали в течение трех - пяти суток в потоке кислорода при более высоких температурах. Исследования влияния отжига при комнатной температуре проводили по методике, описанной в [10].

Электроконтакты изготавливали из серебряных проводников, которые подсоединяли к поверхности кристаллов при помощи серебряной пасты. Измерения электросопротивления проводили стандартным четырехконтактным методом на постоянном токе 1 мА при двух противоположных направлениях тока в нулевом магнитном поле. Температуру измеряли медь-константановой термопарой, напряжение на образце и образцовом сопротивлении – нановольметрами В2-38. Данные с вольтметров через интерфейс автоматически передавались на компьютер. Измерения проводили в режиме дрейфа температуры, который составлял около 0,1 К/мин при измерениях вблизи T_c , и около 5 К/мин при $T > T_c$.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Нормальное сопротивление и избыточная проводимость

На рис. 1, как пример, приведены экспериментальные температурные зависимости (точки) электрического сопротивления, $\rho_{ab}(T)$, монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, оптимально допированного – $T_c=91.738$ К и отожженного в потоке кислорода – $T_c=57.79$ К. Остальные кривые качественно подобны – $\rho_{ab}(T)$ демонстрирует «металлический» температурный ход.

Для состояний с T_c в интервале 92÷88 К зависимость $\rho_{nab}(T)$ оказалось необходимым аппроксимировать соотношением:

$$\rho_{nab}(T) = \frac{1}{\frac{1}{\rho_0 + \rho_{ph}} + b_1 \cdot (e^{T_1/T} - 1)}. \quad (1)$$

Здесь

$$\rho_{ph} = C_3 \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \cdot \int_0^{\theta/T} \frac{e^x x^3 dx}{(e^x - 1)^2}. \quad (2)$$

В (1)-(2) ρ_0 – остаточное сопротивление; (2) – формула Блоха-Грюнайзена, экспоненциальный член в (1) описывает парапроводимость [12], влияние которой существенно вблизи T_c , то есть при низких температурах.

Для состояний с T_c в интервале 80÷46 К зависимость $\rho_{ab}(T)$ аппроксимировали соотношением:

$$\rho_{nab}(T) = [\rho_0 + \rho_{ph}] \cdot (1 + B_2 e^{-T_2/T}). \quad (3)$$

Экспоненциальный член в (3) описывает «насыщения» сопротивления, то есть существенен в высокотемпературной области.

Параметры подгонки по (1)-(3) определяли по минимуму средней ошибки – около 0.5%.

На вставке к рис. 1 приведены температурные зависимости соответствующих производных, $d\rho_{nab}(T)/dT$. Видно, что для состояния с $T_c=91.738$ К (кривая 1а) высокотемпературный максимум $d\rho_{nab}(T)/dT$ находится в области сверхпроводимости и

не может быть обнаружен экспериментально. Для состояния с $T_c=57.79$ К высокотемпературный максимум $d\rho_{ab}(T)/dT$ наблюдается вблизи 185 К.

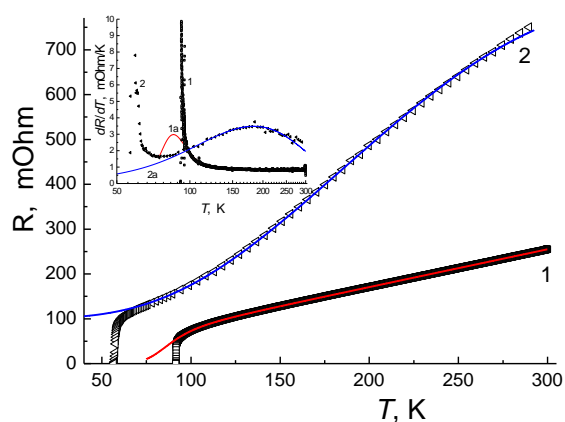


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с: 1 – $T_c=91.738$ К и 2 – $T_c=57.79$ К. Точки – эксперимент, линии – аппроксимации: 1 – по (1)-(2), 2 – по (2)-(3). На вставке: температурные зависимости производных, $d\rho_{ab}(T)/dT$: 1 – $T_c=91.738$ К, вычислено по экспериментальным точкам, 1а – вычислено по (1)-(2); 2 – $T_c=57.79$ К, вычислено по экспериментальным точкам, 2а – вычислено по (2)-(3).

В [13] температурную зависимость теплоемкости керамик $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ описали, используя модель, в которой учитываются поперечные колебания, распространяющиеся вдоль оси c ($\theta_1 \approx 90$ К), поперечные колебания, распространяющиеся перпендикулярно этой оси ($\theta_2 \approx 850$ К) и продольные колебания ($\theta_3 \approx 295$ К). Полученный нами набор значений θ соответствует данным [13] и свидетельствует о том, что в оптимально допированном монокристалле носители заряда рассеиваются преимущественно на сдвиговых колебаниях слоев, но по мере возрастания δ основная роль в рассеянии носителей переходит к колебаниям внутри слоев. Причиной этого является изотропизация фононного спектра по мере возрастания концентрации дефектов.

Коэффициент фононного рассеяния, S_3 , монотонно уменьшается по мере увеличения T_c , то есть по мере роста совершенства решетки. Такое изменение коэффициента фононного рассеяния может быть связано с деформацией фононного спектра образца при наличии дефектов, в нашем случае – кислородных вакансий.

Зависимости параметров рассеяния носителей заряда на фононах и дефектах от T_c приведена на рис. 2. Температурный ход экспоненциального члена $\sigma_p = b_1[\exp(T_1/T) - 1]$ в (1), описывающего парапроводимость [12], приведен на рис. 3. Видно, что все $\sigma_p(T)$ пересекаются практически в одной точке, поэтому при $T \geq 94$ К $\sigma_p(T)$ увеличивается при уменьшении T_c , но при $T \leq 92$ К $\sigma_p(T)$ уменьшается при уменьшении T_c (то есть при увеличении δ).

Увеличение кислородного дефицита, δ , приводит к росту числа кислородных вакансий и их скоплений, что вызывает увеличение остаточного сопротивления, R_0 . Однако для $T_c=78.515$ К наблюдается резкий спад R_0 , сменяющийся новым возрастанием. Такое поведение R_0 может быть связано с диффузионной коалесценцией скоплений кислородных вакансий, которая приводит к образованию единого вакансионного кластера и уменьшению R_0 . При дальнейшем увеличении δ возникают новые кластеры, и R_0 вновь возрастает.

Температура Дебая для оптимально допированного монокристалла значительно меньше, чем для недопированного.

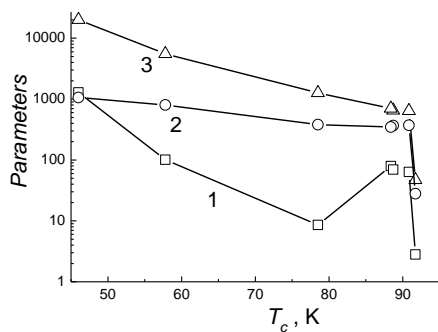


Рис. 2. Зависимости от T_c параметров рассеяния носителей заряда на фононах и дефектах. 1 – R_0 , мОм; 2 – θ , К; 3 – C_3 , мОм

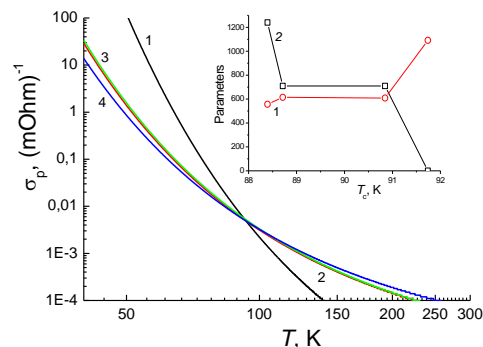


Рис. 3. Температурные зависимости парапроводимости, $\sigma_p = b_1[\exp(T_1/T) - 1]$, см. ф-лу (1), для различных T_c . На вставке: зависимости от T_c параметров b_1 ((мОм) $^{-1}$, кривая 1) и T_1 (К, кривая 2).

При дальнейшем понижении T_c парапроводимость уже не обнаруживается на фоне фонованого рассеяния. Поскольку парапроводимость существенна только при низких температурах, где она уменьшается при увеличении δ , можно предположить подавление парапроводимости дефектами – в первую очередь кислородными вакансиями.

Отметим, что металлические системы с псевдощелью могут иметь температурную зависимость сопротивления, которая описывается соотношением Блоха-Грюнайзена. Величина псевдощели зависит в первую очередь от состава, а зависимость от температуры слабая и связана, в основном, с тепловым расширением.

Поэтому псевдощелевая особенность, связанная с температурой, может возникнуть в том случае, если псевдощель является предвестником сверхпроводящего перехода и при понижении температуры переходит в обычную СП-щель [14]. Тогда парапроводимость в (1) можно рассматривать как вклад в проводимость за счет случайно возникших куперовских пар с энергией связи $kT_1 \sim 0.1$ эВ.

Высокотемпературный экспоненциальный член в (3) может быть связан с различными механизмами и иметь различную форму.

2.2. Сверхпроводящий переход

Сверхпроводящий переход вызывает уменьшение электрического сопротивления образца, происходящее в узком температурном интервале. Поэтому температуру сверхпроводящего перехода удобно определять по положению низкотемпературного максимума производной, $dp_{ab}(T)/dT$, ширина которого – это ширина СП-перехода. На рис. 4 приведены эти максимумы для различных концентраций кислорода. Видно, что для оптимально допированного образца наблюдается один узкий симметричный максимум, но небольшие изменения в содержании кислорода приводят к возникновению нескольких близких максимумов, величина которых при увеличении кислородного дефицита, δ , уменьшается, а суммарная ширина увеличивается. Для больших величин δ наблюдается (см. вставку к рис. 4) один несимметричный максимум, высота которого растет при увеличении δ .

Наличие нескольких максимумов $dp_{ab}(T)/dT$ (или асимметричный максимум) свидетельствует о существовании в образце макроскопических сверхпроводящих областей с различными, но достаточно близкими T_c , то есть областей с различными δ .

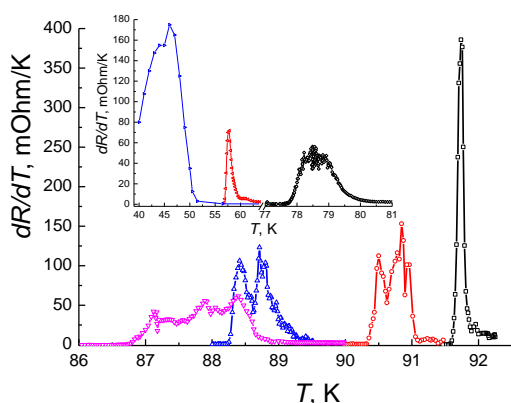


Рис. 4. Производные, $d\rho_{ab}(T)/dT$, для различных концентраций кислорода.

В этом случае обращение электросопротивления в нуль может быть связано с образованием кластера из областей с одинаковыми T_c , который распространен на весь образец. Этой T_c соответствует самый низкотемпературный (при конкретном значении δ) максимум $d\rho_{ab}(T)/dT$. Области с меньшими T_c в резистивных экспериментах не обнаруживаются. Между областями происходит обмен кислородом, который может привести к выравниванию δ , что и наблюдается при больших значениях δ (см. вставку к рис. 1).

Неравномерное содержание кислорода в образце связано, вероятно, с наличием примесей и/или дефектов структуры, таких, например, как двойники.

Заключение

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что:

- температурная зависимость нормального сопротивления в плоскости слоев монокристалла $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ вблизи оптимальной степени допирования может быть с высокой точностью аппроксимирована в рамках модели s – d –рассеяния электронов на фононах с учетом парапроводимости, которая экспоненциально растет при понижении температуры;
- при больших значениях кислородного дефицита, δ , отклонения от модели s – d –рассеяния электронов на фононах наблюдаются вблизи комнатных температур, но парапроводимость не наблюдается.
- максимумы $d\rho_{ab}(T)/dT$ в области сверхпроводящего перехода свидетельствуют о неравномерном распределении кислорода, связанном, вероятно, с наличием дефектов.

Благодарности

Работа выполнена под научным руководством д.ф.-м.н., профессора Р.В.Вовка. Авторы выражают глубокую благодарность за полезные советы и помощь в работе.

Литература

1. Jorgensen J.D., Shiyon Pei, Lightfoot P., Shi H., Paulikas A.P., Veal B.M.W. // Physica C. – 1990. – Vol. 167. – P. 571.
2. Vovk R.V., Vovk N.R., Dobrovolskiy O.V. // Journal of Low Temperature Physics. – 2014. – Vol. 175. – P. 614-630.
3. Sadewasser S., Schilling J.S., Paulikas A.P., Veal B.M. // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 61, №1. – P. 741-749.
4. Solovjov A.L. et al. // Physica B. – 2016. – Vol. 493. – P. 58-67.
5. Martinez B., Sandiumenge F., Pinol S., Vilalta N., Fontcuberta J., Obradors X. // Applied Physics Letters. – 1995. – Vol. 66. – P. 772-774.
6. Vovk R.V. et al. // J Mater Sci: Mater Electron. – 2014. – Vol. 25. – P. 5226-5230.
7. Babaev E., Kleinert H. // Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 59. – P. 12083.

8. Vovk R.V. et al. // *Physica C*. – 2015. – Vol. 516. – P. 58-61.
9. Ashkenazi J. // *J. Supercond. Nov. Magn.* – 2011. – Vol. 24. – P. 1281.
10. Вовк Р.В., Хаджай Г.Я., Оболенский М.А. // *ФНТ*. – 2012. – Т. 38. – С. 323–326.
11. Colquitt L. // *J. Appl. Phys.* – 1965. – Vol. 36. – P. 2454–2458.
12. Vovk R., Zavgorodniy A., Obolenskii M., Goulatis I., Chroneos A., Pinto Simoes V. // *J. Mater. Sci: Mater. Electr.* – 2011. – Vol. 22. – P. 20–24.
13. Аншукова Н.В., Бугославский Ю.В., Веселаго В.Г., Головашкин А.И. и др. // *Письма в ЖЭТФ*. – 1988. – Т. 48. – С. 152-154.
14. Larkin A., Varlamov A. *Theory of fluctuations in superconductors*. – Oxford University Press, 2009.

Effect of annealing on the conductive properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals

L. A. Kotvytskaya ^a, S.N.Kamchatnaya ^b, G.Ya.Khadzhai ^a, R.V.Vovk ^a

^a *V.N.Karazin Kharkiv National University, 61022 Kharkov, Ukraine*

^b *Ukrainian State University of Railway Transport
61050 Kharkov, Ukraine*

E-mail: kamchatnayasn@gmail.com

One of the topical areas of high-temperature superconductivity physics is the study of relaxation processes observed in non-stoichiometric superconducting cuprates. The most important condition for the use of modern multifunctional materials based on HTSC cuprates in modern devices and devices is the stability of their electric transport characteristics. One of the most popular compounds in this sense is the so-called 1-2-3 $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -система system. In the present study, the effect of annealing on the electrical resistivity of a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystal in a wide range of changes in the oxygen content was investigated.

Key words: high-temperature superconductivity, single crystals, solution-melt method, electric resistivity, pseudogap.

Влияние магнитного поля на передислокацию электрона в системе донор-электрически индуцированная квантовая точка

Е.А. Левчук

Белорусский государственный университет, 220030 Минск, Беларусь

E-mail: liauchuk.alena@gmail.com

Проведено численное моделирование влияния магнитного поля на энергетический спектр электрона, находящегося в поле кулоновского центра и наноразмерного дискообразного затвора. Моделирование проводилось на основе задачи для стационарного уравнения Шредингера. Показано, что качественные изменения электронного спектра электрически индуцированной квантовой точки могут быть объяснены с использованием модельной задачи с параболическим потенциалом. Исследованы зависимости критических параметров передислокации электрона между донором и квантовой точкой от величины магнитного поля.

Ключевые слова: численное моделирование, донор, электрически индуцированная квантовая точка, магнитное поле.

Введение

Возможность создания нанoeлектронных приборов, основанных на одиночных атомах доноров вблизи поверхности полупроводника [1], привела к появлению большого числа работ, посвященных теоретическому исследованию электронных состояний донора во внешних полях [2-5]. В этих работах, в частности, изучались параметры передислокации волновой функции электрона между донором и поверхностью полупроводника. Наиболее важными из этих параметров являются критический потенциал на затворе Φ_{0c} , при котором происходит переход максимума волновой функции основного состояния к поверхности полупроводника [2], и минимальный энергетический зазор g_{\min} между основным и первым возбужденным состояниями, который позволяет оценить время туннелирования электрона от донора к затвору [3]. Кроме этого представляют интерес исследования поведения возбужденных состояний квантовых точек, индуцированных полем наноразмерного затвора, во внешнем магнитном поле, поскольку возможна реализация управления такими системами при помощи электромагнитного излучения.

Целью настоящей работы является исследование влияния внешнего магнитного поля на электронную структуру приповерхностной электрически индуцированной квантовой точки (ЭИКТ) и передислокации электрона между одиночным донором и ЭИКТ.

1. Постановка задачи

Рассмотрим одиночный атом мелкого донора, расположенный вблизи поверхности полупроводника ($z = 0$) в области $z > 0$ на оси Oz на расстоянии z_0 до поверхности полупроводника. Электрическое поле создается расположенным на плоскости $z = 0$ дискообразным затвором, имеющим диаметр d и заряженным до потенциала Φ_0 . Аналитическое выражение для пространственного распределения потенциала электрического поля, созданного затвором, приведено в [2,6].

Будем рассматривать случай, когда внешнее однородное магнитное поле B направленно вдоль оси Oz . Тогда в рамках приближения эффективной массы исследуемая система описывается стационарным уравнением Шредингера для огибающей функции Ψ и энергии E , которое в безразмерной форме имеет вид:

$$(-\nabla^2 + \hat{V}_G + \hat{V}_D + \hat{V}_{Magn})\Psi = E\Psi, \quad (1)$$

где \hat{V}_D , \hat{V}_G , \hat{V}_{Magn} – операторы потенциальной энергии электрона в поле донора, в электрическом поле затвора и в магнитном поле соответственно. В качестве параметров обезразмеривания используется эффективный борковский радиус $a^* = 4\pi\epsilon_0\epsilon_s\hbar^2 / m^*e^2$ для длины, и эффективный Ридберг $Ry^* = m^*e^4 / 2\hbar^2\epsilon_s^2$ для энергии.

Оператор \hat{V}_{Magn} в цилиндрических координатах имеет вид:

$$\hat{V}_{Magn} = -i\mu \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\mu^2 \rho^2}{4}, \quad (2)$$

где μ – безразмерное значение магнитного поля: $\mu = (a^* / \lambda_B)^2$, $\lambda_B = (\hbar / Be)^{1/2}$.

Кроме того, будем считать, что между затвором и полупроводником находится слой диэлектрика с бесконечно малой толщиной, создающий бесконечно высокий потенциальный барьер на границе, что приводит к граничному условию:

$$\Psi|_{z=0} = 0, \quad (3)$$

Для связанных состояний также должны выполняться условия на бесконечности:

$$\Psi \xrightarrow{\rho \rightarrow \infty} 0, \quad \Psi \xrightarrow{z \rightarrow \infty} 0. \quad (4)$$

Вследствие осевой симметрии задачи (1) – (4) проекция момента импульса на ось Oz сохраняется, и волновую функцию можно представить в виде $\Psi(\rho, z, \phi) = \psi(\rho, z)e^{im\phi}$. Тогда задача (1) – (4) сводится к двумерной задаче:

$$\left(-\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) - \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{m^2}{\rho^2} + m\mu + \frac{\mu^2 \rho^2}{4} + \hat{V}_D + \hat{V}_G \right) \psi = E\psi, \quad \rho > 0, z > 0, \quad (5)$$

$$\psi|_{z=0} = 0; \quad \psi \rightarrow 0 \text{ при } \rho \rightarrow \infty, z \rightarrow \infty. \quad (6)$$

Задача (5) – (6) решалась численно с помощью метода конечных элементов. При этом полупространство $\rho > 0, z > 0$, заменялось ограниченной областью $0 < \rho < L_\rho, 0 < z < L_z$, а волновая функция аппроксимировалась с помощью кусочно-линейных пробных функций на треугольной сетке. На границах $\rho = L_\rho, z = L_z$, функция ψ полагалась равной нулю, а величины L_ρ и L_z выбирались различными для разных состояний из условия минимума значения вычисляемого уровня энергии.

2. Состояния электрически индуцированной квантовой точки в магнитном поле

Вначале исследуем связанные состояния в квантовой яме, создаваемой полем затвора при $z_0 \rightarrow \infty$. В таком случае в уравнении (1) будем полагать $\hat{V}_D = 0$, а соответствующую систему можно рассматривать как изолированную электрически индуцированную квантовую точку.

При больших значениях потенциала на затворе структура волновых функций электрона в КТ, созданной полем дискообразного затвора, схожа со структурой волновых функций в КТ с параболическим ограничивающим потенциалом:

$$\hat{V}_G = k_p^2 \rho^2 / 4 + k_z^2 z^2 / 4. \quad (7)$$

Значения энергии в такой приповерхностной параболической КТ определяются выражением:

$$E = K(2n_p + |m| + 1) + k_z(n_z + 1/2) + m\mu, \quad (8)$$

где $K = \sqrt{k_p^2 + \mu^2}$, $n_p = 0, 1, 2, \dots$; $n_z = 1, 3, 5, \dots$; $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$.

На Рис. 1 приведены зависимости уровней энергии (8) от величины магнитного поля μ в случае $m = 0$. Из рисунка видно, что при некотором значении μ происходит вырождение уровней с одинаковой величиной $2n_p + n_z$ (например, точки A и B). В случае ЭИКТ точкам вырождения энергий A и B на Рис. 1 соответствуют точки квазипересечения электронных уровней A_1, A_2, A_3 и B на Рис. 2, в которых происходит качественное изменение структуры волновых функций. Таким образом, использование модели с параболическим потенциалом позволяет описать эволюцию структуры волновых функций при изменении магнитного поля.

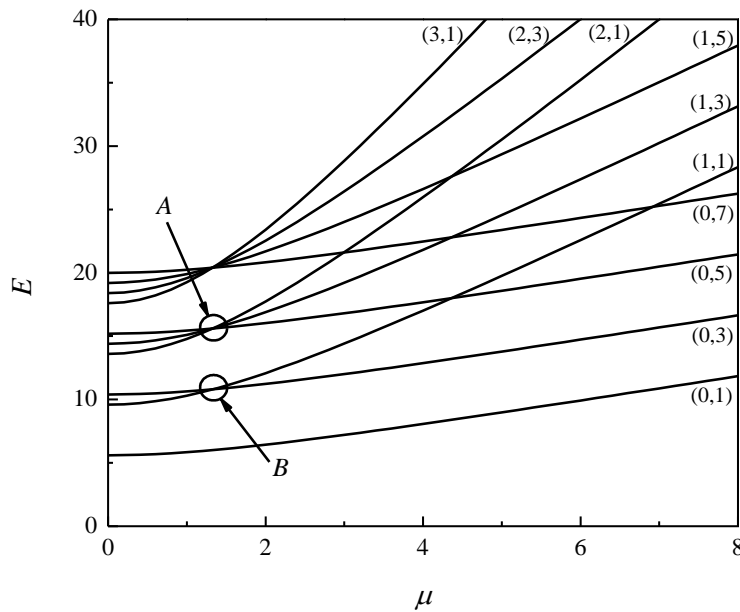


Рис. 1. Зависимость энергий электрона в параболической КТ от магнитного поля в случае $m = 0$, $k_p = 2$, $k_z = 2.4$. Состояния обозначены парой чисел (n_p, n_z) .

3. Влияние магнитного поля на критические параметры

Как показано в [6], передислокация максимума волновой функции основного состояния между донором и квантовой точкой определяется не величиной потенциала на затворе, а разностью потенциалов на затворе и в точке расположения донора $\Delta\Phi = \Phi_0 - \Phi(0, z_0)$ (здесь $\Phi(\rho, z)$ — распределение потенциала затвора в полупроводнике), поэтому для описания системы удобно использовать величину $\Delta\Phi$ вместо Φ_0 . Аналогично, вместо критического потенциала Φ_{0c} рассматривается критическая разность потенциалов $\Delta\Phi_c$. Расчеты показали, что критическая разность потенциалов монотонно увеличивается с ростом магнитного поля, причем скорость увеличения $\Delta\Phi_c$ практически не зависит от диаметра затвора при $d \geq 6a^*$.

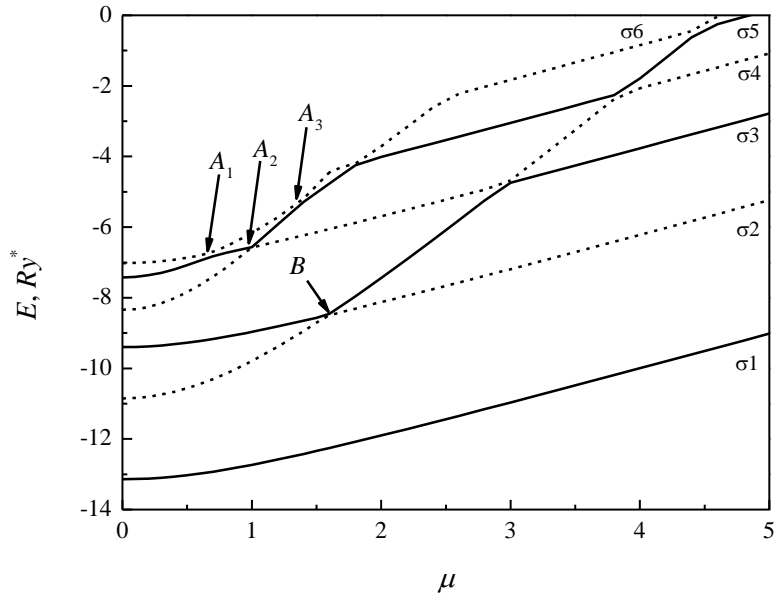


Рис. 2. Энергии основного и низших возбужденных состояний ЭИКТ в зависимости от величины магнитного поля в случае $m = 0$ (σ -состояния). Расчет проводился для диаметра затвора $d = 6a^*$ и потенциала на затворе $\Phi_0 = 20 Ry^*/e$.

В то же время в этом интервале значений диаметра затвора наблюдается качественное изменение хода g_{\min} с увеличением поля (Рис. 3): для больших диаметров затвора в области $\mu < 1$ зависимость g_{\min} от магнитного поля немонотонна. Наиболее сильно немонотонность зависимости $g_{\min}(\mu)$ наблюдается для случая $d \rightarrow \infty$, что соответствует однородному внешнему электрическому полю. Для малых диаметров затвора значение g_{\min} уменьшается с ростом магнитного поля.

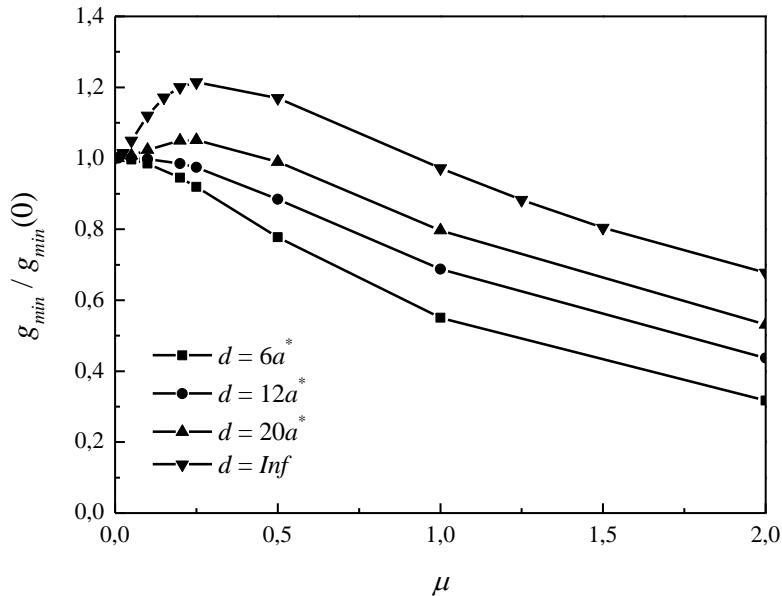


Рис. 3. Энергетический зазор между основным и первым возбужденным состояниями (g_{\min}) в зависимости от величины магнитного поля для различных диаметров затвора.

Расстояние между донором и затвором $z_0 = 8a^*$. Значение g_{\min} нормировано на величину энергетического зазора при нулевом магнитном поле ($g_{\min}(0)$).

Закключение

В данной работе проведено моделирование состояний электрона в системе донор-электрически индуцированная квантовая точка под действием магнитного поля. На основании численного решения стационарного уравнения Шредингера получены зависимости энергетического спектра электрона от величины магнитного поля. Показано, что модель с параболическим ограничивающим потенциалом позволяет предсказать появление точек квазипересечения электронных уровней электрически индуцированной квантовой точки при изменении магнитного поля. Установлены закономерности влияния магнитного поля на характеристические параметры, определяющие передислокацию волновой функции электрона от донора к квантовой точке.

Литература

1. Silicon Quantum Electronics / Zwanenburg [et al.] // Reviews of Modern Physics. – 2013. – Vol. 85, № 3. – P. 961.
2. Gate-induced ionization of single dopant atoms / G.D.J. Smit [et al.] // Physical Review B. – 2003. – Vol. 68. – P. 193302.
3. Calderon, M.J. External field control of donor electron exchange at the Si/SiO₂ interface / M.J. Calderon, B. Koiller, S. Das Sarma // Physical Review B. – 2007. – Vol. 75. – P. 125311.
4. Numerical study of hydrogenic effective mass theory for an impurity P donor in Si in the presence of an electric field and interfaces / L.M. Kettle [et al.] // Physical Review B. – 2003. – Vol. 68. – P. 075317.
5. Effect of a perpendicular magnetic field on the shallow donor states near a semiconductor-metal interface / Bin Li [et al.] // Physical Review B. – 2013. – Vol. 87. – P. 075313.
6. Levchuk, E.A. On controlling the electronic states of shallow donors using a finite-size metal gate / E.A. Levchuk, L.F. Makarenko // Semiconductors. – 2016. – Vol. 50, № 1. – P. 89-96.

Effect of a magnetic field on electron relocation in the system donor-electrically induced quantum dot

E.A. Levchuk

Belarusian State University, 220030 Minsk, Belarus

E-mail: liauchuk.alena@gmail.com

Numerical modeling of magnetic field effect on energy spectrum of electron in the field of Coulomb center and nanosized disc-shaped gate has been carried out. Problem for the stationary Schrödinger equation has been solved for modeling electronic states. It has been shown that qualitative changes in electronic spectrum of electrically induced quantum dot under magnetic field effect can be explained using a model problem with parabolic potential. The dependences of critical parameters of electron relocation between donor and quantum dot on magnetic field value have been studied.

Keywords: numerical modeling, donor, electrically induced quantum dot, magnetic field.

Модель электромагнитного взаимодействия в двойной ДНК-подобной спирали

И.С. Михалко, И.В. Семченко

Гомельский государственный университет им. Ф.Скорины, 246019 Гомель,
Беларусь

E-mail: mikhalkaivan@mail.ru

В работе рассматривается взаимодействие низкочастотных стоячих электромагнитных волн в двойной ДНК-подобной спирали. Построена физическая модель двойной ДНК-подобной спирали, получены и проанализированы выражения для силы электромагнитного взаимодействия. Выявлена симметрия в компонентах силы взаимодействия. Результаты работы могут быть использованы в исследованиях метаматериалов, в электротехнике, а также в биофизике.

Ключевые слова: метаматериалы, ДНК-подобная спираль, стоячие волны

Введение

В данной работе рассмотрено взаимодействие в двойной ДНК-подобной спирали, в отдельных спиралях которой образуются стоячие электромагнитные волны, в результате чего между спиралями появляются силы электрического и магнитного взаимодействия. В работе рассмотрен низкочастотный случай, когда длина волны велика по сравнению с длиной витка спирали. Различные аспекты данного исследования поднимались авторами в работах [1-3]. Она может быть актуальной в первую очередь в контексте изучения метаматериалов, а также в электротехнике, в частности, антенной технике. Кроме того, её можно рассматривать, после внесения дополнительных уточнений и приближений как физическую модель реальной ДНК.

1. Модель двойной ДНК-подобной спирали

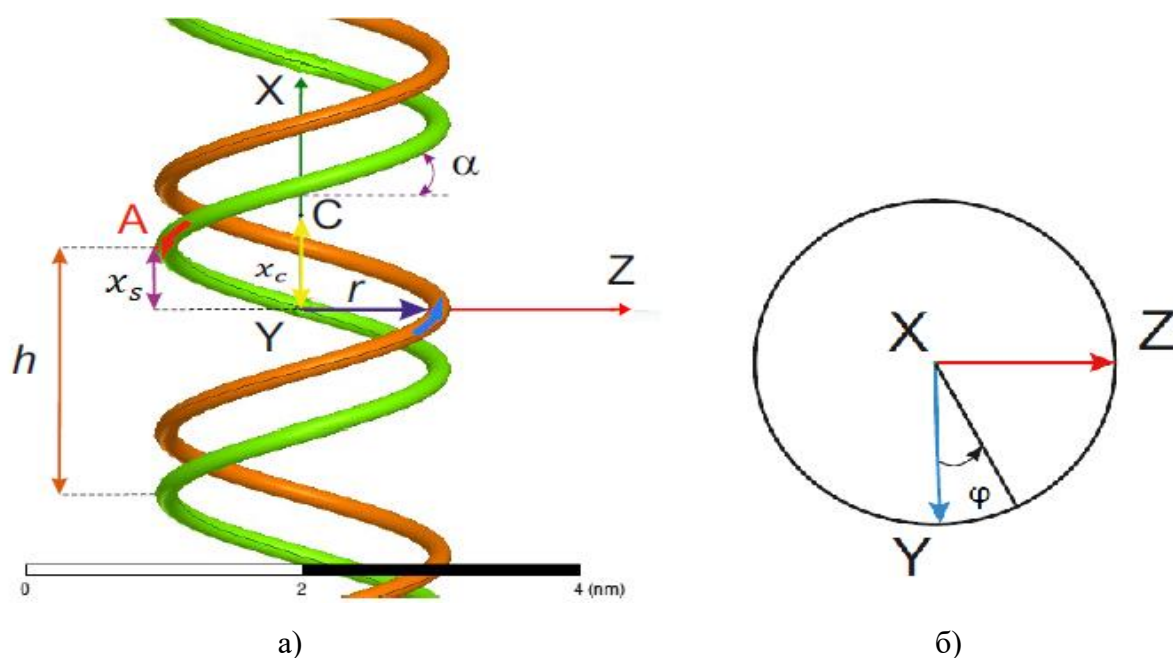


Рис.1 а) модель ДНК-подобной спирали; б) направление положительного отсчета угла φ

Модель двойной ДНК-подобной спирали представлена на рис. 1. Здесь используются следующие обозначения: φ – угол, отсчитываемый от оси Y по направлению против часовой стрелки, α – угол подъема спирали, r – радиус спирали, x_s – смещение второй спирали по оси X от симметричного положения, x_c – расстояние от центра C до начала координат (нам удобно выбрать центральную точку не в начале координат, а в точке C , для последующего вывода формул), h – шаг спирали. Токи в спиралях направлены в противоположные стороны.

Кроме того, спираль характеризуется таким параметром, как q – удельное кручение спирали, параметр, положительный ($q>0$) для правозакрученных спиралей и отрицательный ($q<0$) для левозакрученных. Угол подъема спирали α , радиус витка и удельное кручение спирали связаны между собой соотношением $\tan \alpha = 1/|q|r$.

Размеры спирали положим сравнимыми с реальными размерами молекулы ДНК, радиус витка спирали $r=1$ нм, длину же полагаем очень большой в сравнении с радиусом, так что на ней умещается несколько длин электромагнитных волн. Эффективное сечение проводников полагаем очень малым.

Рассматривается низкочастотное взаимодействие, когда длина волны намного больше длины одного витка спирали. Между витками спирали возникают силы электромагнитного взаимодействия, и наша задача – получить для них соотношения. В случае низкочастотных волн электромагнитное взаимодействие между спиралями можно описывать уравнениями электро- и магнитостатики. В случае высокочастотных волн необходим переход к законам электродинамики.

Длину спирали полагаем очень большой, но не бесконечной, так что бегущие волны отражаются от концов, и в спиралях образуются стоячие электромагнитные волны. Это приводит к тому, что в спирали образуется распределение плотностей тока и заряда. Существование тока приводит к образованию магнитного поля, а существование заряда – к появлению электростатического поля. В стоячей волне существуют такие точки, для которых плотность тока или заряда всегда равна нулю.

Таким образом, силы взаимодействия между спиралями будут состоять из двух составляющих – электрической и магнитной.

2. Вычисление сил взаимодействия между спиралями

Рассмотрим элементарную силу, которую оказывает вся первая спираль на физически малый элемент второй спирали, находящийся в точке A и имеющий координаты $(x_s, 0, r)$. Используя законы электро- и магнитостатики, удалось получить выражения для проекций этой силы на оси декартовой системы координат. Их вывод приводит к интегралам, которые вычисляются лишь с помощью численных методов (эти формулы в смещенной системе координат приведены в работе [3]). Здесь, ввиду нехватки места мы приводим только результат расчетов по этим соотношениям.

Построим график зависимости нормированных значений проекций элементарной, усредненной по времени силы взаимодействия от угла подъема спирали α . В качестве стоячих волн, колеблющихся в спиралях, возьмем для примера волны из среднего ИК-диапазона, которые излучают живые организмы, в частности, тело человека. В этом случае выполняется условие квазистационарности: длина волны намного больше характерного размера системы, в данном случае – витка спирали.

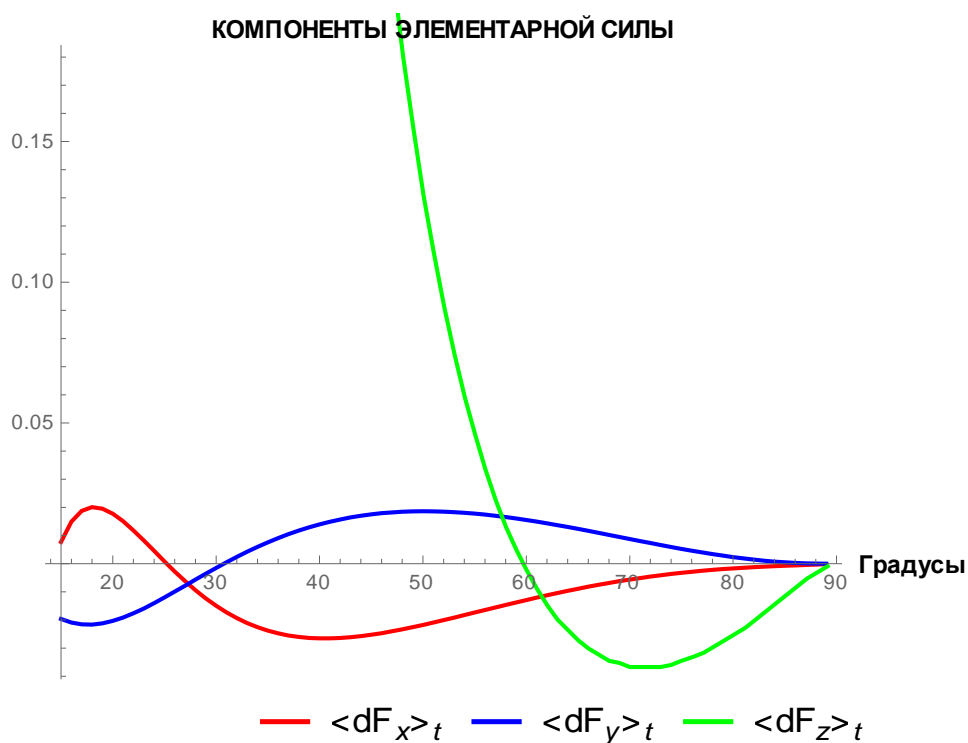


Рис.2. Нормированные значения компонент усредненной по времени элементарной силы в зависимости от угла подъема спирали

Каждая из компонент проходит через нуль при определенном угле подъема. Это значит, что при определенном угле подъема наблюдается равновесие спиралей относительно определенной оси. При углах подъема, меньших 55 градусов, компонента Z по модулю значительно превосходит остальные. Это значит, что при этих углах подъема процессы «притяжения-отталкивания» (ось Z) превалируют над процессами «сжатия-растяжения» (ось X) и «вращения» (ось Y) спиралей. При увеличении угла подъема, то есть при выпрямлении витков спиралей, все компоненты обращаются в нуль, электрическая и магнитная составляющая уравниваются друг друга.

В случае, когда длина волны тока очень сильно превосходит длину витка спирали (более, чем в 10000 раз), между X и Y компонентами силы начинает выполняться соотношение: $\langle dF_y \rangle_t = -tg\alpha \langle dF_x \rangle_t$, тем точнее, чем больше длина волны. Значит, между компонентами силы взаимодействия существует определенная симметрия.

3. Результаты моделирования

В дополнение приведем некоторые результаты компьютерного моделирования. Была построена модель двойной ДНК-подобной спирали, состоящей из шести витков, радиусом 1 нм и с углом подъема 28,5 градусов, что соответствует углу подъема реальной молекулы ДНК. В приближении нашей модели материал витков спирали – медь, пространство вокруг спирали – вакуум. Спираль возбуждается падающей линейно поляризованной волной, вектор напряженности с амплитудой 1 В/м колеблется параллельно оси X, волновой вектор \mathbf{k} параллелен оси Z. Расчет был произведен для частот ИК-диапазона, 10-40 ТГц. На рисунке ниже представлены диаграмма

направленности излучения спирали и график зависимости токов в центре спиралей от частоты падающей волны.

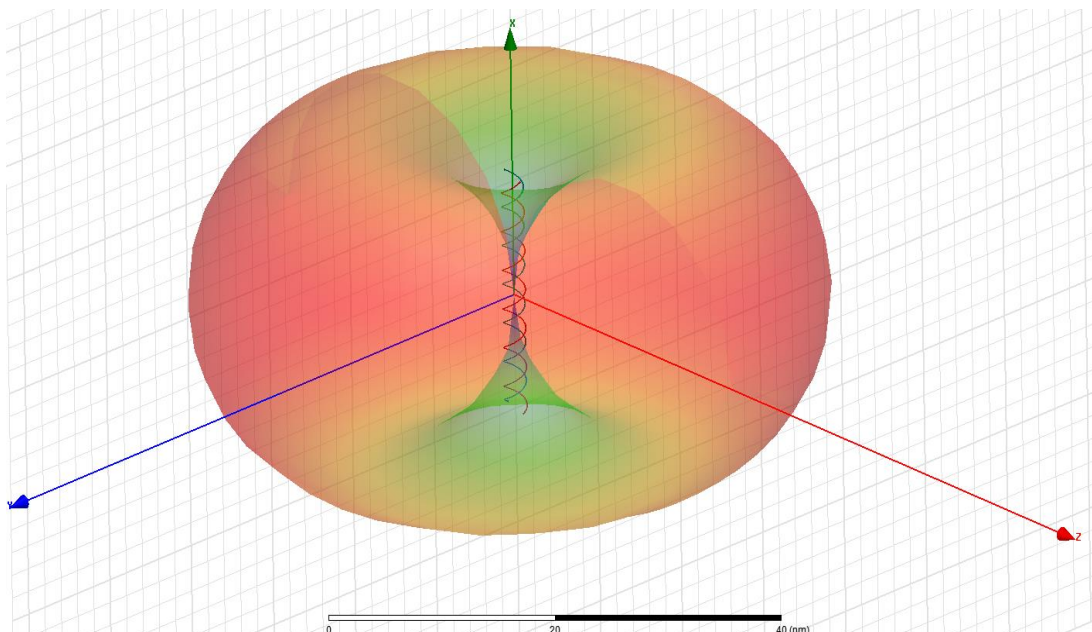


Рис.3. Диаграмма направленности двойной ДНК-подобной спирали, возбуждаемой падающей линейно поляризованной волной

Диаграмма направленности двойной ДНК- подобной спирали, как видно из рисунка, подобна диаграмме направленности дипольной антенны, ориентированной по оси спирали.

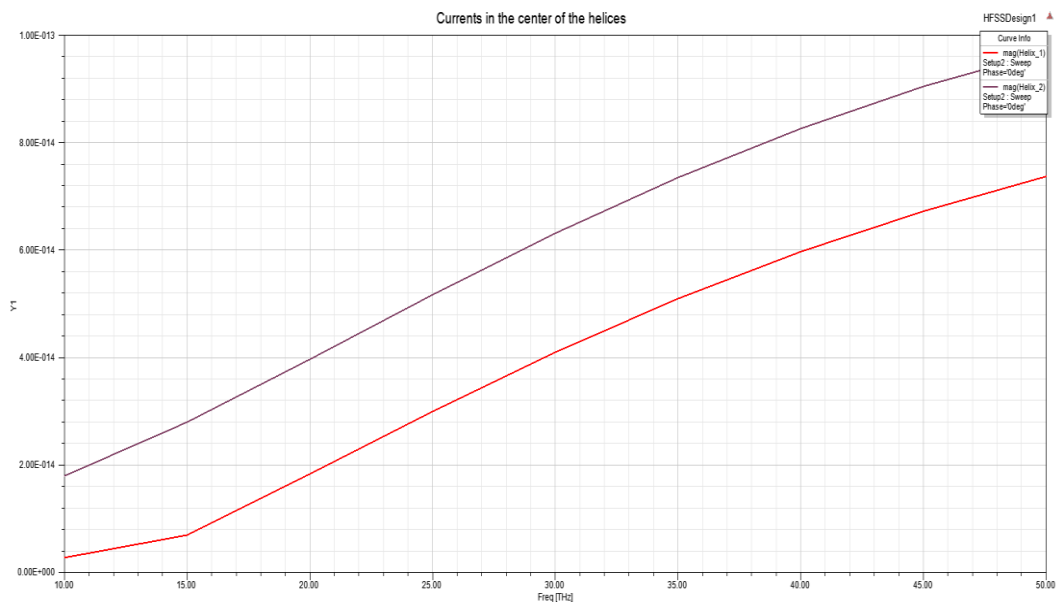


Рис.4. Токи в центре одной и второй спирали в зависимости от частоты падающей волны

На рис. 4 отражен показан график зависимости токов, проходящих через поперечное сечение спиралей в точке $(0,0,r)$ для первой спирали и $(x_s,0,-r)$ для второй спирали, от частоты падающей волны. Сила тока в спиральях монотонно возрастает с

увеличением частоты падающей волны, что подтверждает нерезонансный характер взаимодействия.

Заключение

Следующим этапом данного исследования будет переход от электро- и магнитостатического приближения к соотношениям электродинамики. Это даст возможность рассматривать волны любой частоты, а не только низкочастотные и квазистационарные.

Литература

1. Михалко И.С. Взаимодействие постоянного тока в двухзаходной спирали / И.С. Михалко, И.В. Семченко // Актуальные вопросы физики и техники [Электронный ресурс]: V Республиканская научная конференция студентов и аспирантов (Гомель, 21 апреля 2016 г.): материалы: в 3 ч. Ч.2. – Электрон. дан. – Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2016.
2. Михалко И.С. Взаимодействие постоянных токов в двойной ДНК-подобной спирали/ И.С. Михалко, И.В. Семченко // Актуальные вопросы физики и техники [Электронный ресурс]: VI Республиканская научная конференция студентов и аспирантов (Гомель, 26 апреля 2017 г.): материалы: в 3 ч. Ч.2. – Электрон. дан. – Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2017.
3. Михалко И.С. Взаимодействие квазистационарных и высокочастотных токов в двойной ДНК-подобной спирали / И.С. Михалко, И.В. Семченко // Актуальные вопросы физики и техники [Электронный ресурс]: VII Республиканская научная конференция студентов и аспирантов (Гомель, 25 апреля 2018 г.): материалы: в 3 ч. Ч.1. – Электрон. дан. – Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2018.
4. Калашников С.Г. Электричество / С.Г. Калашников. – М.: Физматлит, 2003. – 624 с.

Model of electromagnetic interaction in a double DNA-like helix

I.S. Mikhalka, I.V. Semchenko

Francisk Skorina Gomel State University, 246019 Gomel, Belarus

E-mail: mikhalkaivan@mail.ru

In this paper the interaction of low-frequency standing electromagnetic waves in a double DNA-like helix is investigated. A physical model of a double DNA-like helix is constructed, expressions for the electromagnetic interaction force are obtained and analyzed. The symmetry of the components of the interaction force is revealed. The results of this work can be used in studies of metamaterials, in electrical engineering as well as in biophysics.

Keywords: metamaterials, DNA-like helix, standing waves

Синтез и свойства тонких слоев $\text{MnFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ge}$

Г. С. Римский

*Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по
материаловедению, 220072, Минск, Беларусь*

E-mail: rimskiy@physics.by

С использованием прекурсора на основе порошков $\text{MnFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ge}$ синтезированы тонкие слои различной толщины. Изучены кристаллические и магнитные свойства плёнок составов с $x = 0,1; 0,2; 0,25$. Проведено сопоставление со свойствами поликристаллических порошков этих же составов.

Ключевые слова: рентгенофазный анализ, кристаллическая структура, параметры элементарной ячейки, удельная намагниченность, температура Кюри, магнитные моменты.

Введение

Синтез и исследование свойств новых веществ является актуальной задачей физики конденсированного состояния. Результаты предварительных исследований показали, что составы $\text{MnFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ge}$ перспективны для использования при разработке магнитных рефрижераторов. Для обеспечения необходимо высокого КПД магнитных рефрижераторов требуются материалы, которые будут обладать большим магнитокалорическим эффектом, значительной хладоёмкостью, при наличии необходимой величины удельной намагниченности и магнитного гистерезиса.

Цель работы – синтез порошков и тонких пленок твердых растворов $\text{MnFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ge}$, изучение особенностей их кристаллической структуры и магнитных характеристик.

1. Методы эксперимента

Образцы поликристаллических порошков получены методом прямого сплавления исходных компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах в однозонной печи сопротивления с последующей закалкой и отжигом. Тонкие пленки $\text{MnFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ge}$ синтезированы методом термического испарения «flash» с использованием прекурсора на основе порошков $\text{MnFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ge}$ концентраций $x = 0,1; 0,2; 0,25$. Фазовый состав, параметры и объем кристаллической ячейки образцов определены методом дифракции рентгеновских лучей в $\text{Cu } K\alpha$ -излучении. Изучение температурных зависимостей удельной намагниченности осуществлено в интервале 80–600K пондеромоторным методом.

2. Результаты эксперимента.

На рис. 1 (а, б) представлены рентгенограммы образцов порошков и плёнок твердых растворов $\text{MnFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ge}$ составов $x = 0,1; 0,2; 0,25$ в диапазоне углов $20^\circ \leq 2\Theta \leq 90^\circ$.

Рентгенографическая аттестация исследуемых составов показала их кристаллическую однофазность. Дифракционные рефлексы рентгенограмм индицируются как (101), (002), (102), (110), (112), (201), (202), (211), (300), (301), (114). гексагональной кристаллической структуры, пространственной группы $R\bar{3}m$. С изменением концентрации x имеет место изменение угловых положений дифракционных рефлексов и перераспределение их интенсивностей.

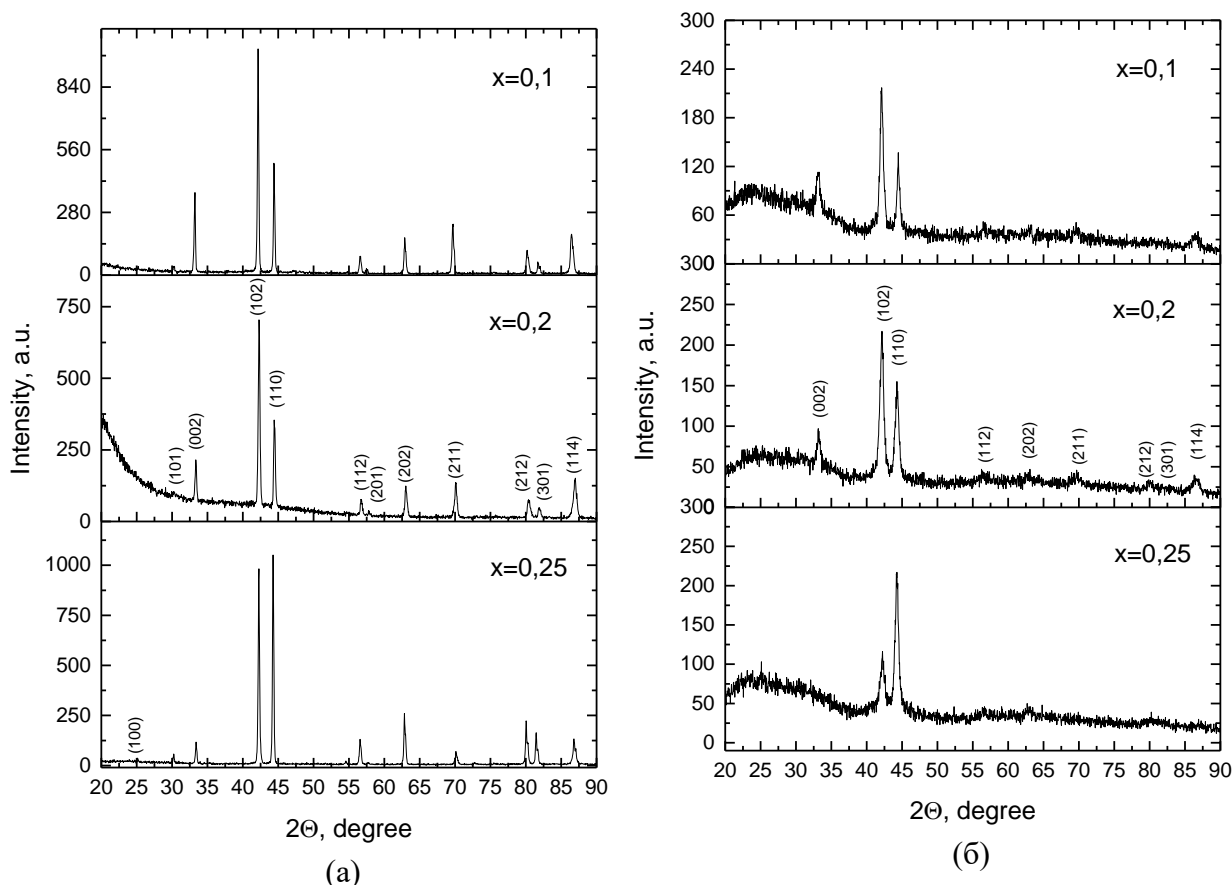


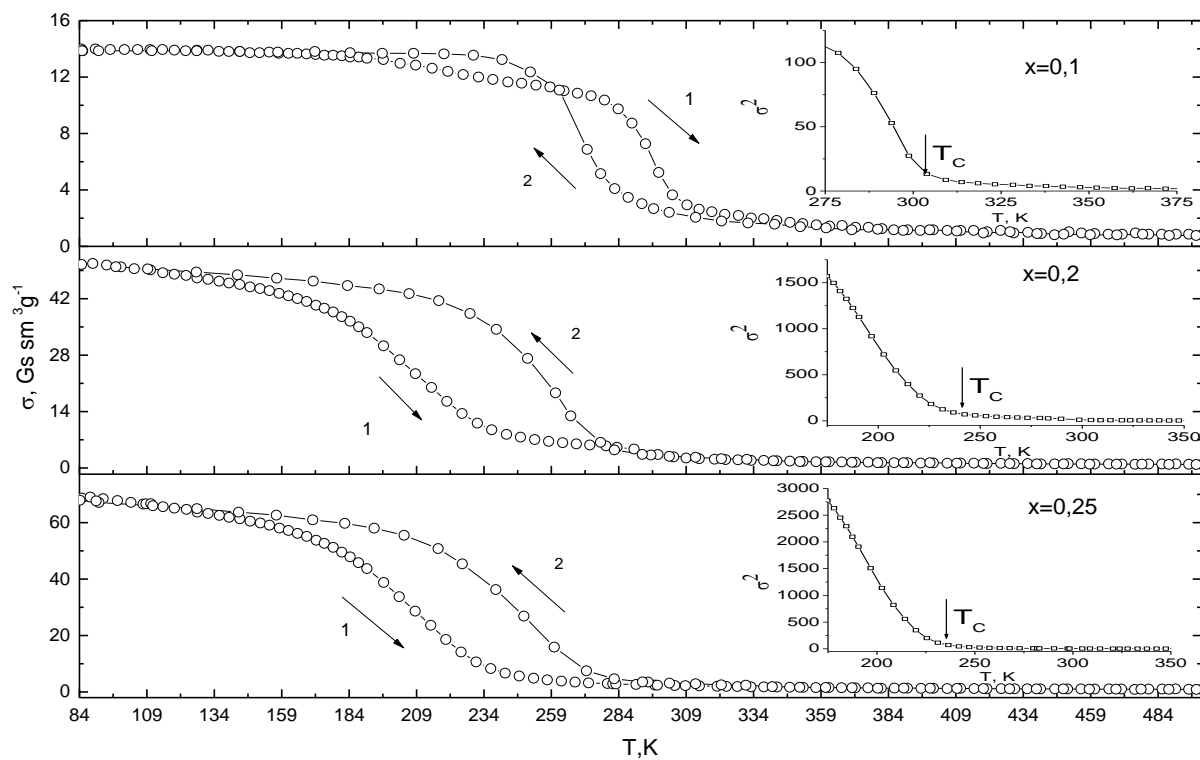
Рис. 1. Рентгенограммы порошковых образцов (а) и пленок (б) $\text{MnFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ge}$ составов $x = 0,1; 0,2; 0,25$

Для определения величин размеров элементарных ой ячеек использованы дифракционные рефлексы (112), (202), (211), (300), (301), (114). Параметры элементарных ячеек порошков и плёнок приведены в таблице 1.

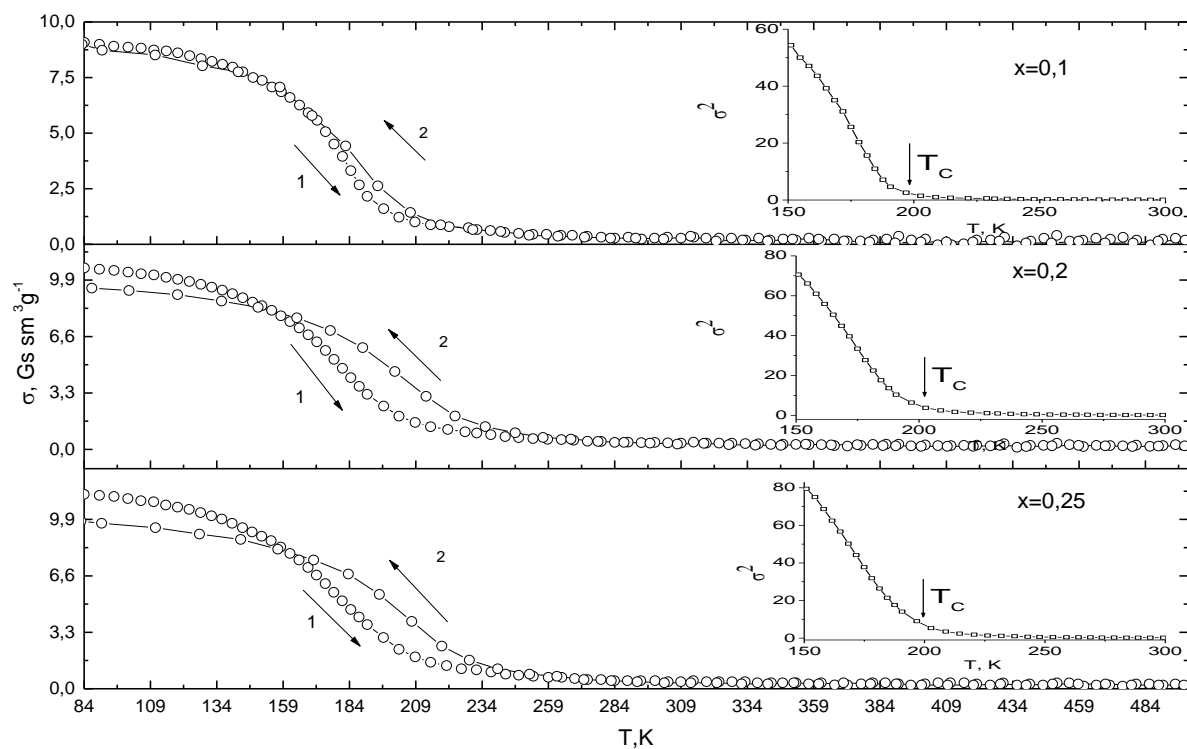
Таблица 1. Численные значения параметров a и c , соотношения осей c/a , величины объемов элементарных ячеек V порошков и плёнок $\text{MnFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ge}$

x	Порошки				Плёнки			
	a , нм	c , нм	c/a	V , 10^{-1} \AA^3	a , нм	c , нм	c/a	V , 10^{-1} \AA^3
0,1	0,391	0,537	1,37	7,087	0,394	0,537	1,36	7,216
0,2	0,391	0,536	1,37	7,086	0,391	0,538	1,38	7,116
0,25	0,391	0,536	1,37	7,086	0,390	0,538	1,38	7,082

Результаты изучения температурных зависимостей удельной намагниченности представлены на рисунке 2.



(a)



(б)

Рис.2. Температурные зависимости намагниченности порошковых образцов (а) и плёнок системы $\text{MnFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ge}$ составов $x = 0,1; 0,2; 0,25$ при нагреве и охлаждении (1 и 2 соответственно). На вставке приведены зависимости $\sigma^2=f(T)$, для определения температур Кюри.

Из приведенных на рис. 2 зависимостей $\sigma=f(T)$ следует, что имеет место явление магнитного гистерезиса вблизи температуры фазового превращения «магнитный порядок - магнитный беспорядок». Температура разрушения упорядоченного магнитного состояния в порошковых образцах и плёнках $\text{MnFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ge}$ в магнитном поле с индукцией $B=0,86$ Тесла в результате магнитного фазового превращения представлена в таблице 2.

Таблица 2. Значения температуры Кюри порошков (T_{C1}) и плёнок (T_{C2}) составов $\text{MnFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ge}$

x	T_{C1}, K	T_{C2}, K
0,1	295	194
0,2	230	197
0,25	232	199

Таблица 3. Значения средних магнитных моментов для порошков и плёнок при нагреве и охлаждении.

x	$\sigma(T)$	Порошки		Плёнки	
		$\mu_{\text{нагрев.}}, \mu_B$	$\mu_{\text{охлаждение.}}, \mu_B$	$\mu_{\text{нагрев.}}, \mu_B$	$\mu_{\text{охлаждение.}}, \mu_B$
	~80	0,466	0,463	0,303	0,300
	~150	0,4631	0,462	0,246	0,243
	~180	0,457	0,460	0,133	0,143
	~230	0,400	0,451	0,024	0,022
	~80	1,671	1,671	0,356	0,319
	~150	1,480	1,572	0,279	0,276
	~180	1,248	1,507	0,158	0,236
	~230	0,369	1,274	0,033	0,045
	~80	2,461	2,461	0,379	0,326
	~150	2,424	2,427	0,296	0,279
	~180	2,220	2,384	0,177	0,224
	~230	1,119	1,618	0,037	0,055

Для определения величин среднего магнитного момента применено соотношение (1)

$$\mu = \frac{\sigma M}{N_A} \mu_B, \quad (1)$$

где σ – значение удельной намагниченности при температуре T , M – молярная масса, μ_B – величина магнетон Бора, N_A – постоянная Авогадро. Величины средних магнитных моментов порошков и плёнок для концентраций $x = 0,1; 0,2; 0,25$ при нагреве для температур ~80K, ~150K, ~180K, ~203K и при охлаждении приведены в таблице 3.

Выводы и заключение

Определены сингония, пространственная группа, параметры и объём элементарной ячейки, температура Кюри и средние магнитные моменты исследуемых составов в порошковом и плёночном состоянии. Установлено, что нет существенных различий в кристаллических свойствах синтезированных плёнок и порошков прекурсора. Различие в величинах удельной намагниченности плёнок и порошков $\text{MnFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ge}$ составов $x = 0,1; 0,2; 0,25$ может быть результатом следующих причин. Во-первых, обменные

магнитные взаимодействия очень чувствительны к изменениям параметров гексагональной элементарной кристаллической ячейки и, особенно, осевого соотношения c/a . Во-вторых, изменение агрегатного состояния приводит к неизбежному изменению обменных магнитных взаимодействий вследствие различий плотности порошков и пленок разного состава.

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю д. ф.-м. н. К.И. Янушкевичу, а также сотрудникам ЛФММ к. ф.-м. н. А.И. Галясу и к. ф.-м. н. В.И. Митюку за постановку задачи, помощь при проведении эксперимента, за обсуждение результатов.

Synthesis and properties of thin layers of $\text{MnFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ge}$

G.S. Rimskij

Scientific-Practical Materials Research Center NASB, 220072, Minsk, Belarus

E-mail: rimskiy@physics.by

Using a precursor on the basis of $\text{MnFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ge}$ powders, thin layers of various thicknesses were synthesized. The crystal and magnetic properties of films of compositions with $x = 0.1; 0.2; 0.25$. A comparison is made with the properties of polycrystalline powders of the same compositions.

Keywords: X-ray phase analysis, crystal structure, unit cell parameters, specific magnetization, Curie temperature, magnetic moments.

Плазмонное усиление флуоресценции меченых антител к простат-специфическому антигену

А.А. Романенко, А.О. Муравицкая

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

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

В работе исследовано плазмонное усиление флуоресценции меченых антител к простат-специфическому антигену вблизи наночастиц серебра. Изучены зависимости усиления флуоресценции от расстояния «флуорофор – металл» и от концентрации раствора меченых антител. Максимальное усиление было получено для расстояния в 6.6 нм. Флуоресцентный сигнал зависит от концентрации меченых антител, фактор усиления достигает 18.4 раза для концентрации в 10 мкг/мл.

Ключевые слова: плазмонное усиление флуоресценции, простат-специфический антиген, наночастицы серебра, изотиоцианат флуоресцеина, ранняя диагностика рака.

Введение

Плазмонные металлические наноструктуры обладают уникальными оптическими свойствами, обусловленными возбуждаемыми в них коллективными колебаниями электронов проводимости. Подобные наноструктуры являются областью активных исследований – как фундаментальных, так и прикладных, и, в перспективе, могут улучшить характеристики солнечных элементов [1], светоизлучающих структур [2], оптических сенсоров [3] и др.

Наиболее распространённым методом ранней диагностики рака предстательной железы, имеющего в последние десятилетия наибольший темп роста заболеваемости среди всех видов рака в Республике Беларусь [4], является определение уровня простат-специфического антигена (ПСА) в крови. Потому задача исследования и создания портативных приборов (point-of-care testing) количественной экспрессной диагностики на основе флуоресцентного иммуноанализа ПСА с применением плазмоники является весьма актуальной.

В данной работе изучалось плазмонное усиление флуоресценции меченых антител к простат-специфическому антигену (антиПСА-ФИТЦ) вблизи серебряных наноструктур. Расстояние между флуорофором и металлом контролировалось с помощью полиэлектролитных (ПЭ) слоёв. В качестве флуоресцентной метки использовался изотиоцианат флуоресцеина (ФИТЦ), обладающий высоким квантовым выходом флуоресценции.

1. Экспериментальные образцы и методы измерений

Для получения плёнок серебра и создания спейсера разной толщины между наночастицами серебра и флуорофором был использован метод послойного электростатического осаждения. Наночастицы серебра со средним диаметром 55 нм и дисперсией 30 нм были синтезированы методом цитратного восстановления нитрата серебра [5]. Основные стадии получения образцов [5, 6]:

1. Придание поверхности подложки (лунки микропланшета) отрицательного заряда,
2. Нанесение слоя положительно заряженных молекул ПЭ,
3. Электростатическое осаждение наночастиц серебра,
4. Формирование спейсера из разноименно заряженных ПЭ-слоёв,
5. Нанесение аналита (антиПСА-ФИТЦ).

Для изучения зависимости плазмонного усиления флуоресценции от расстояния между наночастицами и мечеными антителами антиПСА-ФИТЦ были приготовлены

образцы на стеклянных подложках со спейсером толщиной 1, 3, 5 и 7 ПЭ-слоев. Концентрация антиПСА-ФИТЦ в рабочем растворе составляла 110 мкг/мл.

Для изучения зависимости плазмонного усиления флуоресценции от концентрации раствора антиПСА-ФИТЦ в диапазоне 0,1-40 мкг/мл использовались полистирольные планшеты, применяемые в стандартных процедурах лабораторного анализа. Использовался спейсер толщиной 1 ПЭ-слой.

Спектры оптической плотности образцов измерялись на спектрофотометре Cary 500 (Varian, США). Спектры флуоресценции регистрировались с помощью дифракционного спектрометра S-3801 (Solar ТП, Беларусь). В качестве детектора использовалась мал шумящая охлаждаемая жидким азотом ПЗС-матрица LN-CCD-1152-E PROD FG (Princeton Instruments, США). Для возбуждения флуоресценции образцов использовался синий светодиод с длиной волны 460 нм и полушириной 25 нм (спектр испускания представлен на рис. 1). Для образцов на стеклянных подложках возбуждение флуоресценции происходило под углом 45° к нормали образца, и флуоресценция регистрировалась микрообъективом по нормали к образцу. Для образцов в микропланшетах возбуждение и регистрация флуоресценции происходили в 180° -ной схеме через микрообъектив из-за геометрических ограничений, налагаемых использованием микропланшетов.

2. Результаты и обсуждение

Вблизи металлических наночастиц происходит локальное изменение поля, а также изменение скоростей излучательной и безызлучательной рекомбинации флуорофоров [5, 6]. Эти процессы зависят от расстояния между металлом и флуоресцирующим объектом и могут привести как к тушению, так и к усилению флуоресценции. Экспериментально и теоретически было установлено [6, 7], что максимальное плазмонное усиление флуоресценции достигается на некотором оптимальном расстоянии между флуорофором и металлическими наноструктурами.

В данной работе расстояние между флуорофором и металлом (наночастицами серебра) контролировалось с помощью ПЭ-слоёв. На рис. 1 представлены спектры оптической плотности образцов с разной толщиной ПЭ-спейсера. В спектрах наблюдается характерный максимум в области 430 нм, связанный с плазмонным поглощением наночастиц серебра, а также длинноволновое крыло в области 600-800 нм, связанное с поглощением агрегатов серебряных наночастиц. С увеличением количества ПЭ-слоёв длинноволновое крыло в спектре уменьшается и практически исчезает. Это может быть объяснено тем, что при увеличении числа покрывающих ПЭ-слоёв серебряные наночастицы немного раздвигаются и количество агрегатов падает [8]. Также из рис. 1 видно хорошее перекрытие спектров испускания светодиода, спектров поглощения плазмонных плёнок серебра и раствора антиПСА-ФИТЦ, что указывает на возможность эффективного переноса энергии флуорофору при плазмонном резонансе и, как следствие, усиления флуоресценции.

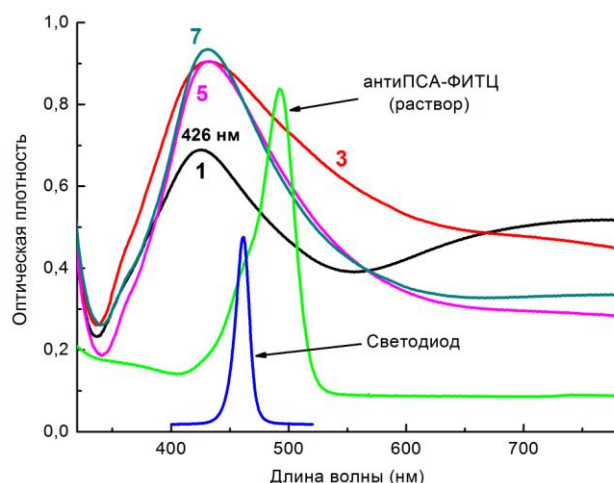


Рис. 1. Спектры оптической плотности образцов антиПСА-ФИТЦ на стеклянных подложках, покрытых наночастицами серебра, с различной толщиной ПЭ-спейсера. Цифры 1, 3, 5, 7 соответствуют количеству ПЭ-слоёв в спейсере. Также представлены спектр поглощения раствора антиПСА-ФИТЦ и спектр испускания светодиода (в относительных единицах).

Плазмонное усиление флуоресценции наблюдалось для всех образцов с серебряными наночастицами (рис. 2). Максимальный фактор усиления в 3.5 раза был получен для образца с 5 ПЭ-слоями, соответствующими толщине спейсера в 6.6 нм. Из сравнения интенсивностей сигналов флуоресценции на стеклянной и серебряной областях подложки (рис. 2) видно, что на серебряной части рост яркости свечения значительно сильнее, что обусловлено плазмонными эффектами. С увеличением толщины спейсера происходит незначительный рост сигнала флуоресценции на стеклянной области, возможно, связанный с более эффективной адсорбцией молекул антитела на подложку.

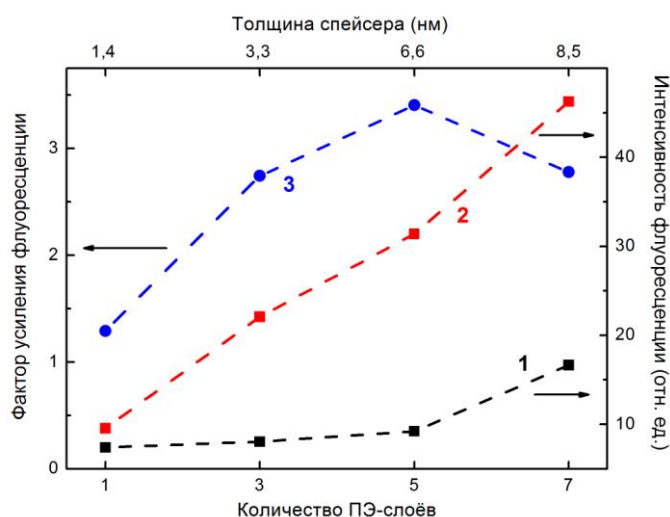


Рис. 2. Зависимости интенсивности флуоресценции антиПСА-ФИТЦ для образцов, непокрытых (1) и покрытых (2) наночастицами серебра, и фактора усиления флуоресценции данных образцов (3) от количества ПЭ-слоёв (толщины спейсера).

Также были изучены зависимости интенсивности флуоресценции антиПСА-ФИТЦ от концентрации раствора в присутствии и без наночастиц серебра. Из рис. 3 видно, что в изученном диапазоне концентраций наблюдается существенное плазмонное усиление флуоресценции (более 10 раз). Зависимость фактора усиления имеет максимум (18.4 раза) при 10 мкг/мл. Такая зависимость может быть объяснена конкуренцией плазмонного усиления и концентрационного тушения флуоресценции [9, 10]: вначале с увеличением концентрации антиПСА-ФИТЦ доминирует плазмонное усиление, а затем уже начинает преобладать концентрационное тушение.

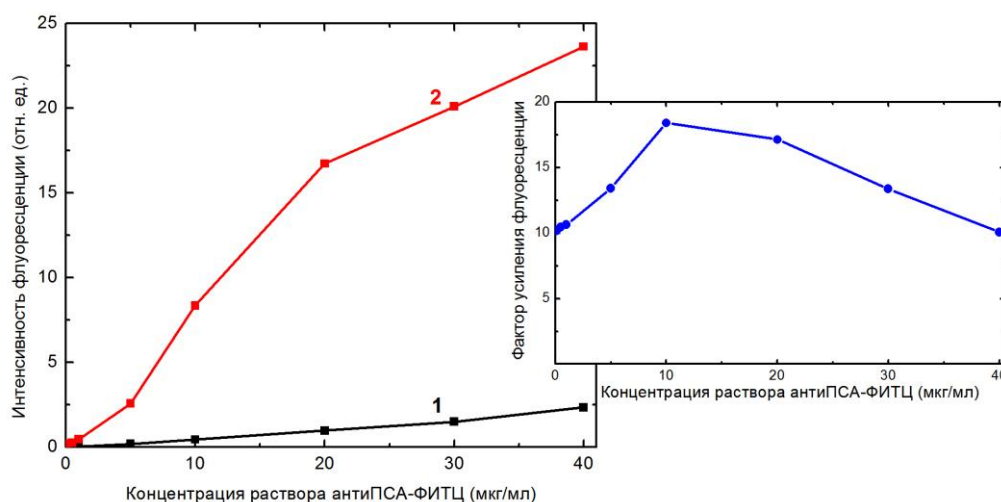


Рис. 3. Зависимости интенсивности флуоресценции антиПСА-ФИТЦ от концентрации раствора в лунках микропланшета, непокрытых (1) и покрытых (2) наночастицами серебра. На вставке показана зависимость фактора усиления флуоресценции от концентрации раствора антиПСА-ФИТЦ.

Заключение

Таким образом, в данной работе было продемонстрировано плазмонное усиление флуоресценции меченых антител к ПСА вблизи серебряных наноструктур и изучены зависимости усиления флуоресценции от расстояния «флуорофор-металл» и концентрации раствора меченных антител. Полученные результаты перспективны для создания портативного прибора для количественной экспрессной диагностики ПСА. Дальнейшим развитием работы будет изучение флуоресценции иммунного комплекса «антиген - антитело» в сэндвич-формате и построение калибровочной кривой иммунофлуоресцентного анализа ПСА с применением плазмонных наночастиц серебра.

Благодарности

Работа выполнена под руководством академика, д.ф.-м.н. С.В. Гапоненко и к.х.н. С.В. Ващенко (БГУ). Работа выполнена при финансовой поддержке ООО «Компания «ЭЛТА» (Россия).

Литература

1. Atwater H.A., Polman A. / Plasmonics for Improved Photovoltaic Devices // Nat. Mater. – 2010. – Vol. 9. – P. 205–213.

2. Гузатов Д.В., Гапоненко С.В. / Использование плазмонного усиления люминесценции для улучшения характеристик светодиодных систем // Докл. НАН Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 6. – С. 37–42.
3. Haes A.J., Haynes C.L., McFarland A.D., Schatz G.C., Van Duyne R.P., Zou S.L. / Plasmonic Materials for Surface-Enhanced Sensing and Spectroscopy // MRS Bull. – 2005. – Vol. 30, № 5. – P. 368–375.
4. Суконко О.Г., Поляков С.Л., Ролевич А.И., Карман А.В. / Ранняя диагностика рака предстательной железы: обзор литературы // Онкологический журнал. – 2007. – № 3. – С. 43–50.
5. Vaschenko S.V., Ramanenka A.A., Guzatov D.V., Stankevich V.V., Lunevich A.Y., Glukhov Y.F., Sveklo I.F., Gaponenko S.V. / Plasmon-enhanced fluorescence of labeled biomolecules on top of a silver sol-gel film // J. Nanophoton. – 2012. – Vol. 6, № 1. – P. 061710-(1-11).
6. Guzatov D.V., Vaschenko S.V., Stankevich V.V., Lunevich A.Y., Glukhov Y.F., Gaponenko S.V. / Plasmonic Enhancement of Molecular Fluorescence Near Silver Nanoparticles: Theory, Modelling and Experiment // J. Phys. Chem. C. – 2012. – Vol. 116, № 19. – P. 10723–10733.
7. Anger P., Bharadwaj P., Novotny L. / Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence. // Phys. Rev. Lett. – 2006. – Vol. 96. – P. 113002-(1-4).
8. Soltwedel O., Ivanova O., Höhne M., Gopinadhan M., Helm C.A. / Aggregation and Rearrangement within a Silver Nanoparticle Layer during Polyelectrolyte Multilayer Formation // Langmuir. – 2010. – Vol. 26, № 19. – P. 15219-15228.
9. McDonagh C., Stranik O., Nooney R., MacCraith B.D. / Nanoparticle strategies for enhancing the sensitivity of fluorescence-based biochips // Nanomedicine. – 2009. – Vol. 4, № 6. – P. 645-656.
10. Nooney R., Clifford A., LeGuevel X., Stranik O., McDonagh C., MacCraith B.D. / Enhancing the analytical performance of immunoassays that employ metal-enhanced fluorescence // Anal. Bioanal. Chem. – 2010. – Vol. 396, № 3. – P. 1127–1134.

Plasmonic enhancement of fluorescence of labeled antibodies to prostate-specific antigen

A. Ramanenka, A. Muravitskaya

Stepanov Institute of Physics NASB, 220072 Minsk, Belarus

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

Plasmonic enhancement of fluorescence of labeled antibodies to prostate-specific antigen near silver nanoparticles was studied, including fluorescence enhancement dependences on the fluorophore-metal distance and on the concentration of labeled antibodies. The optimal metal-fluorophore distance for fluorescence enhancement was 6.6 nm. The fluorescent signal depends on the concentration of labeled antibodies, the enhancement factor reaches 18.4 times for a concentration of 10 µg/ml.

Keywords: plasmonic enhancement of fluorescence, prostate-specific antigen, silver nanoparticles, fluorescein isothiocyanate, early stage cancer diagnostic.

Формирование наноструктурированных пленок металлоорганических галоидных перовскитов blade-coating методом

Д. Рудницкая, А. Шахнович, Б. Шулицкий, И. Кашко, В. Филиппов

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Минск, Беларусь
E-mail: shulitski@bsuir.by*

Исследована технология формирования перовскитных пленок blade-coating методом. Установлено, что при осаждении на подложку с температурой в диапазоне от 130 до 145 °С и наклоном лезвия 45° blade-coating метод позволяет формировать однородные кристаллические пленки метиламмония йодида свинца с 8-гранной симметрией и субмиллиметровыми размерами кристаллических зерен. Установлено, что дополнительный термический отжиг образцов (100°С в течение часа) на порядок увеличивает время стабильности пленок в атмосферных условиях.

Ключевые слова: перовскитные солнечные элементы, blade-coating метод.

Введение

Совокупность электрофизических, спектральных и оптических свойств металлоорганических галоидных перовскитов позволила в течение нескольких последних лет повысить энергетическую эффективность солнечных элементов на их основе с 7,2% до 20%, что уже соответствует уровню традиционных кремниевых солнечных элементов [1]. Полупроводниковые пленки перовскитов могут быть использованы не только в качестве самостоятельного активного слоя, но и в сочетании с кремниевым солнечным элементом для расширения рабочего спектрального диапазона, а также в ряде других приложений.

В настоящее время ключевыми требованиями при разработке и изготовлении солнечных элементов на основе перовскитов являются увеличение энергетической эффективности, снижение себестоимости, увеличение срока их службы и стабильности работы в жестких атмосферных условиях (повышенная влажность, перепады температур, УФ-радиация), а также решение проблемы формирования однородных пленок на требуемой площади подложки. Одним из вариантов решения данных проблем является разработка, исследование и модификация методов формирования перовскитных пленок. Среди методов получения перовскитных пленок особый интерес представляет blade-coating метод (метод лезвийного покрытия, шаберного мелования). Преимуществами blade-coating метода являются возможности получения пленок с высокой однородностью по толщине и оптическим параметрам, возможность управления температурой подложки в широком диапазоне, режимами кристаллизации, возможностью формирования планарных микрокристаллитов большого размера, а также простота и экономичность метода в широкомасштабном производстве.

Цель настоящей работы – разработка и создание технологической оснастки для blade-coating метода, исследование технологии формирования перовскитных пленок в широком диапазоне технологических параметров и оптимизация технологии с целью повышения однородности распределения кристаллических зерен в пленке, повышение степени кристалличности, стабильности и долговечности перовскитных пленок.

1.Методика

Схематичное изображение метода показано на Рис 1. Перовскитные пленки были сформированы blade-coating методом при атмосферных условиях на предварительно нанесенный сплошной слой ИТО на стеклянной подложке размером

1,0×1,5 см². В качестве перовскитного прекурсора использовался раствор метиламмония йодида (CH₃NH₃I) и йодида свинца (PbI₂) в органическом растворителе N-метилпирролидоне (NMP). Для достижения наилучшей морфологии было выбрано молярное соотношение компонентов прекурсора PbI₂/CH₃NH₃I 1:1. При осаждении пленки жидкофазный прекурсор перовскита наносился на холодную поверхность, расположенную рядом с нагретой целевой подложкой. Далее, сдвигом лезвийной кромки раствор распределялся по поверхности горячей подложки. Скорость сдвига варьировалась в пределах 0,5 ÷ 2 см/с. Угол наклона лезвийной кромки изменялся в пределах 15° ÷ 80°. Температура подложки варьировалась в пределах 130 ÷ 145 °С. После формирования пленки следовал термический отжиг образца (100 °С в течение часа).

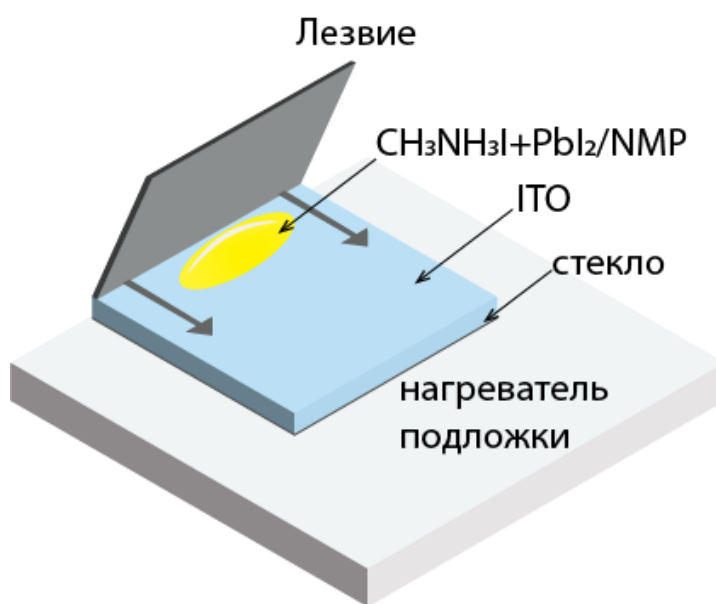


Рис. 1. Схематичное изображение blade-coating метода для получения перовскитных пленок

2. Результаты

В технологии blade-coating перовскитная пленка формируется в процессе испарения растворителя на горячей подложке после распределения жидкофазной суспензии по поверхности подложки остро заточенной лезвийной кромкой. При этом скорость испарения растворителя является критическим параметром кристаллообразования [2]. Установлено, что температура подложки порядка 150 ÷ 180 С является слишком высокой и приводит к деградации перовскитных пленок. Об этом свидетельствует желтый цвет пленки через несколько секунд после формирования. Оптимальными для получения однородной кристаллической структуры перовскитных пленок blade-coating методом являются температуры в диапазоне от 130 до 145 °С.

Со скоростью испарения растворителя можно связать и другую наблюдаемую нами особенность. При малой скорости сдвига лезвия (около 0,5 см/с) образуется толстая пленка с ярко выраженной кристаллической структурой, при большой скорости (2 см/с) – пленка тонкая со слабо выраженной кристаллической структурой. Мы предположили, что при малой скорости сдвига часть растворителя испаряется из капли перед лезвийной кромкой, следовательно, концентрация прекурсора перовскита

увеличивается, что приводит к более плотному связыванию частиц и образованию толстых пленок.

Еще одним важным параметром blade-coating метода является угол наклона лезвийной кромки. На Рис. 2 показаны микрофотографии поверхности пленок перовскита, полученных blade-coating методом при температуре подложки 130 °С при различных углах наклона лезвия. Установлено, что при слишком больших ($60^\circ \div 80^\circ$) и малых ($15^\circ \div 30^\circ$) углах наклона лезвия образуется пленка без кристаллической структуры либо со слабо выраженной кристаллическостью (Рис. 2а). Наилучшие результаты достигнуты при наклоне лезвия 45° . На Рис. 2в (угол наклона лезвия 45°) наблюдаются кристаллиты с 8-гранной симметрией. Полученные перовскитные пленки имели однородную плотноупакованную кристаллическую структуру по всей площади поверхности подложки.

Микрофотографии пленок перовскита, полученных blade-coating методом при температуре подложки 130°С и углах наклона лезвия 20° и 45° показаны на Рис. 2б,г (оптическая и растровая микроскопия). Как видно из рисунков, толщина пленок составляет 1,47 и 1,25 мкм. Пленки имеют плотную структуру с размером зерен порядка $50 \div 100$ мкм. Благодаря большому размеру кристаллов в такого рода пленках можно ожидать снижение рекомбинационных потерь на границах зерен и повышение длины диффузии фотоиндуцированного заряда. Данные особенности делают такие пленки перспективными для получения высокой энергетической эффективности солнечных элементов на их основе.

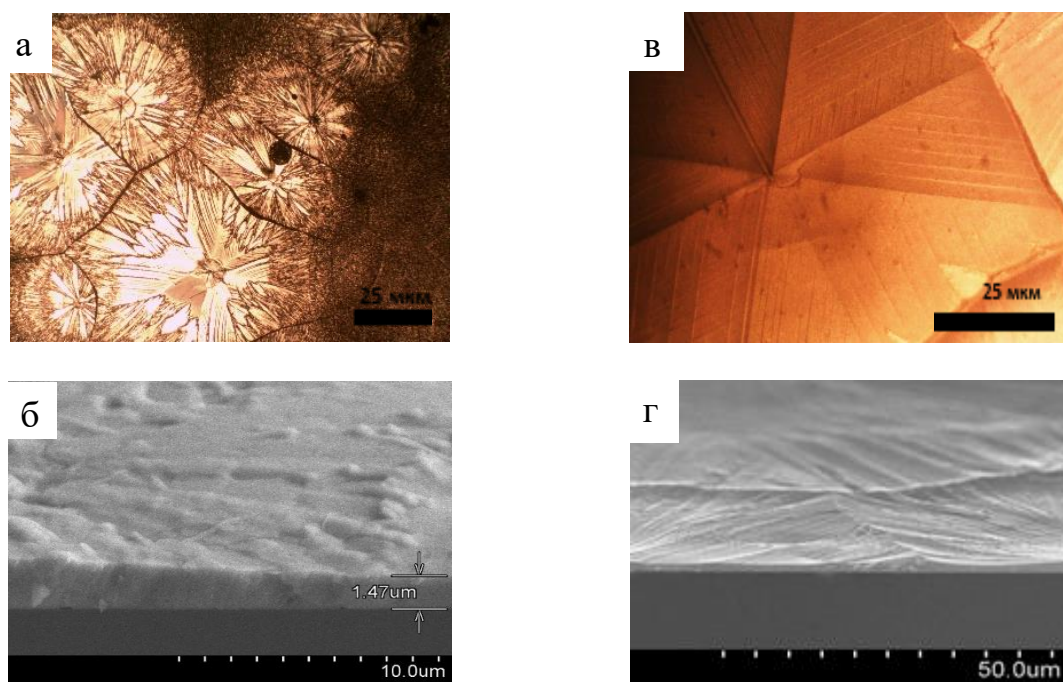


Рис. 2. Фотографии перовскитных пленок, полученных blade-coating методом: а, б – температура подложки 130 °С, угол наклона лезвия 20°; в, г – температура подложки 130 °С, угол наклона лезвия 45°; а, в – оптическая микроскопия, б, г – растровая электронная микроскопия

Одна из проблем перовскитных пленок – деградация структуры и характеристических параметров в процессе взаимодействия с парами воды и кислородом окружающей среды. Одним из методов повышения стабильности является дополнительный термический отжиг пленок после формирования на горячей подложке

для удаления остаточного растворителя и повышения степени кристалличности. Исследование стабильности пленок перовскита по времени хранения на атмосфере до начала деградации (появления желтизны, связанной с формированием PbI_2) показало, что дополнительный термический отжиг образцов (100°C в течение часа) на порядок увеличивает время стабильности пленок. Отжиг при температуре менее 100°C является недостаточным для испарения растворителя и формирования кристаллических зерен в перовскитной пленке.

Заключение

Таким образом, установлено, что blade-coating метод позволяет формировать кристаллические пленки метиламмония йодида свинца с субмиллиметровыми размерами кристаллических зерен. Варьируя такие параметры, как температура подложки, скорость и угол наклона лезвийной кромки, а также температура отжига можно улучшить кристалличность перовскитной пленки, повысить ее стабильность и долговечность при хранении в атмосферных условиях.

Установлено, что температура подложки $130 \div 145^\circ\text{C}$ является оптимальной для испарения растворителя и формирования однородной непрерывной пленки. Отсутствие проколов исключает возможность короткого замыкания функциональных слоев фотовольтаической ячейки, сформированной на базе такого рода перовскитных пленок. Угол наклона лезвийной кромки 45° и скорость сдвига $0,5\text{ см/с}$ позволяют получить плотноупакованные субмиллиметровые кристаллы по всей поверхности образца. Большой размер кристаллов позволяет снизить рекомбинацию заряда на их границах, а последующий термический отжиг при 100°C позволяет завершить образование перовскита и увеличить стабильность пленок при хранении в условиях окружающей среды.

Литература

1. Park N.G. / Organometal perovskite light absorbers toward a 20% efficiency low-cost solid-state mesoscopic solar cell // J. Phys. Chem. Lett. – 2013. – Vol. 4. – P. 2423-2430.
2. Back H., Kim J., Kim G., Kyun Kim T., Kang H., Kong J., Lee S., Lee K. / Interfacial modification of hole transport layers for efficient large-area perovskite solar cells achieved via blade-coating // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2016. – Vol. 144. – P. 309-315.

Проектирование и изготовление металл-полимерных метаматериалов с использованием вакуумно-плазменных технологий

Д.В. Слепенков

ГГУ имени Ф. Скорины, Гомель

Целью работы является создание на основе трехмерных бианизотропных элементов новых поглощающих материалов и покрытий, не имеющих отражающего основания и «невидимых» с облучаемой стороны, для СВЧ-техники и исследование закономерностей взаимодействия электромагнитного излучения с такими материалами.

В рамках данной работы были изучены и предложены различные варианты двумерных массивов, состоящих из омега-элементов прямоугольной формы (рис. 1), которые обладают сильным поглощением в СВЧ диапазоне.

Омега-подобная частица прямоугольной формы обеспечивает магнитоэлектрическую связь, причем электрический и магнитный моменты, наведенные в ней электромагнитным полем, перпендикулярны друг к другу.

При расположении двух омега-частиц в одной плоскости таким образом, что их участки взаимно перпендикулярны, получается структурный элемент одноосной бианизотропной среды.

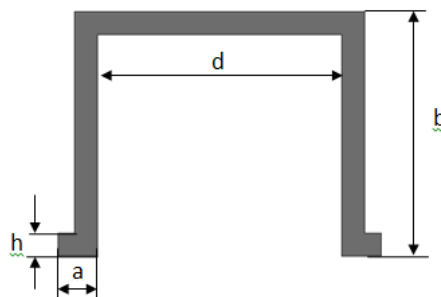


Рис. 1. Омега-элемент прямоугольной формы

Характеристики электромагнитного излучения, рассеянного на таком элементе, зависят от соотношения геометрических параметров a , b , d , h и длины волны (рис. 1).

Для поиска оптимальных параметров расположения омега-элементов в ячейке и ячеек в структурном массиве проведено моделирование (методом конечных элементов) свойств поглощающего слабо отражающего двумерного массива при различных расстояниях между омега-элементами в ячейке и между ячейками в структурном массиве. Компьютерное моделирование показало, что для использования в качестве сильного поглотителя электромагнитных волн, в СВЧ диапазоне, двумерный массив должен иметь вид, представленный на рис. 2.

Для проведения экспериментальных исследований в СВЧ диапазоне планируется изготовление образцов двумерной решетки, состоящий из омега-элементов прямоугольной формы с рассчитанными оптимальными параметрами. В качестве вакуумно-плазменной технологии для нанесения титана на подложку был выбран метод магнетронного напыления – омега-элементы прямоугольной формы будут изготовлены из титана, осажденного на полиамид.

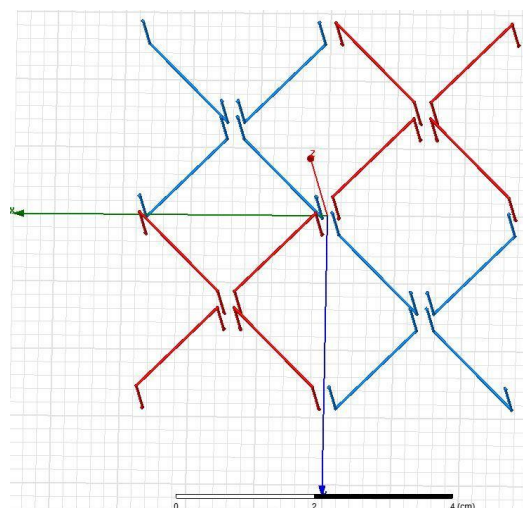


Рис. 2. Структурный элемент поглощающей среды в СВЧ диапазоне, состоящий из омега-элементов прямоугольной формы

Областью применения полученных результатов является электродинамика СВЧ диапазона. Результаты могут быть использованы при теоретических и экспериментальных исследованиях искусственных композитных поглощающих сред с включениями различной формы, при разработке поглотителей СВЧ волн с улучшенными свойствами.

Литература

1. Investigation of electromagnetic properties of a high absorptive, weakly reflective metamaterial–substrate system with compensated chirality / I. V. Semchenko [et al.] // Journal of Applied Physics.–2017.– V.121, №1.– P. 015108.

Зависимость степени диссоциации поверхностно-привитой полиакриловой кислоты от плотности прививки

Т. М. Шейпак, А. А. Горбачев, О. Н. Третинников

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

E-mail: tatyana_sheipak@mail.ru, o.tretinnikov@ifanbel.bas-net.by

Методом ИК-фурье-спектроскопии НПВО исследовано влияние плотности прививки на степень диссоциации (α) поверхностно-привитой полиакриловой кислоты при различных значениях pH среды. Установлено, что при увеличении плотности прививки зависимость $\alpha(\text{pH})$ изменяется от линейной (что характерно для гомополимера) к экспоненциальной и смещается в область больших pH. Из этих зависимостей определены константы диссоциации (pK) привитого полимера. Значения pK линейно увеличиваются с ростом плотности прививки. Такое поведение объяснено, исходя из данных ИК-спектроскопии, усилением водородных связей между карбоксильными группами привитого полимера по мере увеличения плотности прививки.

Ключевые слова: поверхностно-привитой полимер, полиакриловая кислота, диссоциация, водородные связи, ИК-спектроскопия.

Введение

Модификация поверхности полимерных материалов путем прививки полимерных кислот (кислотных полиэлектролитов) позволяет получать селективные мембраны, сорбенты, биосовместимые и биоактивные материалы, микрожидкостные и сенсорные устройства [1]. Поскольку поверхностно-привитые полимерные цепи жестко связаны одним концом с поверхностью полимерной матрицы, их структура и, соответственно, свойства могут сильно отличаться от таковых для “свободных” цепей (гомополимеров). При малых плотностях прививки цепи принимают форму клубка, минимизируя тем самым свою энтропию. По мере увеличения плотности прививки цепи вынуждены разворачиваться перпендикулярно поверхности из-за эффектов исключенного объема. Ориентация и сближение цепей способствует образованию и усилению межмолекулярных связей между ними и, как следствие, возникновению особых свойств. Например, нарушается принцип “подобное предпочитает подобное”: плотно привитые цепи отталкивают от себя свободные цепи этого же полимера [2], а привитые цепи гидрофильного полимера при высоких плотностях прививки теряют свою гидрофильность [3]. Поэтому нельзя исключить, что кислотно-основные свойства поверхностно-привитых полиэлектролитов могут отличаться от свойств их гомополимеров и зависеть от плотности прививки.

Целью работы является исследование влияния плотности прививки на кислотные свойства (степень диссоциации) поверхностно-привитой полиакриловой кислоты (ПАК) при различных значениях pH среды методом ИК-спектроскопии НПВО.

1. Экспериментальная часть

В качестве матрицы для прививки использовали нетканый материал из полипропилена (ПП) с поверхностной плотностью 30 г/м^2 и средним диаметром волокон 15 мкм марки “АкваСпан”, который предварительно очищали экстракцией ацетоном в аппарате Сокслета в течение 8 ч. Акриловая кислота (АК), бензофенон (БФ), производства “Sigma-Aldrich” (Германия), хлорид натрия и гидроксид натрия (“Реахим”, Россия) имели чистоту не менее 99% и применялись без дополнительной очистки.

Прививочную полимеризацию проводили по разработанному и запатентованному ранее способу [4, 5], адаптированному к прививке на нетканые материалы. Образец нетканого материала из ПП погружали в раствор БФ в ацетоне на

5 мин, сушили в течение 20 мин на воздухе и затем помещали на 1 мин в 20%-ный водный раствор АК. После извлечения из раствора, образец укладывали на поверхность кварцевой пластины и накрывали сверху второй пластиной. Полученную кювету фиксировали по краям металлическими зажимами и облучали в течение заданного времени УФ-излучением с длиной волны 365 нм и плотностью мощности 70 мВт/см², светодиодного источника собственного изготовления [6]. Затем образец извлекали из кюветы, отмывали дистиллированной водой в течение 8 ч при интенсивном перемешивании с трехкратной заменой воды и сушили 24 ч на воздухе.

ИК-спектры поверхности волокон нетканого материала 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 650–4000 см⁻¹.

Плотность прививки определяли титриметрическим методом. Образец нетканого материала, модифицированного привитой ПАК, массой около 0.15 г помещали в 50 мл 0.01 н раствора NaOH на 30 мин при непрерывном перемешивании. Для определения концентрации щелочи, не прореагировавшей с ПАК, отбирали 10 мл раствора, добавляли 2 капли фенолфталеина и титровали 0.01 н HCl. Из разницы начальной и конечной концентраций щелочи находили концентрацию и, затем, число молей NaOH, прореагировавшего с ПАК. Количество привитого полимера рассчитывали исходя из того, что каждая карбоксильная группа реагирует одной молекулой NaOH. Плотность прививки (G) рассчитывали как отношение массы привитой ПАК к массе модифицированного образца.

Для изучения влияния pH среды на диссоциацию COOH-групп привитой ПАК образец модифицированного нетканого материала помещали в 0.05 М раствор NaCl в деионизированной воде с заданным pH (от 5.5 до 12.5) на 60 мин при непрерывном перемешивании. Пошаговое увеличение pH среды проводили путем добавления к исходному раствору 0.1 М NaOH. Величину pH измеряли при комнатной температуре с помощью pH-метра “pH 211” (HANNA instruments, США). Затем образец сушили на воздухе в течение 24 ч и записывали спектр НПВО, из которого степень диссоциации ПАК определяли по формуле:

$$\alpha = 1 - \left(\frac{I_{C=O}}{I_{CH_3}} \right) / \left(\frac{I_{C=O_{исх}}}{I_{CH_3_{исх}}} \right), \quad (1)$$

где $I_{C=O_{исх}}$ и $I_{C=O}$, $I_{CH_3_{исх}}$ и I_{CH_3} – интегральные интенсивности полос ПАК и ПП для образца в полностью протонированной форме и этого же образца после депротонирования при заданном pH. Нормировка интенсивности полосы ПАК на интенсивность полосы ПП используется для устранения влияния качества контакта между образцом и элементом НПВО на интенсивности этих полос.

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны ИК-спектры НПВО поверхности нетканого материала из ПП до и после модификации материала УФ-индуцированной прививочной полимеризацией АК при продолжительности УФ-облучения 0.5, 1.5 и 2.5 мин. Узкие интенсивные полосы при 1450, 1374, 1165, 995, 973 и 841 см⁻¹ в спектре исходного образца являются характеристическими для ПП. Полоса при 1450 см⁻¹ обусловлена деформационными колебания групп CH₃ и CH₂ (δ_{CH_3} и δ_{CH_2}), а полоса при 1374 см⁻¹ – только колебаниями δ_{CH_3} . Остальные полосы обусловлены совместным вкладом валентных колебаний C–C

и различных деформационных колебаний групп CH_3 , CH_2 и CH [7]. Модификация материала прививочной полимеризацией АК приводит к появлению в спектре полос поглощения с максимумами при 1710–1698, 1414, 1236, 1165 и 797 см^{-1} . По своему положению, форме и соотношению интенсивностей они идентичны полосам поглощения ПАК, что указывает на образование привитого к поверхности полимера в результате фотоиндуцированной прививочной полимеризации. Указанные полосы поглощения при 1710–1697, 1236 и 1165 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями групп C=O , C-O и C-C , соответственно, в то время как полосы при 1414 и 797 см^{-1} возникают за счет деформационных колебаний групп O-H и C-H , соответственно [8]. При увеличении продолжительности облучения от 0.5 до 2.5 мин интенсивность полос поглощения ПАК возрастает при одновременном снижении интенсивности полос ПП в результате роста количества привитого полимера на поверхности микроволокон.

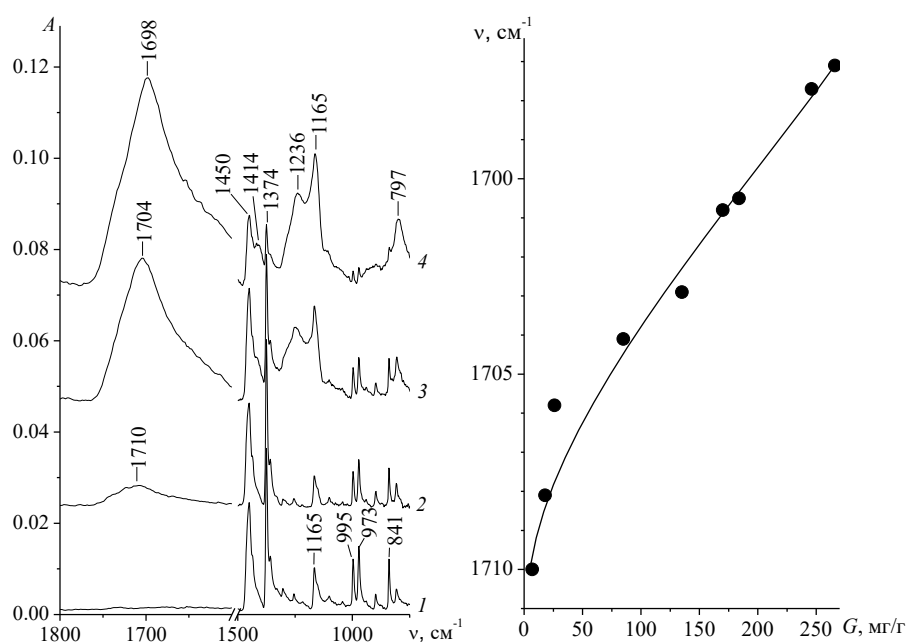


Рис. 1. ИК-спектры НПВО поверхности исходного нетканого материала из ПП (1) и модифицированного прививочной полимеризацией АК при продолжительности УФ-облучения 0.5 (2), 1.5 (3), 2.5 мин (4).

Рис. 2. Зависимость положения максимума полосы поглощения $\nu_{\text{C=O}}$ от количества привитой ПАК.

Из спектров на рис. 1 видно также, что с ростом количества привитого полимера максимум полосы поглощения, обусловленной валентными колебаниями группы C=O ($\nu_{\text{C=O}}$) привитой ПАК, смещается в область меньших частот от 1710 до 1697 см^{-1} . Соответствующая количественная зависимость приведена на рис. 2. Известно, что такое смещение вызвано образованием ассоциатов карбоксильных групп с более сильными водородными связями. Энергия этих связей растет в следующей последовательности [9, 10]: линейный димер, циклический димер и линейный n -мер с соответствующими им частотами карбоксильной группы $\nu_{\text{C=O}} = 1715, 1705$ и 1680 см^{-1} . Следовательно, можно утверждать, что при малых плотностях прививки преобладают ассоциаты с менее сильными водородными связями (линейные и циклические димеры), так как макромолекулы ПАК не перекрываются друг с другом, имеют клубкообразную форму и образование водородных связей между ними усложнено вследствие стерических затруднений. По мере увеличения плотности прививки макромолекулы

начинают разворачиваться, принимая более вытянутую форму, тем самым способствуя образованию ассоциатов с более сильными водородными связями (тримеров и п-меров).

На рис. 3 представлены ИК-спектры НПВО поверхности нетканого материала, модифицированного поверхностно-привитой ПАК, с плотностью прививки 26 и 246 мг/г до и после депротонирования при различных значениях pH. В ИК-спектрах исходных образцов наблюдаются полосы при 1708 и 1699 см^{-1} для G=26 (а) и 246 мг/г (б) соответственно, обусловленные карбоксильными (COOH) группами ПАК. Интенсивность этих полос уменьшается с увеличением pH среды от 7 до 12. Одновременно в ИК-спектрах появляются полосы при 1565 (а) и 1550 см^{-1} (б), а также при 1409 (а) и 1402 см^{-1} (б). Эти полосы обусловлены, соответственно, асимметричными и симметричными валентными колебаниями карбоксилат-ионов (COO^-), образующихся в результате диссоциации ПАК. Их интенсивность увеличивается с уменьшением кислотности среды. Снижение интенсивности полосы поглощения групп COOH при одновременном росте полос поглощения групп COO^- говорит о росте степени диссоциации ПАК.

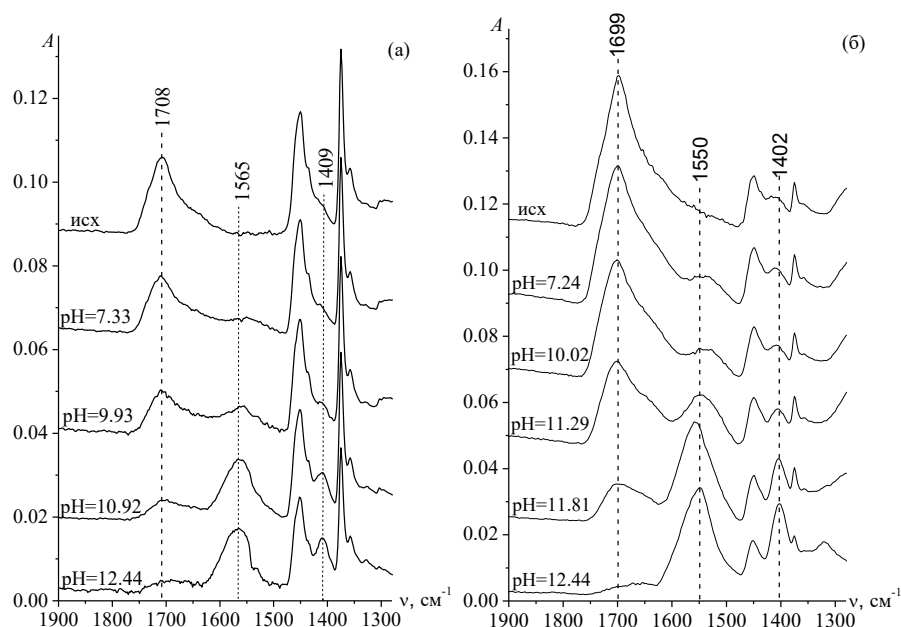


Рис. 3. ИК-спектры НПВО поверхности нетканого материала, модифицированного поверхностно-привитой ПАК с плотностью прививки 26 (а) и 246 мг/г (б), до и после депротонирования при различных значениях pH.

Зависимости степени диссоциации ПАК от pH для плотностей прививки 26, 85, 170 и 246 мг/г представлены на рис. 4. В интервале pH=5.5-7 наблюдается быстрый рост α , который замедляется в области pH=7-10, при этом чем больше плотность прививки, тем данный эффект заметнее. При переходе к сильнощелочной среде (pH=10-12) наблюдается резкое, скачкообразное усиление диссоциации. Таким образом, увеличение плотности прививки приводит к изменению вида зависимости от практически линейной до экспоненциальной. Линейная зависимость при малой плотности прививки объясняется тем, что макромолекулы привитой ПАК принимают форму клубка, характеризующегося низкой плотностью звеньев и относительно слабыми водородными связями. В результате диссоциация карбоксильных групп не затруднена. Дальнейший рост плотности прививки приводит к тому, что макромолекулы начинают перекрываться и разворачиваться перпендикулярно

поверхности, вызывая образование ассоциатов групп COOH с более сильными водородными связями. Как следствие, диссоциация групп COOH затрудняется и становится возможной только в сильнощелочной среде (т.е. при $\text{pH} > 10$).

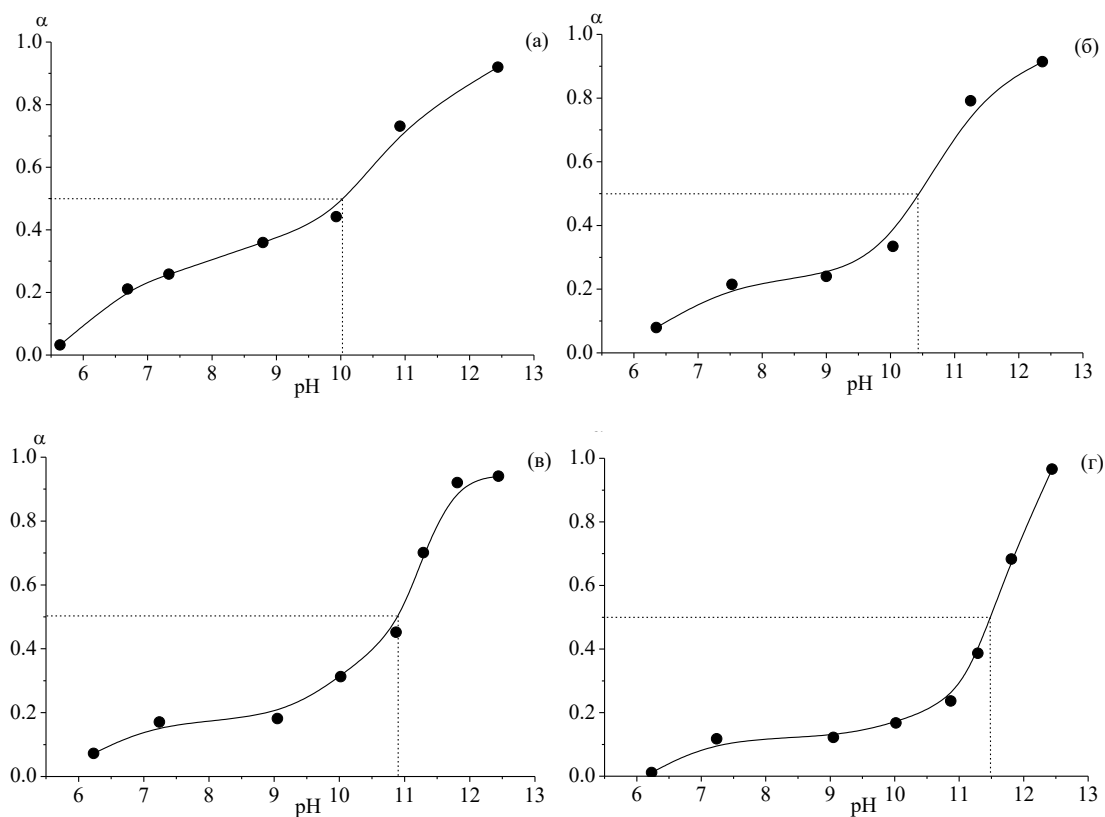


Рис. 4. Зависимость степени диссоциации ПАК с плотность прививки 26 (а), 85 (б), 170 (в) и 246 мг/г (г) от pH среды.

Константу диссоциации pK определяли как значение pH, при котором $\alpha = 0.5$. Полученные таким образом значения pK представлены в виде зависимости от плотности прививки на рис. 5. Видно, что значения pK линейно увеличиваются с ростом плотности прививки. Такое поведение объясняется, исходя из данных ИК-спектроскопии, изменениями структуры привитой ПАК и водородных связей между ее карбоксильными группами, описанными выше.

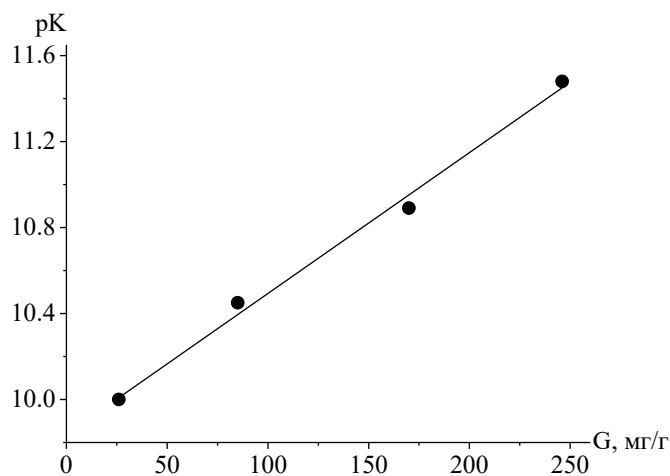


Рис. 5. Зависимость величины pK от плотности прививки ПАК.

Заключение

1. Методом ИК-фурье-спектроскопии НПВО исследовано влияние плотности прививки на степень диссоциации поверхностно-привитой полиакриловой кислоты в области pH среды от 5.5 до 12.5. Установлено, что увеличение плотности прививки приводит к изменению характера зависимости $\alpha(\text{pH})$ от линейной к экспоненциальной. Это объясняется образованием ассоциатов групп COOH с более сильными водородными связями при увеличении плотности прививки, что затрудняет диссоциацию этих групп при $\text{pH}=7-10$.

2. Установлено, что полученные значения pK линейно увеличиваются с ростом плотности прививки, что объясняется, исходя из данных ИК-спектроскопии, усилением водородных связей между карбоксильными группами привитого полимера по мере увеличения плотности прививки.

Литература

1. Deng J., Wang L., Liu L., Yang W. / Developments and new applications of UV-induced surface graft polymerizations // *Prog. Polym. Sci.* – 2009. – Vol. 34, №2. – P. 156–193.
2. Tretinnikov O.N., Kato K., Iwata H. / Adsorption of enantiomeric poly (lactide) s on surface-grafted poly (L-lactide) // *Langmuir*. – 2004. – Vol. 20, №16. – P. 6748–6753.
3. Tretinnikov O.N., Ikada Y. / Hydrogen bonding and wettability of surface-grafted organophosphate polymer // *Macromolecules*. – 1997. – Vol. 30, №4. – P. 1086–1090.
4. Способ получения поверхностно-привитого полимера на поверхности полимерной пленки: пат. 2487146 РФ: МПК C08J 7/18 (2011) / О.Н. Третинников, В.В. Пилипенко, Л.К. Приходченко; дата публ.: 10.07.2013.
5. Tretinnikov O.N., Pilipenko V. V., Prikhodchenko L. K. / Benzophenone-Initiated Grafting Photopolymerization of Acrylic Acid on the Surface of Polyethylene from the Monomer Aqueous Solution without Its Deaeration // *Polymer Science. Ser. B.* – 2012. – Vol. 54, №9–10. – P. 427–433.
6. Tretinnikov O.N., Gorbachev A.A., Lutsenko E.V., Danilchik A.V., Shkrabatovskaya L.V., Prikhodchenko L.K. / Photoinduced grafting polymerization onto the surface with the use of radiation of high-power ultraviolet light-emitting diodes // *Polymer Science. Ser. B.* – 2016. – Vol. 58, №3. – P. 278–283.
7. Miyazawa T., Ideguchi Y. / The Intramolecular Force Field and Normal Vibrations of Isotactic Polypropylene and Deuterated Derivatives // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1964. – Vol. 37, №7. – P. 1065–1075.
8. Patel M., Smart J., Nevell T., Ewen R., Eaton P., Tsibouklis J. / Mucin/Poly(acrylic acid) Interactions: A Spectroscopic Investigation of Mucoadhesion // *Biomacromolecules*. – 2003. – Vol. 4, №5. – P. 1184–1090.
9. Dong J., Ozaki Y., Nakashima K. / Infrared, Raman, and near-infrared spectroscopic evidence for the coexistence of various hydrogen-bond forms in poly(acrylic acid) // *Macromolecules* – 1997. – Vol. 30, №4. – P. 1111–1117.

Использование углеродных губчатых структур в электромагнитных приложениях

Д.И. Юко, М.В. Шуба

Институт ядерных проблем, БГУ, 220030, Минск, Беларусь

Измерения диэлектрической проницаемости и удельной электропроводности трехмерных углеродных структур, состоящих из одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и непроводящего компонента (хлопковой ваты), проводились в микроволновом частотном диапазоне при их сжатии. Сжатие обуславливало существенное изменение коэффициентов поглощения, отражения и пропускания образцов. Зависимость проводимости от плотности описывалось степенным законом $\sigma(\rho) = \sigma_0 \rho^x$, где $x=1.7 \pm 0.3$. Показано, что сжатие обеспечивает возможность управления электромагнитными свойствами образцов.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; удельная электропроводность, микроволновой диапазон.

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется изучению взаимодействия углеродных нанотрубок (УНТ) с электромагнитным излучением (ЭМ) [1-3]. Исследования показывают, что УНТ могут быть использованы в качестве различных элементов электромагнитных устройств, таких как линии передач [1,4], антенны [5,6,7], а также в качестве терагерцовых излучателей и детекторов [8]. Помимо этого, УНТ в данный момент широко используются в качестве включений композитных материалов, демонстрирующие превосходные электромагнитные характеристики [9,10,11]. Сравнение электропроводности композиционных материалов в зависимости от концентрации УНТ проведено в работе [12], в которой внимание уделяется диэлектрической матрице и типам включений. Вследствие эффекта агломерации, существенной проблемой является достижение однородного распределения УНТ в объеме. В настоящем докладе мы рассмотрели углеродные структуры, имеющие равномерное распределение УНТ в объеме хлопковой ваты. Сжатие образцов позволяло измерять электромагнитные параметры при увеличении плотности УНТ в 20 раз. Нами было проведено исследование микроволнового отклика углеродных структур в зависимости от их плотности и показано, что удельная электропроводность образцов изменяется по степенному закону с показателем степени в диапазоне от 1,5 до 2. Возможность перестройки электромагнитных параметров образцов в широком диапазоне посредством сжатия открывает возможность использования таких объектов для создания перестраиваемых преобразователей электромагнитного излучения.

1. Экспериментальная часть. Материалы и методы

Углеродные губчатые структуры состояли из пучков одностенных УНТ (ОУНТ) производства компании OCSiaL, полученные методом каталитического осаждения из газовой фазы со средним диаметром трубок 1.8 нм, длиной более 5 мкм и степенью чистоты >95%. Пучки из ОУНТ были однородно распределены в объеме, образуя хлопья размером в несколько миллиметров и плотностью порядка 10 мг/см³. Хлопья УНТ перемешивались с хлопковой ватой, относительно равномерно располагаясь в ней. Вата являлась упругим «каркасом» полученного композитного материала. Электромагнитный отклик ваты в наших экспериментах был пренебрежимо малым. Полученный композитный материал помещался в волноводную вставку (см. рис. 1) между двумя тонкими пластинами слюды.

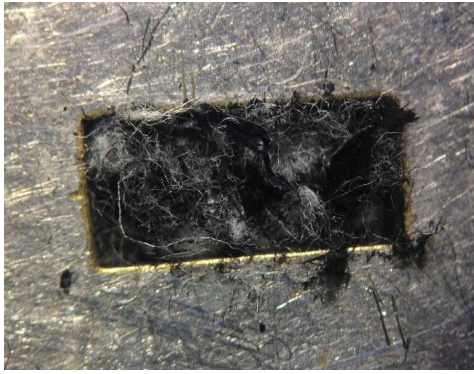
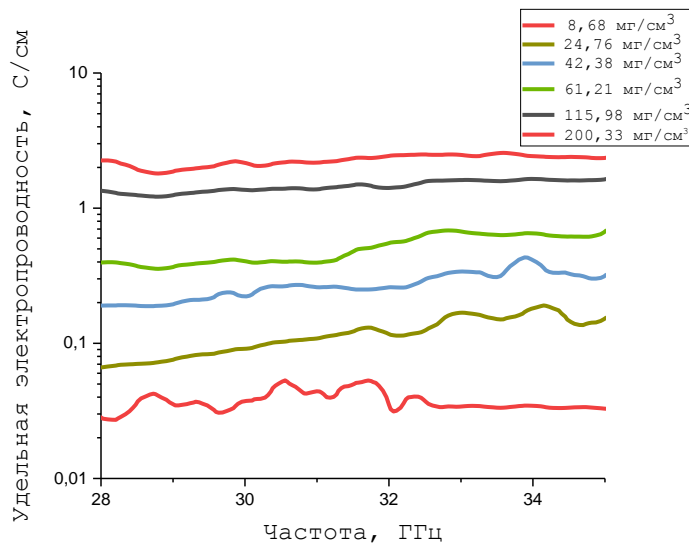


Рис. 1. Фотография исходного образца в волноводной вставке с линейными размерами 7,2 мм на 3,4 мм.

Исследование электромагнитного отклика образцов в микроволновом диапазоне частот (27-36 ГГц) проводилось волноводным методом с использованием панорамного измерителя коэффициента стоячей волны (КСВ) и скалярного анализатора цепей R2-408R (Элмика, Литва). Образец, образованный набором хлопьев

из ОУНТ, перемешанный с хлопковой ватой, в виде плоскопараллельной пластины помещался в сечении волновода перпендикулярно направлению распространения волны. Сжатие образцов осуществлялось вдоль оси волновода. Такая конфигурация образца и сжимающей пластины позволяла непрерывно изменять плотность образцов и, следовательно, фиксировать изменение поглощения. Электромагнитный отклик



образца измерялся как отношение прошедшего сигнала к падающему (S_{21}) и отраженного сигнала к падающему (S_{11}) [13, 14]. Измеренные коэффициенты S_{11} и S_{21} использовались для расчета диэлектрической проницаемости исследуемых образцов.

На рис. 2 показаны зависимости удельной электропроводности образца от плотности нанотрубок.

Рис. 2. Частотная зависимость

удельной проводимости образца при различной плотности УНТ, обусловленной сжатием.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 3 и 4 представлены зависимости коэффициентов отражения, пропускания и поглощения, а также действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости образца от плотности, соответственно. Отметим, что плотность изменялась за счет сжатия одного и того же образца. Величина плотности изменяется в диапазоне от 10 до 200 мг/см³. Как видно из рисунка 3, коэффициент отражения увеличивается, а коэффициенты поглощения и пропускания убывают при сжатии. Это позволяет, изменяя плотность, получать требуемые коэффициенты отражения и поглощения в широком диапазоне.

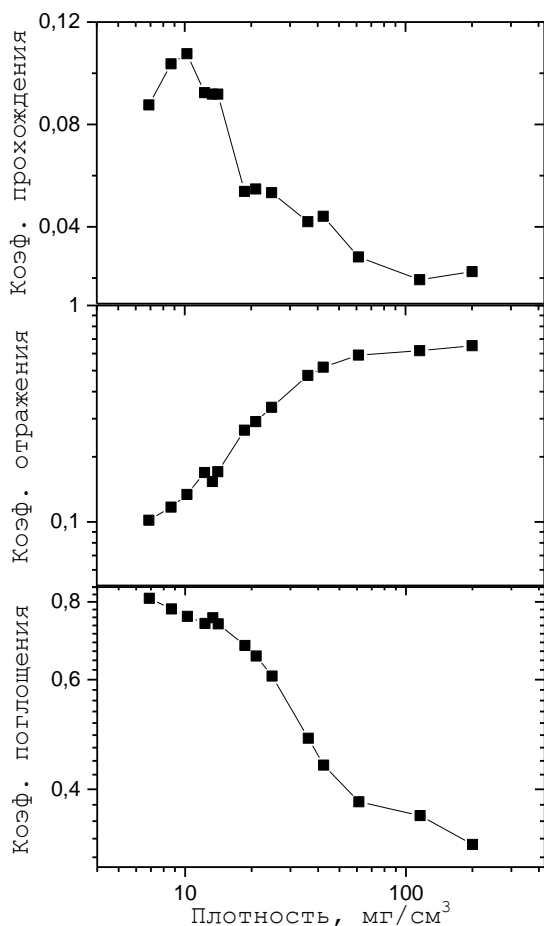


Рис. 3. Зависимости коэффициентов отражения, пропускания и поглощения образца от плотности.

Действительная часть диэлектрической проницаемости при малых значениях плотности близка к 1, но становится отрицательной при увеличении плотности образца, что является характерным для металлов.

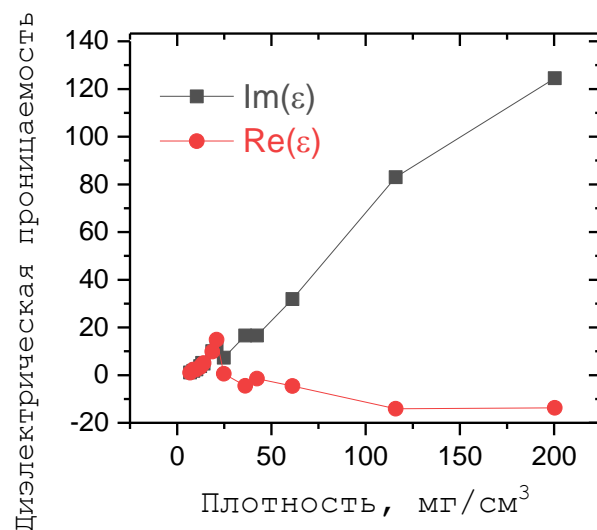


Рис. 4. Зависимость действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости образца от плотности.

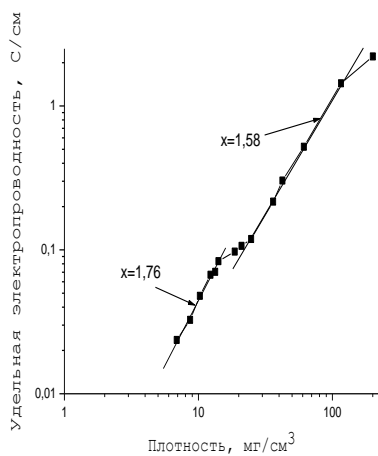


Рис. 5. Зависимость удельной электропроводности образца от его плотности при сжатии.

На рис. 5 представлена степенная зависимость изменения удельной электропроводности от плотности образца. Поведение графика проводимости соответствует степенному закону с показателем степени около 1.7. Такое поведение электромагнитного отклика обусловлено изменением (а именно увеличением) количества контактов между ОУНТ при сжатии. Наши эксперименты показывают, что, изменяя пропорции УНТ и хлопковой ваты в образце,

можно варьировать показатель степени в степенном законе для удельной электропроводности.

Заключения

Измерен электромагнитный отклик структур из углеродных нанотрубок в микроволновом диапазоне частот (27-36 ГГц) при разных степенях сжатия образцов. Установлено, что сжатие приводит к увеличению удельной электропроводности, а также к существенному изменению коэффициентов отражения и поглощения образцов. Показано, что зависимость удельной электропроводности от плотности образца описывается степенным законом с показателем степени от 1,5 до 2 в зависимости от соотношения проводящих и непроводящих компонент. Управлять значением показателя степени можно добавлением непроводящей компоненты, частично сокращая тем самым количество контактов между соседними трубками в образце. Это открывает возможность создания материалов с управляемыми электромагнитными свойствами.

Литература

1. Slepyan G.Y., Maksimenko S.A., Lakhtakia A. et al. // Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 60. – P. 17136–17149.
2. Slepyan G.Ya., Shuba M.V., Maksimenko S.A., Lakhtakia A. // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 73. – P. 195416.
3. Shuba M.V., Melnikov A.V., Paddubskaya A.V. et al. // Phys. Rev. B. – 2013. – Vol. 88. – P. 045436.
4. Burke P.J. // IEEE Trans. Nanotechnol. – 2002. – Vol. 1. – P. 129–144.
5. Burke P.J., Li S., Yu Z. // IEEE Trans. Nanotechnol. – 2006. – Vol. 5. – P. 314–334.
6. Hanson G. // IEEE Trans. Antenn. Propagat. – 2005. – Vol. 53. – P. 3426 – 3435.
7. Slepyan G.Y., Shuba M.V., Maksimenko S.A., Lakhtakia A. // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 73. – P. 19541.
8. Hartmann R.R., Kono J., Portnoi M.E. // Nanotechnology. – 2014. – Vol. 25. – P. 322001.
9. Qin F., Brosseau C. // J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 111. – P. 061301.
10. Shuba M.V., Paddubskaya A.G., Kuzhir P.P., Maksimenko S.A., Valusis G., Ivanov M., Banys J., Ksenevich V., Hanson G.W. // Mater. Res. Express. – 2017. – Vol. 4 – P. 075033.
11. Kuzhir P., Paddubskaya A., Bychanok D., Nemilentsau A., Shuba M., Plusch A., Maksimenko S., Bellucci S., Coderoni L., Micciulla F., Sacco I., Rinaldi G., Macutkevicius J., Seliuta D., Valusis G., Banys J. // Thin Solid Films. – 2011. – Vol. 519. – P. 4114
12. Bauhofer W., Kovacs J.Z. // Comp. Sci. Techn. – 2009. – Vol. 69. – P. 1486–1498
13. Standard test method for measuring relative complex permittivity and relative magnetic permeability of solid materials at microwave frequencies. – 2009. – d5568–08.
14. Chung B.K. // Progress in electromagnetics research. – 2007. – Vol. 75. – P. 239–252.

Application of carbon spongy structures in electromagnetic applications

D.I. Yuko, M.V. Shuba

Institute for Nuclear Problems, BSU, 220030, Minsk, Belarus

Measurement of the permittivity and conductivity of 3D carbon structures consisting of single-walled carbon nanotubes has been carried out in the microwave frequency range while the samples were compressed. The compression leads to significant changes in the absorption, reflection, and transmission coefficients. The dependence of the conductivity on the density follows a power law $\sigma(\rho) = \sigma_0 \rho^x$, where $x = 1.7 \pm 0.3$. It is shown that compression provides the ability to control the electromagnetic properties of the samples.

Keywords: carbon nanotubes, conductivity, microwave region.

Физика плазмы и тепломассопереноса

Спектры пропускания электромагнитного кристалла в волноводе с управляющими плазменными неоднородностями в Н-плоскости

В.С. Бабицкий, Л.В. Симончик, М.С. Усачёнок

Институт физики НАН Беларуси, пр. Независимости 68-2, 220072 Минск, Беларусь

E-mail: v.babitski@dragon.bas-net.by

Исследованы спектры пропускания электромагнитного кристалла, образованного четырьмя металлическими стержнями в волноводе сечением 23×10 мм² в комбинации с тремя плазменными неоднородностями, размещенными в Н-плоскости волновода, в зависимости от концентрации электронов в них. Выполнена оценка плотности электронов в плазменных неоднородностях по приведенной напряженности электрического поля. Показана возможность динамического изменения пропускания до 30 дБ и более при изменении разрядного тока до 30 мА (около 2×10^{12} см⁻³). Экспериментально полученные спектры находятся в хорошем согласии с результатами расчёта, выполненного в Ansoft HFSS.

Ключевые слова: плазменный электромагнитный кристалл, тлеющий разряд низкого давления, спектр пропускания.

Введение

В последнее десятилетие существенно возрос интерес к исследованиям и применениям электромагнитных кристаллов (ЭК) [1]. Особое внимание привлекают ЭК с возможностью перестройки их характеристик. Например, в работах [2-4] предложено использовать газоразрядную плазму в качестве управляющих элементов благодаря ее изменчивости по размеру, плотности и геометрии при изменении разрядного тока. Так в [4] был рассмотрен вариант создания комбинированной структуры ЭК с металлическими и плазменными неоднородностями, размещенными в плоскости колебаний вектора E , и продемонстрирована возможность быстрого динамического управления спектром пропускания ЭК. Целью данной работы является исследование спектров пропускания электромагнитного кристалла в волноводе для X-диапазона электромагнитных волн плазменными неоднородностями в Н-плоскости в зависимости от концентрации электронов в них.

1. Моделирование и экспериментальная установка

ЭК представляет собой четырехполюсник, который может быть описан волновой матрицей рассеивания [4]. Моделирование ЭК выполнены в программном обеспечении Ansoft HFSS. Модель (рис. 1) представляет собой отрезок волновода сечением 23×10 мм² и длиной 20 см, в котором перпендикулярно широкой стенке волновода размещались с шагом $l = 19$ мм четыре металлических стержня диаметром 2.4 мм. Три кварцевые трубки с внутренним диаметром 6 мм и внешним 7 мм располагались перпендикулярно узким стенкам волновода на равном расстоянии от соседних металлических стержней. Плазма внутри кварцевых трубок моделировалась однородной средой с заданной диэлектрической проницаемостью и тангенсом угла диэлектрических потерь, которые рассчитывались предварительно. Для уменьшения времени расчетов моделирование выполнялось для половины модели. На рис.1б представлено характерное распределение S_{21} параметров для данной модели при диэлектрической проницаемости кварцевого стекла $\epsilon = 10.3$.

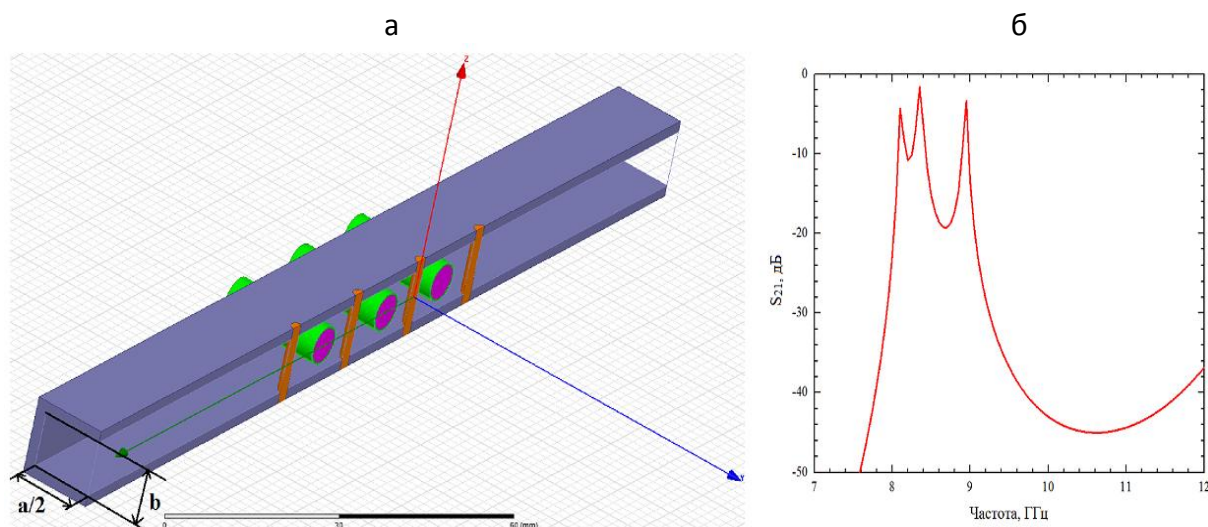


Рис. 1. а) Модель электромагнитного кристалла с сторонами $a = 23$ мм и $b = 10$ мм с металлическими и плазменными неоднородностями в волноводе и б) распределение S_{21} параметров для данной модели

В соответствии с расчетами нами был реализован ЭК, в котором в качестве трубок с плазмой были использованы стандартные газоразрядные генераторы шума ГШ-2 (газ – неон, давление около 10 кПа, внутренний диаметр 6 мм и межэлектродное расстояние 30 см). На рисунке 2а представлены фотография ЭК с зажженными лампами ГШ-2 и схема эксперимента по регистрации его спектров пропускания (б).

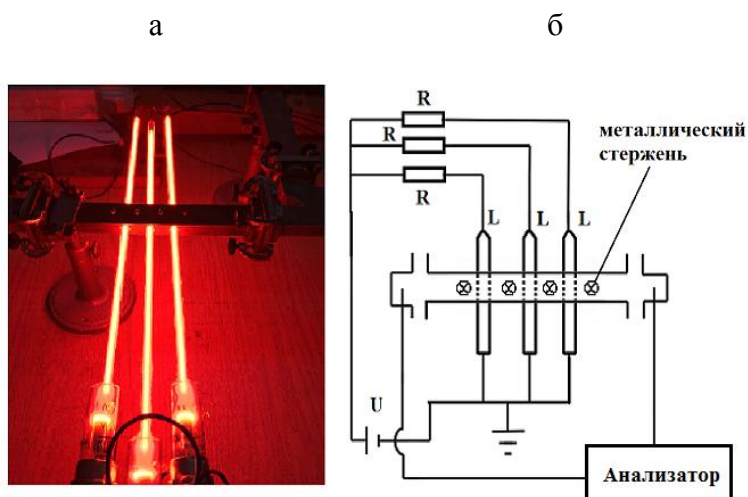


Рис. 2. а) Фотография ЭК и б) схема эксперимента регистрации спектров пропускания ЭК ($R = 50$ кОм, L – лампы ГШ-2, U – источник постоянного напряжения)

Для питания ламп ГШ-2 был использован источник постоянного напряжения (U), напряжение на котором изменялось от 0 до 5 кВ. Величина нагрузочных сопротивлений составляла $R = 50$ кОм. Поджиг ламп осуществлялся отдельным импульсным высоковольтным источником. Регистрация S-параметров волноводной секции с ЭК производилась с помощью векторного анализатора спектров ENA Vector Network Analyzer E5071C в диапазоне 7-12 ГГц.

Концентрация электронов n_e и частота столкновений электронов с

нейтральными частицами v_m в лампах ГШ были оценены по приведенной напряженности электрического поля E/N в положительных столбах. Поскольку в положительном столбе разряда диффузионная составляющая тока пренебрежимо мала по сравнению с дрейфовой, и ионный ток ничтожен по сравнению с электронным, то выражение для плотности тока j можно записать в следующем виде:

$$j = en_e v_{dr}(E/N) \quad (1)$$

где $v_{dr}(E/N) = \frac{(\mu \times N) \cdot E}{N}$ – дрейфовая скорость электронов, зависящая от приведенной напряженности электрического поля, μ – подвижность электронов, N – концентрация молекул газа, E/N – приведенная напряженность электрического поля.

Плотность тока определялась путем деления значений газоразрядного тока на площадь внутреннего поперечного сечения газоразрядной лампы ГШ, так как разряд полностью заполнял весь объем газоразрядной лампы.

Величина дрейфовой скорости зависит от приведенной напряженности электрического поля E/N , и рассчитывалась с помощью программы BOLSIG+ [5]. Напряженность электрического поля определялась путем деления величины разности потенциалов между электродами лампы ГШ-2 минус падение напряжения на ее электродах (оно считалось равным 50 В) на расстояние между ними. Результаты выполненной оценки концентрации электронов в лампах ГШ-2 представлены в таблице 1.

Таблица 1. Концентрации электронов в плазме лампы ГШ-2 при различных значениях разрядного тока

I , мА	j , А/см ²	U , В	E/N , Тд	V_{dr} , см/с	n_e , см ⁻³	v , 1/с
7	0,0231	390	0,3774	$3,808 \times 10^5$	$3,80 \times 10^{11}$	$2,9 \times 10^{10}$
17	0,0563	330	0,3108	$3,490 \times 10^5$	$1,01 \times 10^{12}$	$2,6 \times 10^{10}$
30	0,0993	280	0,2553	$3,196 \times 10^5$	$1,94 \times 10^{12}$	$2,3 \times 10^{10}$

Как следует из таблицы 1, при изменении тока разряда от 7 мА до 30 мА концентрация электронов изменяется в пределах от $3,8 \times 10^{11}$ см⁻³ до $1,94 \times 10^{12}$ см⁻³ соответственно.

2. Результаты

На рис. 3а представлены расчётные и экспериментальные спектры пропускания ЭК их четырех металлических неоднородностей (кривые 1 и 2), расположенных в широких стенках волновода. При расположении перпендикулярно узким стенкам трех трубок ламп ГШ-2 (без разрядов) спектр пропускания смещается в область меньших частот (кривые 3 и 4) на 1 ГГц, при этом центральная частота полосы пропускания устанавливается на 8,5 ГГц. Как видно, расчетные спектры находятся в хорошем согласии с результатами эксперимента.

После поджига разрядов в лампах спектр пропускания становится более гладким (рис 3б, кривая 2), отсутствуют острые пики. Кривая 2 (рис. 3б) соответствует току лампы 7 мА, кривая 3 – 17 мА, кривая 5 – 30 мА. С увеличением тока (соответственно, концентрации электронов) в лампах пропускание в разрешенной полосе уменьшается, максимум полосы смещается в высокочастотную область (рис 3б, кривые 3 и 5) и уменьшается на 30 дБ и более при n_e около 2×10^{12} см⁻³. На частоте 8,5 ГГц изменение уровня проходящего сигнала составило более 50 дБ.

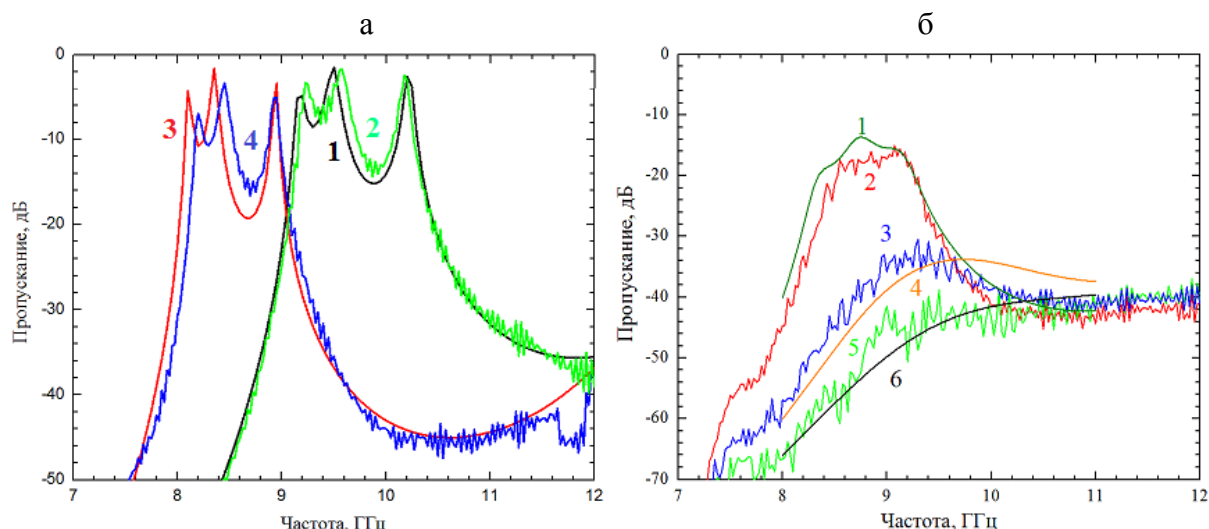


Рис.3. а) Расчётные (1,3) и экспериментальные (2,4) спектры пропускания с металлическими неоднородностями и лампами ГШ-2 и б) Экспериментальные (2, 3, 5) и рассчитанные (1, 4, 6) спектры пропускания электромагнитного кристалла с металлическими и плазменными неоднородностями

Заключение

В данной работе исследованы спектры пропускания электромагнитного кристалла, образованного четырьмя металлическими стержнями в волноводе сечением $23 \times 10 \text{ мм}^2$ в комбинации с тремя плазменными неоднородностями в зависимости от концентрации электронов в них. Выполнена оценка плотности электронов в плазменных неоднородностях по приведенной напряженности электрического поля. Показана возможность изменения уровня проходящего сигнала в полосе пропускания до 30 дБ и более при увеличении плотности электронов в разряде до $2 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Экспериментально полученные спектры находятся в хорошем согласии с результатами расчёта, выполненного в Ansoft HFSS. Полученные результаты могут найти применение при создании электрически управляемых электромагнитных кристаллов с плазменными неоднородностями и реализации на их основе перестраиваемых СВЧ элементов.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума Национальной академии наук Беларуси (грант на выполнение НИР докторантами, аспирантами и соискателями НАН Беларуси, договор №2018-25-031).

Литература

1. Банков С.Е. Электромагнитные кристаллы. М.:ФИЗМАТЛИТ, 2010, 352 с.
2. Sakai O., Tachibana K., Plasma Sources Sci. Techn., 2012, V. 21, 013001.
3. Lo J., Sokoloff J. et al., Applied Physics Letters, 2010, V. 96, 251501.
4. Arkhipenko V.I. et al., Journal of applied physics, 2014, V. 116, 123302.
5. BOLSIG+: user-friendly solver for electron Boltzmann equation / CPAT [Electronic resource]. - 2005. - Mode of access: <https://www.bolsig.laplace.univ-tlse.fr> / - Date of access: 11.05.2018.

Transmission spectra of electromagnetic crystal in a waveguide with control plasma inhomogeneities in the H-plane

V.S. Babitski, L.V. Simonchik, M.S. Usachonak

Institute of Physics NASB, Nezavisimosti ave. 68-2, 220072 Minsk, Belarus

E-mail: v.babitski@dragon.bas-net.by

The transmission spectra of an electromagnetic crystal formed by four metal rods in a waveguide section $23 \times 10 \text{ mm}^2$ in combination with three plasma inhomogeneities placed in the H-plane of a waveguide and depending on the electron concentration are investigated in this paper. The electron density in plasma inhomogeneities is estimated from the reduced electric field strength. The possibility of a dynamic transmission change up to 30 dB and more is shown when the discharge current varies up to 30 mA (about $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$). The experimentally obtained spectra are in good agreement with the results of the calculation performed in Ansoft HFSS.

Keywords: plasma electromagnetic crystal, low-pressure glow discharge, transmission spectrum.

Влияние потока плазмобразующего газа на процесс инактивации микроорганизмов

Е.Н. Вабищевич^а, А.В. Казак^а, О.М. Степанова^б, М.Э. Пинчук^б,
А.М. Астафьев^в, Л.В. Симончик^а, О.А. Емельянова^г

^аИнститут физики НАН Беларуси, 220072, пр. Независимости, 68-2, Минск, Беларусь

^бСанкт-Петербургский государственный университет, 199034, Университетская набережная, 7–9, Санкт-Петербург, Россия

^вИнститут электрофизики и электроэнергетики РАН, 191186, Дворцовая набережная, 18, Санкт-Петербург, Россия

^гРеспубликанское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены» МЗ Беларуси, 220012, Академическая 8, Минск, Беларусь

E-mail: elena199713.elena@mail.ru

Исследованы воздушные плазменные струи, образованные тлеющим микроразрядом на постоянном токе при различных расходах воздуха. Определены концентрации долгоживущих ИК активных компонент в плазменных струях. Зарегистрированы температурные профили плазменных струй, которые сопоставлены с теневыми изображениями. Показано, что по диаметру струи наблюдаются три отдельные температурные области с четко определенными границами: первая зона – центральная горячая область диаметром ~2 мм, вторая зона – зона диаметром от 1 см с температурой до 50 °С, третья зона – зона окружающего воздуха, имеющая комнатную температуру. Инактивационная способность плазменных струй оценивалась на тест-штаммах *Staphylococcus aureus*. Показано, что увеличение потока воздуха от 1 до 10 л/мин способствует образованию зон ингибирования и увеличению их площади.

Ключевые слова: воздушная плазменная струя, активные азот- и кислородсодержащие частицы, абсорбционная спектроскопия, Шлирен-метод, инаktivация микроорганизмов.

Введение

Источники плазменных струй атмосферного давления являются объектом интенсивного изучения во многом благодаря перспективам их использования в биомедицинских приложениях [1-4]. Примером подобных источников являются генераторы плазменных струй на основе ВЧ [1,3] и СВЧ [1,2] разряда, барьерного разряда [1,2], тлеющего разряда [3,4] и др. типов разрядов [2]. Для обработки живых материалов критично термическое действие струи на объект [1,5]. Температура, при которой начинаются необратимые изменения в ряде живых тканей, составляет величину ~43°C [5] и в большинстве практических терапевтических приложений не должна превышать 50°C [5] к концу обработки.

1. Экспериментальная установка

Разрядная ячейка представляла кварцевую трубку внутренним диаметром 0.8 см, по оси которой расположен закругленный стальной катод. Плоский стальной анод толщиной 7 мм с центральным отверстием 1.5 мм закрывает торец трубки, а отверстие служит выходным соплом. Зазор между электродами – 0.7 мм. Объемный расход воздуха варьировали в диапазоне 1-10 л/мин при помощи регулятора газа Bronkhorst EL-Flow F-201AC. Использовался атмосферный воздух, сжатый компрессором. Влажность воздуха составляла 58% при температуре воздуха в лабораторной комнате 18°C.

2. Результаты и их обсуждение

Режим тлеющего разряда устанавливался при токе 30 мА с напряжением на электродах ~450 В [6]. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) для малых промежутков

(~1 мм) и разрядных токах более 5 мА являются слабо падающими либо близкими к горизонтальным, что характерно для классического нормального тлеющего разряда. Увеличение потока плазмообразующего газа приводит к сдвигу ВАХ в область больших напряжений (до 650 В).

Неравновесная плазма тлеющего микроразряда, генерирующего в основе воздушную плазменную струю, характеризуется соответствующим набором температур:

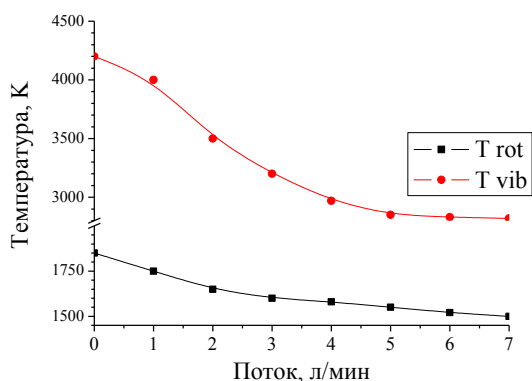


Рисунок 1 – Распределение температур в тлеющем микроразряде атмосферного давления в воздухе

уменьшаются на 1300 К для T_{vib} и 350 К для T_{rot} .

Пространственные распределения газовой температуры струи, истекающей в

открытое пространство, и при её натекании на преграду, измерялось с помощью хромель-алюмелевой термопары К-типа и представлены на рис. 2. В качестве мишени служила пластиковая чашка Петри со слоем агара толщиной 4 мм, расположенная на заземленной поверхности в 4 см от сопла разрядной ячейки. При всех режимах газонапуска наблюдаются стационарные симметричные поля температуры.

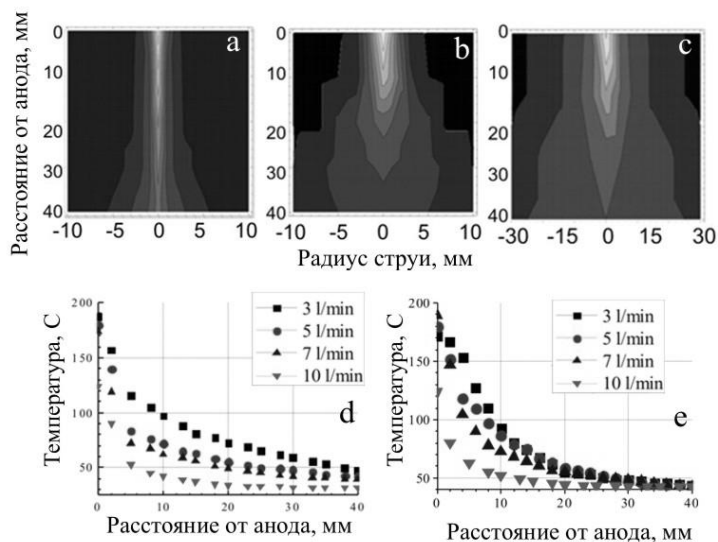


Рисунок 2.– Температурное поле для струи при расходе воздуха 1 (а) и 5 (б) л/мин и при её взаимодействии с преградой (с) при расходе 5 л/мин. (наиболее светлый тон изображения соответствует 200°C); профиль температуры по оси струи при отсутствии (д) и наличии преграды на расстоянии 4 см от сопла (е).

распределения температуры сопоставлялись с теневыми изображениями струй, представленными на рис. 3. В качестве теневой установки использовался теневой

струи, истекающей в открытое пространство, и при её натекании на преграду, измерялось с помощью хромель-алюмелевой термопары К-типа и представлены на рис. 2. В качестве мишени служила пластиковая чашка Петри со слоем агара толщиной 4 мм, расположенная на заземленной поверхности в 4 см от сопла разрядной ячейки. При всех режимах газонапуска наблюдаются стационарные симметричные поля температуры.

Пространственные

прибор ИАБ-457 в геометрии Теплера [8]. Регистрация теневых картин производилась цифровым фотоаппаратом Nikon D90. Для селекции излучения использовался интерференционный фильтр на длине волны излучения лазера.

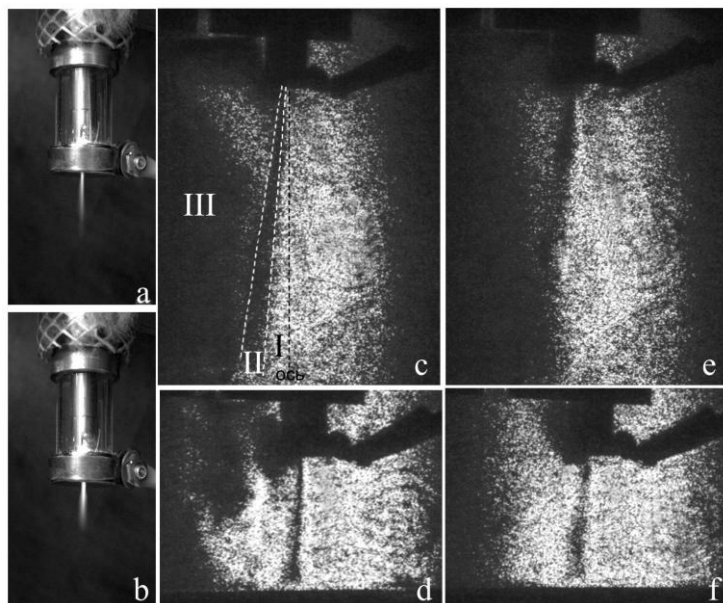


Рисунок 3 – Вид струи (а– 1л/мин,б – 10 л/мин), теневые изображения для свободной струи (с,е) и при ее взаимодействии (d,f) с преградой на расстоянии 4 см от сопла при расходе воздуха 1 и 10 л/мин соответственно: I,II,III - три характерные области на теневых изображениях (обсуждение в тексте).

Вид свободной воздушной струи при расходах воздуха 1л/мин и 10 л/мин при постоянном токе 30 мА показан на рисунках 3 (а и б соответственно). Видно, что в обоих случаях) узкие (диаметр 1-2 мм) светящиеся струи имеют длину около 1-1.5 см.

Как следует из теневого изображения струи (Рис. 3 с), по диаметру струи наблюдаются три отдельные температурные области с четко определенными границами: первая зона – центральная горячая область диаметром ~2 мм, вторая зона – зона диаметром от 1 см с

температурой до 50 °С, третья зона – зона окружающего воздуха, имеющая комнатную температуру.

Положение границ соответствующих зон в зависимости от расстояния от сопла при наличии и отсутствии мишени представлено на рис. 4. Следует заметить, что формирование переходной области между горячим ядром струи и окружающим воздухом обусловлено конструкцией разрядной ячейки. Несмотря на то, что в разряде рассеивается значительная мощность, конструкция ячейки не позволяет нагреваться массивному аноду выше 70 °С. Таким образом, на основании результатов проведенных исследований можно сделать вывод о том, что обработку температурно чувствительных

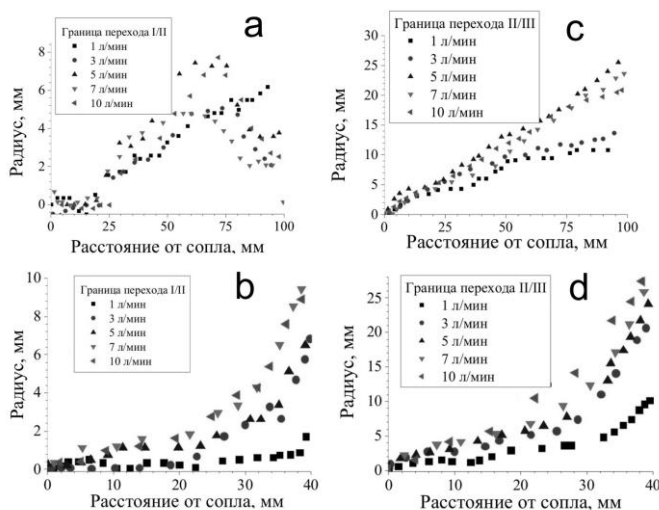


Рисунок 4 – Положение характерных температурных зон в зависимости от расстояния от сопла при отсутствии (а,б) и наличии (с,д) мишени.

поверхностей без значительного термического воздействия можно проводить на расстоянии не менее 3 см от выходного отверстия при данных параметрах разряда (ток 30 мА, разрядный промежуток 0,7 мм).

Концентрация бактерицидных компонент плазменных струй определялась с помощью методов ИК-спектроскопии [3]. Сбор выхлопа струи производился на фиксированном расстоянии максимально близком к соплу ячейки с целью сбора всего потока, выходящего из сопла. С увеличением потока наблюдается уменьшение мольных долей азотсодержащих молекул из газоразрядной ячейки: NO – 300-150 ppm, NO₂ – 300-200 ppm и HNO₂ – 40-38 ppm при изменении потока от 1 до 10 л/мин.

Инактивационная способность плазменных струй оценивалась на тест-штаммах

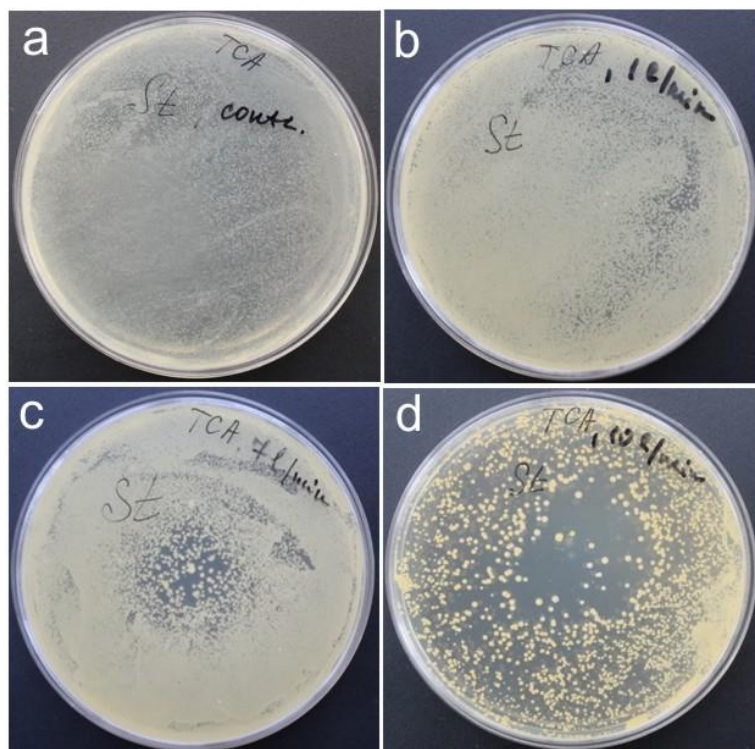


Рисунок 5 – Инактивация микроорганизмов *S.aur.* воздушной плазменной струей при различных потоках воздуха: б – 1 л/мин, в – 7 л/мин, г – 10 л/мин и контроль (а)

Staphylococcus aureus. Начальная концентрация на образцах составляла 10⁶-10⁷ КОЕ/мл. Микроорганизмы наносились на МПА методом погружения. Все чашки обрабатывались одинаковое время – 10 мин. Оценка инактивационной способности плазменной струи проводилась методом оценки зон ингибирования.

На рис. 5 приведены фотографии чашек Петри. При потоке плазмообразующего газа в 1 л/мин явной зоны ингибирования не наблюдалось. Исходя из рис. 4, б, можно отметить, что радиус горячей области струи составляет около 0,5 мм. С увеличением расхода воздуха наблюдается как увеличение радиуса горячей

области струи, так и радиуса зоны ингибирования. Для наглядности на рис.5, с и d приведены фотографии чашек при 7 и 10 л/мин. Так при 7 л/мин наблюдается уже четкая зона ингибирования с радиусом 1 см, а при потоке 10 л/мин инактивация наблюдается во всей чашке Петри.

Выводы

Исследованы воздушные плазменные струи, образованные тлеющим микроразрядом постоянного тока при расходах воздуха от 1 до 10 л/мин. Определены концентрации долгоживущих ИК активных компонент в плазменных струях. Зарегистрированы температурные профили плазменных струй, которые сопоставлены с теневыми изображениями. Показано, что по диаметру струи наблюдаются три отдельные температурные области с четко определенными границами: первая зона – центральная горячая область диаметром ~2 мм, вторая зона – зона диаметром от 1 см с температурой до 50 °С, третья зона – зона окружающего воздуха, имеющая комнатную

температуру. Показано, что увеличение потока приводит к уменьшению температуры в разрядном промежутке с 1850 до 1500 К, что приводит к снижению максимальной температуры на поверхности образца с 50 °С до 35 °С. Инактивационная способность плазменных струй оценивалась на тест-штаммах *Staphylococcus aureus*. Показано, что увеличение потока воздуха от 1 до 10 л/мин способствует образованию зон ингибирования и увеличению их площади.

Благодарности

Работа частично поддержана грантами БРФФИ Ф17PM-050 и РФФИ № 17-58-04052.

Литература

1. Graves D.B. // Physics of Plasmas. – 2014. – Vol. 21. – P. 080901.
2. Fridman A., Friedman G. Plasma Medicine. – John Wiley & Sons, 2013. – 545 p.
3. Архипенко В.И., Кириллов А.А., Павлова А.В., Симончик Л.В., Дудчик Н.В., Кураица М.М., Обрадович Б.М. // Известия Национальной Академии наук Беларуси. Серия физико-математических наук. – 2015. – № 3. – С. 104-110.
4. Kazak A., Kirillov A., Simonchik L., Nezhvinskaya O., Dudchik N. // Plasma Medicine. – 2017. – Vol. 7, № 2. – P. 109-115.
5. Physics of Thermal Therapy: Fundamentals and Clinical Applications / Ed. Eduardo G. Moros. – CRC Press, 2013. – 375 p.
6. Arkhipenko V.I., Kirillov A.A., Safronau Y.A., Simonchik L.V. // European Physical Journal D. – 2010. – Vol. 60. – P. 455–463.
7. Arkhipenko V.I. [et al] // European Physical Journal D. – 2012. – Vol. 66, № 10. – P. 252.
8. Astafiev A.M., Kudryavtsev A.A., Stepanova O.M., Pinchuk M.E. // 42th IEEE International Conference on Plasma Sciences (ICOPS-2015), 2015, DOI: 10.1109/PLASMA.2015.7285025.

Influence of the plasma-forming gas flow on the process of microorganisms inactivation

A.N. Vabishchevich^a, A.V. Kazak^a, O.M. Stepanova^b, L.V. Simonchik^a, O.A. Emelianova^c

^aInstitute of Physics NAS of Belarus, 220072, Minsk, Belarus

^bSt. Petersburg State University, 199034, St. Petersburg, Russia

^cScientific and practical center of hygiene, 220012, Minsk, Belarus

E-mail: elena199713.elena@mail.ru

The air plasma jets formed by DC glow microdischarge at a flow up 1 to 10 l/min are investigated. The concentrations of long-lived IR active components in plasma jets are determined. Temperature profiles of plasma jets are recorded, which are compared with shadow images. It is shown that three separate temperature regions with definite boundaries are observed for the diameter of the jet: the first zone is a central hot region with a diameter of ~ 2 mm, the second zone is a zone 1 cm in diameter with a temperature of up to 50 °C, the third zone is an ambient air zone having room temperature. It is shown that an increase in the flow leads to a decrease in the discharge gas temperature up 1850 to 1500 K and a maximum temperature on the surface of the sample to 35 °C. Inactivation of plasma jets was estimated on test-strains of *Staphylococcus aureus*. It is shown that an increase in the flow contributes to inhibition zones and an increase in their area.

Keywords: air plasma jet, reactive nitrogen and oxygen species, absorption spectroscopy, Schlieren method, inactivation of microorganisms.

Влияние диэлектрических характеристик обрабатываемого семенного материала на параметры плазмы и структуру высокочастотного емкостного разряда

В.А. Люшкевич, В.В. Ажаронок, Н.И. Чубрик, С.В. Гончарик

Институт физики НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

E-mail: verolyu@tut.by

С использованием оптико-спектроскопических и электрофизических методов исследованы термодинамические параметры и пространственная структура высокочастотного (5,28 МГц) разряда в процессе обработки семян сельскохозяйственных культур. В режимах устойчивого горения разряда, реализуемых в зависимости от диэлектрических характеристик обрабатываемых образцов семян, определены параметры плазмы (концентрация электронов, электронная, колебательная и газовая температуры) и вкладываемая удельная электрическая мощность. Построены 2D-распределения интенсивностей излучения возбуждаемой плазмы в молекулярных полосах второй положительной системы азота.

Ключевые слова: низкотемпературная плазма, высокочастотный разряд, оптическая эмиссионная спектроскопия, обработка семян.

Введение

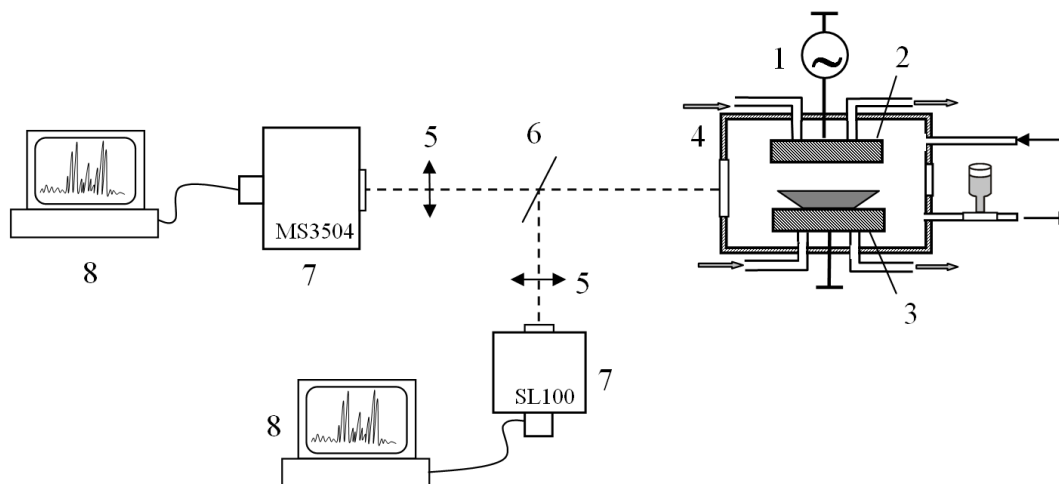
В последние годы в с/х производстве широко используются новые физические методы предпосевной обработки семенного материала, основанные на плазменных, плазменно-пучковых, микро- и радиоволновых методах воздействия [1,2]. Однако во избежание значительного нагрева и деструкции поверхности обрабатываемых биологических объектов, требуется тщательный выбор оптимальных режимов воздействия, которые наиболее просто могут быть реализованы в газоразрядных системах при пониженном давлении [3, 4]. При этом вносимые в плазменный объем обрабатываемые образцы могут существенно влиять на параметры плазмы и режимы горения разряда.

1. Методика эксперимента

В настоящей работе в качестве тестируемых биологических объектов использовали свежие семена озимой пшеницы, кукурузы, овса, гречихи, мака. Обработку проводили в ВЧ разряде, возбуждаемом на частоте 5,28 МГц в атмосфере воздуха при давлении 200 Па. Принципиальная схема экспериментальной установки и диагностического оптико-спектроскопического блока представлены на рисунке 1. Детальное описание установки и условий эксперимента приведено в [3]. Чашку Петри с семенами устанавливали на нижний заземленный электрод. Длительность воздействия составляла 5 мин.

Оптические спектры ВЧ разряда регистрировали одновременно с использованием двух спектрометров MS3504 и SL100. Излучение плазмы после вывода из вакуумной разрядной камеры разделялось с помощью полупрозрачного зеркала (6) и собиралось на входной щели спектрометров с помощью кварцевых объективов (5) диаметром $D = 18$ мм и фокусным расстоянием $F = 150$ мм.

Приемником излучения спектрометра MS3504 в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях служила ПЗС-линейка TOSHIBA TCD1250.



1 – ВЧ генератор, 2 – ВЧ электрод, 3 – заземленный электрод, 4 – вакуумная камера, 5 – кварцевый объектив, 6 – полупрозрачное зеркало, 7 – спектрометр, 8 – компьютер

Рис. 1. Установка для возбуждения ВЧ разряда и схема диагностического оптико-спектро스코пического блока

Спектрометр SL100 содержит приемник оптического излучения U2C-16H10140 на основе матричного ПЗС-датчика S10140-1109 и позволяет регистрировать спектры излучения объемных плазменных образований в координатах «пространство-спектр». Применяемая схема регистрации позволила одновременно контролировать термодинамические параметры возбуждаемой плазмы в центральной части разряда (что соответствует области над семенами) и пространственную структуру разряда вдоль межэлектродного промежутка $l \in L=0 \div 2$ см.

Контроль параметров плазмы и пространственной структуры разряда осуществляли в присутствии и в отсутствие обрабатываемых образцов в разрядной камере. Рассматривали также случай размещения в камере пустой чашки Петри (без семян).

Электронную температуру T_e и концентрацию электронов N_e оценивали в соответствии с методикой [5]. Расчет колебательной температуры плазмы проводили по относительным интенсивностям электронно - колебательных полос (2+) системы молекулы N_2 . Газовую температуру плазмы T_g определяли методом неразрешенной вращательной структуры с использованием программы SPECAIR.

2. Результаты и обсуждение

Типичный вид возбуждаемого высокочастотного разряда низкого давления приведен на рис.2.



Рис. 2. Типичный вид высокочастотного разряда низкого давления

Спектры излучения плазмы разряда в воздухе в диапазоне 250 – 1100 нм были представлены молекулярными полосами (1+) и (2+) N_2 , а также молекулярными полосами радикала ОН. В результате электрофизических и оптико-спектроскопических

исследований установлено, что колебательная T_{vib} и газокинетическая $T_{tr} \equiv T_g$ температуры плазмы составляют порядка 2500 К и 350 К соответственно, электронная температура T_e и концентрация электронов N_e – 2,5 эВ и $4 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$ соответственно.

Обнаружено, что при помещении в разрядную камеру чашки Петри с семенами условия устойчивого горения разряда реализуются при более низкой по сравнению с режимом при отсутствии в камере семян ($\sim 350 \text{ мВт/см}^3$) величине вкладываемой в разряд удельной электрической мощности ($\sim 150 \text{ мВт/см}^3$). Термодинамические параметры плазмы также изменялись, что, по-видимому, связано с переходом высокочастотного емкостного разряда (ВЧЕР) при размещении на электроде диэлектрического материала в высокочастотный барьерный разряд (ВЧБР) [6, 7].

Распределения интенсивности $I(l)$ в максимуме излучения электронно-колебательной полосы молекулы $N_2(2+)$ на длине волны 357,6 нм вдоль межэлектродного промежутка L представлены на рис. 3. Для более наглядной демонстрации различий в распределениях интенсивностей излучения плазмы по длине разрядного промежутка ВЧЕР и ВЧБР с использованием пакета прикладных программ MATLAB построены 2D-распределения излучения в координатах «пространство, l – спектр λ » (рис. 4).

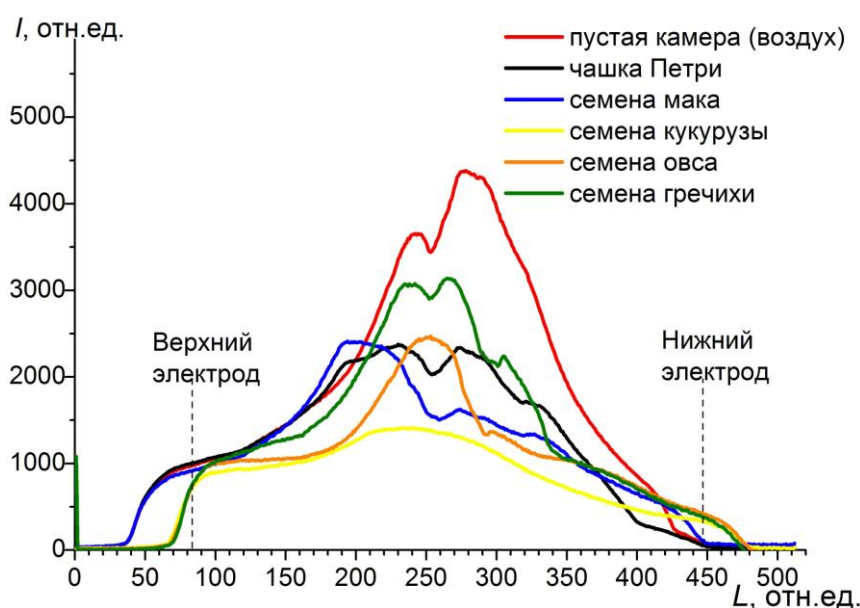
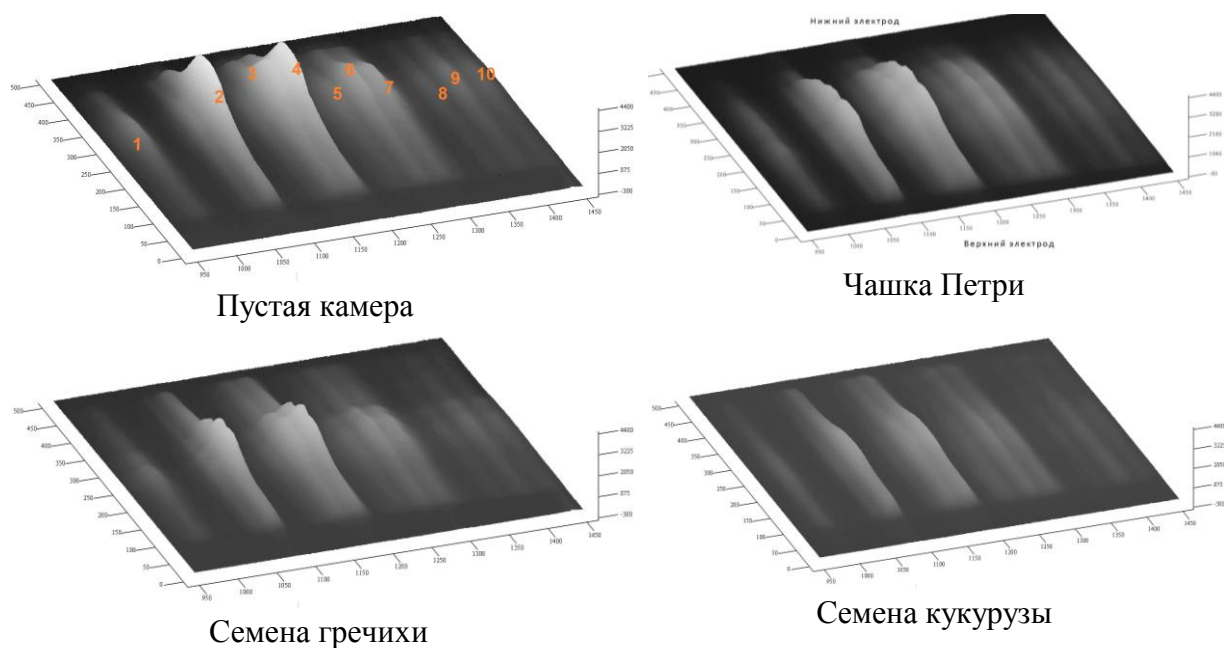


Рис. 3. Распределение интенсивности излучения плазмы ВЧ разряда в молекулярной полосе $N_2(2+)$ (357,6 нм) по высоте разрядного промежутка ($p = 200 \text{ Па}$)

Как видно из рис. 3, ВЧЕР имеет характерный для α - формы вид с областью диффузного свечения, сосредоточенного в центральной области разрядного промежутка, и широкими слоями положительного пространственного заряда в окрестности электродов, формирующимися вследствие ухода электронов, имеющих высокие дрейфовые и тепловые скорости, на электроды. При этом в распределении $I(l)$ наблюдаются два пика, причем максимум интенсивности свечения смещен в сторону заземленного электрода. При установке на заземленный электрод пустой чашки Петри или же чашки Петри с семенами интенсивность свечения плазмы уменьшается почти в

два раза. В случае заполнения чашки Петри семенами кукурузы, овса или мака наблюдается один максимум в центре межэлектродного промежутка.

На наш взгляд, наблюдаемые особенности в распределениях интенсивностей связаны с различием величин коэффициента диэлектрической проницаемости материала «барьера» ВЧБР. Для мака, кукурузы и овса значения диэлектрической проницаемости достаточно велики и составляют $\epsilon = 2,97$, $\epsilon = 3,6$ и $\epsilon = 4$ соответственно, в то время как для полистирола (материал чашки Петри) $\epsilon = 2,6$ и гречихи $\epsilon = 2,28$.



1-337,1 нм (0-0); 2-357,6 нм (0-1); 3-375,5 нм (1-3); 4-380,4 нм (0-2); 5-394,3 нм (2-5); 6-399,8 нм (1-4); 7- 405,9 нм (0-3); 8-420,0 нм (2-6); 9-426,9 нм (1-5); 10-434,3 нм (0-4)

Рис. 4. 2D- распределения излучения воздушной плазмы низкого давления в пустой разрядной камере (ВЧЕР) и в присутствии семян (ВЧБР)

Заключение

Установлено, что при помещении на электрод диэлектрического материала (чашка Петри с семенами) режимы устойчивого горения разряда реализуются при определенных значениях удельного энерговклада в зависимости от диэлектрических характеристик обрабатываемых образцов. Наблюдаемые особенности в распределениях интенсивности излучения плазмы ВЧ разряда связаны, вероятно, с различием в величинах коэффициента диэлектрической проницаемости обрабатываемых образцов семян, что существенно влияет на условия возбуждения разряда и интенсивность различных излучающих компонент плазмы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № Ф17ПАКГ-001 БРФФИ.

Литература

1. Рыбкин, В.В. Низкотемпературная плазма как инструмент модификации поверхности полимерных материалов / В.В. Рыбкин // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т.6, №3. – С. 58-63..
2. Влияние низкотемпературной аргоновой плазмы на скорость регенерации планарий / А.М Ермаков [и др.] // Биофизика – 2010. – Т. 11.– С. 160-167.
3. Влияние режимов воздействия плазмы высокочастотного емкостного разряда на стимуляцию всхожести и фитосанитарное состояние семян / И.И. Филатова [и др.] // ЖПС. – 2014. – Т.81, № 2 – С. 256 – 262.
4. Seed disinfection effect of atmospheric pressure plasma and low pressure plasma on *Rhizoctonia solani* / T. Nishioka [et al.] // Biocontrol Science. – 2014. – Vol. 19, No. 2. – P. 99–102.
5. Determination of the vibrational, rotational and electron temperatures in N₂ and Ar–N₂ RF discharge / N. Britun [et al.] // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2007. – Vol. 40. P. 1022–1029.
6. Shi J. J. Radio-frequency dielectric-barrier glow discharges in atmospheric argon / J. J. Shi, M. G. Kong // Appl. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 90. – P. 111502.
7. Исследования бактерицидного действия плазмы высокочастотного емкостного и барьерного разрядов на микроорганизмы / В.В. Ажаронк [и др.] // ИФЖ. – 2009. – Т.82, №3. – С. 425-432.

Influence of dielectric characteristics of processed seed material on the plasma parameters and the structure of the high-frequency capacitive discharge

V.A. Lyushkevich, V.V. Azharonok, N.I. Chubrik, S.V. Goncharik

Institute of Physics NASB, 220072 Minsk, Belarus

E-mail: verolyu@tut.by

Thermodynamic parameters and the spatial structure of the high-frequency (5.28 MHz) discharge during the processing of seeds of agricultural crops were investigated using optical spectroscopy and electrophysical methods. Plasma parameters (electron concentration, electron, vibrational and gas temperatures) and the deposited specific electric power were determined during steady burning modes. 2D-distributions of radiation intensities of the excited plasma in the molecular bands of the second positive nitrogen system were constructed.

Keywords: low-temperature plasma, high-frequency discharge, optical emission spectroscopy, seed treatment.

Теоретическое и экспериментальное исследование радиационной неустойчивости электронного пучка в системе двух связанных резонаторов

И.В. Мороз, С.В. Анищенко, В.Г. Барышевский, А.А. Ровба

Научно-исследовательское учреждение "Институт ядерных проблем" Белорусского государственного университета, 220030 Минск, Беларусь
E-mail: moroz@inp.bsu.by

Взаимодействие между сильноточным электронным пучком и электромагнитным полем лежит в основе различных явлений в физике плазмы, среди которых важное место занимает генерация мощных импульсов микроволнового излучения. Среди различных источников таких импульсов особое место занимает генератор, в котором электронный пучок распространяется сквозь двухсекционный резонатор. Преимуществами такого источника являются отсутствие внешнего магнитного поля и небольшие размеры источника излучения. В настоящей работе теоретически и экспериментально изучено взаимодействие электронного пучка с электромагнитным полем в двухсекционном резонаторе. В приближении малого сигнала показано, что оптимальной конфигурацией для развития радиационной неустойчивости электронного пучка является резонатор с секциями равной длины. Экспериментально получена генерация излучения в такой системе.

Ключевые слова: Система связанных резонаторов, радиационная неустойчивость, микроволновое излучение.

Введение

Источники мощных импульсов микроволнового излучения имеют широкую область применения в различных областях науки и техники (ускорение заряженных частиц, нагрев и диагностика плазмы, дистанционное зондирование атмосферы и др.). Этим обеспечивается большое разнообразие генераторов микроволнового излучения (клистроны, мазеры на циклотронном резонансе, магнетроны, лампы бегущей волны, лампы обратной волны, виркаторы, монотроны). Однако, несмотря на успехи в разработке мощных источников, их применение часто ограничено большими размерами или небольшой эффективностью.

С целью преодоления существующих ограничений в работах [1,2] был впервые предложен генератор с двухсекционным резонатором. Активной средой генератора является электронный пучок, распространяющийся в цилиндрическом резонаторе, разделенном на две равные части прозрачной для частиц металлической сеткой (Рис. 1). Согласно [1], взаимодействие заряженных частиц с основной модой такого резонатора приводит к развитию радиационной неустойчивости и модуляции электронного пучка. Теоретические [3,4] и экспериментальные [5,6] исследования нового генератора показали, что он обладает рядом существенных достоинств: широким интервалом рабочих токов, отсутствием магнитной подсистемы, простотой конструкции, изготовления и настройки.

В данной работе теоретически изучено развитие радиационной неустойчивости в генераторе с двухсекционным резонатором при различных длинах секций. Показано, что радиационная неустойчивость электронного пучка наиболее эффективно развивается в генераторе с равными по длине секциями. Получена генерация излучения в такой системе.

1. Взаимодействие заряженных частиц с электромагнитным полем в резонаторах

Рассмотрим цилиндрический резонатор, разделенный на две части прозрачной для частиц проводящей сеткой (Рис. 1). Для обеспечения электромагнитной связи между секциями резонатора имеется зазор между разделительной сеткой и боковой стенкой резонатора. Прохождение заряженных частиц вдоль оси симметрии описанной структуры сопровождается развитием радиационной неустойчивости пучка. Под действием продольной компоненты электрического поля основной моды резонатора происходит модуляция электронного пучка по скоростям и, как следствие, изменение кинетической энергии частиц. Поскольку изменение средней кинетической энергии частиц, покидающих резонатор, оказывается отрицательной величиной, происходит эффективная передача энергии от заряженных частиц электромагнитному полю и развивается радиационная неустойчивость. Возбуждение электронным пучком основной моды резонатора с секциями одинаковой длины было подробно рассмотрено в работе [1] в приближении слабого сигнала.

Исследуем радиационную неустойчивость в резонаторе с неравными по длине секциями при учете объемного заряда пучка электронов. Основной целью является установление значений параметров, при котором передача энергии от частиц полю идет наиболее эффективно. При этом, следуя [1], ограничимся рассмотрением одномерного движения частиц под действием продольной компоненты электрического поля E вдоль оси симметрии системы.

Для резонатора с неравными секциями структура основной моды колебаний была установлена с помощью пакета программ Superfish[10]. Численные расчеты показали, что продольная компонента электрического поля с хорошей степенью точности описывается выражением

$$E = \begin{cases} E_0 \sin(\omega t + \theta), & z < g \\ -E_0 \sin(\omega t + \theta)/k, & z \geq g \end{cases} \quad (1)$$

где θ – фаза электромагнитного поля в момент влета частицы в область взаимодействия, g – длина первой секции, k – отношение длин двух секций, z – координата частицы, ω – частота рабочей моды, которая задается геометрией резонатора, E_0 – амплитуда поля излучения. Время t отсчитывается от момента влета частицы в резонатор. В нерелятивистском случае изменение под действием поля E средней кинетической энергии электронов ΔK , нормированной на начальную энергию частиц, дается выражением

$$\Delta K = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \left(\frac{v(\theta)^2}{v_0^2} - 1 \right) d\theta. \quad (2)$$

Здесь v_0 – начальная скорости электрона, $v(\theta)$ – скорость частиц на выходе из резонатора, которая находится из решения уравнения движения.

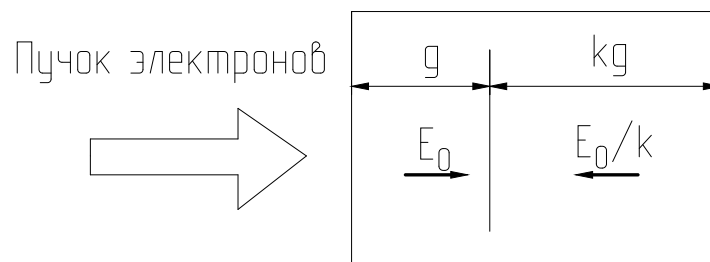


Рис. 1 – Схематическое изображение резонатора.

Рассмотрим уравнения движения частицы в первой секции резонатора. Электрическое поле, обусловленное полем излучения и объемным зарядом пучка, имеет вид:

$$E = E_0 \sin(\omega t + \theta) - \frac{n_e e g}{2 \varepsilon_0} \left(\frac{2z}{g} - 1 \right), \quad (3)$$

где ε_0 – электрическая постоянная, n_e – концентрация электронов, e – элементарный заряд.

Уравнение движения и начальные условия можно записать в виде:

$$\frac{d^2 z}{dt^2} = -\varepsilon v_0 \omega \sin(\omega t + \theta) - \frac{\omega_p^2 g}{2} + \omega_p^2 z \quad (4)$$

$$\begin{cases} z|_{t=0} = 0 \\ \left. \frac{dz}{dt} \right|_{t=0} = v_0' \end{cases} \quad (5)$$

где $\varepsilon = \frac{e E_0}{m_e v_0 \omega}$ – безразмерная малая величина, m_e – масса электрона, $\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \varepsilon_0}}$ – плазменная частота. Введем безразмерную малую величину $S = \frac{\omega_p}{\omega}$, характеризующую плотность тока в системе. Полученное уравнение движения возможно решить аналитически в приближении малого сигнала $\varepsilon \ll 1$ и $S \ll 1$.

При дальнейшем анализе будем нормировать ΔK на величину, пропорциональную энергии электрического поля в резонаторе: $\Delta \mathbb{K} = \Delta K / (\varepsilon^2 (\omega T_0 / 2\pi) (1 + \frac{1}{k}))$, где $T_0 = g/v_0$ – время пролета частицей секции резонатора. Это позволит более наглядно оценить эффективность процесса передачи энергии от электронного пучка электромагнитному полю. В случае $\varepsilon \ll 1$ и $S \ll 1$ представим выражение для $\Delta \mathbb{K}$ в виде

$$\Delta \mathbb{K} \left(\frac{\omega T_0}{2\pi}, k, S \right) = \Delta \mathbb{K}^0 \left(\frac{\omega T_0}{2\pi}, k \right) + S^2 \Delta \mathbb{K}^1 \left(\frac{\omega T_0}{2\pi}, k \right) \quad (6)$$

и проанализируем поведение каждого члена суммы при изменении отношения длин секций k и величины $\frac{\omega T_0}{2\pi}$. На Рис.2 показаны зависимости $\Delta \mathbb{K}^0 \left(\frac{\omega T_0}{2\pi}, k \right)$ и $\Delta \mathbb{K}^1 \left(\frac{\omega T_0}{2\pi}, k \right)$. Для любого k существует минимум при определенном значении $\frac{\omega T_0}{2\pi}$.

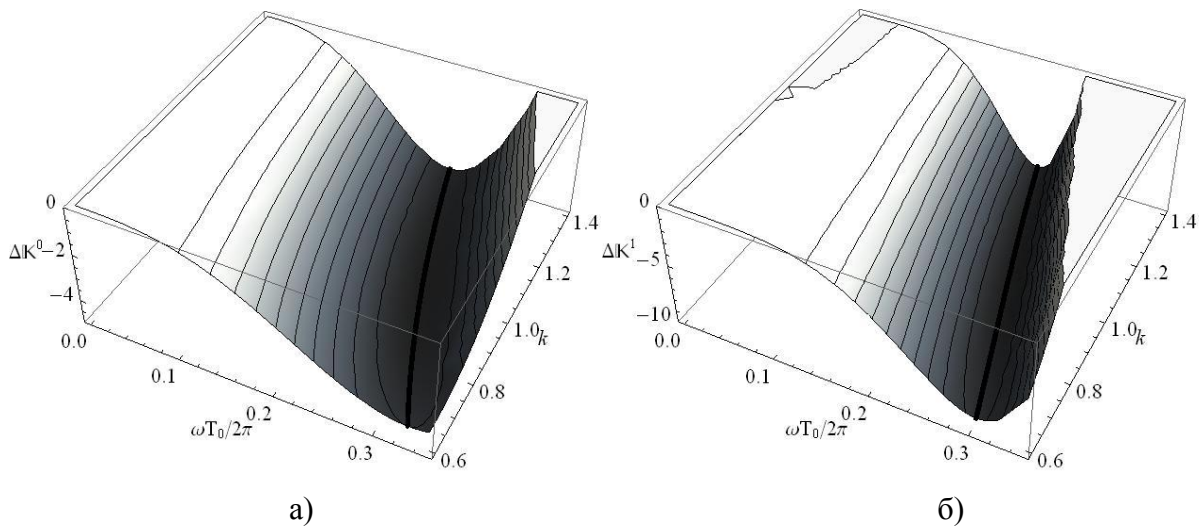


Рис. 2 – Зависимость $\Delta \mathbb{K}^0$ (а) и $\Delta \mathbb{K}^1$ (б) от параметров $\frac{\omega T_0}{2\pi}$ и k .

Оптимальной конфигурацией для модуляции пучка является резонатор с равными секциями ($k \approx 1$). Величина ΔK^0 достигает минимального значения при $(\frac{\omega T_0}{2\pi})_{min} = 0.27$, а ΔK^1 при $(\frac{\omega T_0}{2\pi})_{min} = 0.25$. В результате, изменение параметра S не будет приводить к существенным изменениям оптимальных размеров системы, при этом с ростом S будет наблюдаться увеличение энергетических потерь электрона ΔK (Рис.3). Для $S=0.3$ оптимальными параметрами будет $(\frac{\omega T_0}{2\pi})_{min} = 0.26$. Для примера рассмотрим пучок электронов с энергией 300 кэВ. Согласно полученным результатам, чтобы получить генерацию на частоте 3 ГГц, следует выбрать расстояние $g = 20$ мм. На Рис. 3 показаны зависимости ΔK от $\frac{\omega T_0}{2\pi}$ при различных значениях S .

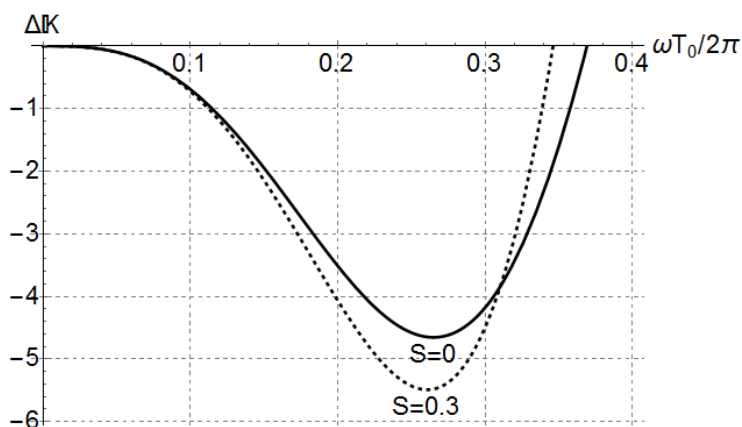


Рис. 3 – Зависимости ΔK от $\frac{\omega T_0}{2\pi}$ при различных значениях S и $k=1$.

Приведенная выше теория позволила создать источник микроволновой излучения. В ходе экспериментального исследования подтвердилось предположение, что оптимальным с точки зрения передачи энергии пучком электромагнитному полю излучения является резонатор с равными секциями. В результате экспериментальной работы получено микроволновое излучение с частотой 3 ГГц и приведенным полем 240 кВ/м (Рис. 4). Ток пучка заряженных частиц при этом составлял 5 кА, а кинетическая энергия – 350 кэВ.

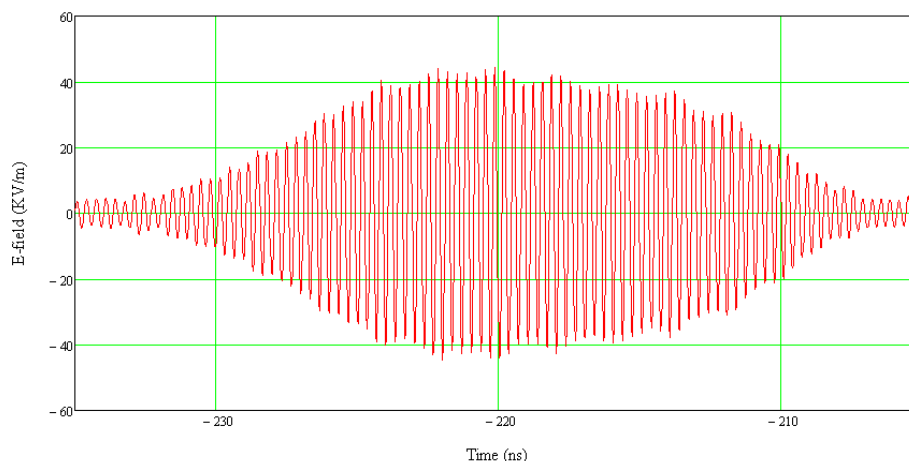


Рис. 4 – Электрическое поле на расстоянии 6 м.

Заключения

В настоящей работе проведен анализ радиационной неустойчивости электронного пучка, взаимодействующего с основной модой двухсекционного резонатора, в приближении малого сигнала. Было продемонстрировано, что наиболее эффективно радиационная неустойчивость пучка заряженных частиц развивается в резонаторе с равными по длине секциями. Радиационная неустойчивость сопровождается модуляцией электронного пучка. Как следствие, заряженные частицы покидают резонатор отдельными сгустками, которые при пересечении проводящей сетки резонатора генерируют когерентное переходное излучение. На основе проведенного анализа был создан короткоимпульсный источник мощного микроволнового излучения, работающий на частоте 3 ГГц.

Литература

1. B.M. Marder, M. Collins Clark, L.D. Bacon, J.M. Hoffman, R.W. Lemke, P. Dale Coleman. / The split-cavity oscillator: a high-power E-beam modulator and microwave source // IEEE Trans. Plasma Sci. – 1992. – Vol. 20, № 3. – P. 312–331.
2. R.W. Lemke, M. Collins Clark, B.M. Marder. /Theoretical and experimental investigation of a method for increasing the output power of a microwave tube based on the split-cavity oscillator // Journal of Applied Physics. – 1994. – Vol. 75, № 10. – P. 5423–5432.
3. V.G. Baryshevsky. / Relativistic split-cavity oscillator // arXiv:1402.3403.
4. G.V. Sotnikov, Yu.V. Tkach, S.L. Scherbina. / Eigen frequencies and field structure of axially symmetric split-cavities // Electromagnetic Phenomena. – 2008. – Vol. 8, №1. – P. 46-61.
5. He Jun-Tao, Zhong Hui-Huang, Qian Bao-Liang, Liu Yong-Gui. / A new method for increasing output power of a three-cavity transit time oscillator // Chinese Physics Letters. – 2004. – Vol. 21, № 7. – P. 1302–1305.
6. Zhang Y.-J., Ma Q.-S., Luo X. / Study of a compact external magnetic field radial split-cavity oscillator // Chinese Physics C. – 2011. – Vol. 35, № 4. – P. 381-386.

Theoretical and experimental investigation of electron beam radiation instability in the split-cavity oscillator

I.V. Moroz, S.V. Anishchenko, V.G. Baryshevsky, A.A. Rovba

Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University, 220030 Minsk, Belarus

E-mail: moroz@inp.bsu.by

The interaction between a high-current electron beam and electromagnetic field underlies various phenomena in plasma physics. Generation of powerful microwave radiation pulses are among them. There are a lot of high-power microwave sources. An outstanding example of such a source is a split-cavity oscillator (SCO). The advantages of the SCO are the absence of external magnetic field and a small size.

In this paper the interaction of an electron beam and electromagnetic field in the split-cavity oscillator is studied theoretically and experimentally. In the approximation of a small signal, it is shown that the optimum configuration for the generation of microwave radiation is a resonator with sections of equal length. The generation of radiation in such a system is experimentally obtained.

Keywords: the split cavity oscillator, the radiation instability, microwave radiation.

Определение плотности электронов в плазменном филаменте ВЧ разряда

Н.В. Татарников, М.С. Усачёнок

Институт физики НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

E-mail: m.usachonak@dragon.bas-net.by

Представлены результаты исследования плазмы ВЧ разряда установки «Гранит» резонаторным методом. Показано, что при изменении значения магнитного поля от 0 до 40 мТл плотность электронов увеличивается от 0,7 до $2,3 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Зарегистрированы радиальные распределения интегрального свечения плазмы, из которых видно, что с увеличением магнитного поля профили распределений меняются незначительно и могут быть аппроксимированы функцией $(1-r^2)^{1,6}$.

Ключевые слова: плазма, ВЧ разряд, концентрация электронов, магнитное поле, радиальное распределение свечения.

Введение

СВЧ-нагрев плазмы на частоте электронного циклотронного резонанса (ЭЦР) широко используется в современных токамаках и планируется использовать в токамаке ITER. Вместе с тем в последнее время в экспериментах по ЭЦ нагреву плазмы на многих установках накопилась критическая масса наблюдений явлений (ускорение ионов и формирование хвоста на ионной функции распределения, а также аномальное рассеяние греющего СВЧ излучения назад и др.) [1, 2], требующих теоретического описания и экспериментального моделирования. Такого рода модельные эксперименты выполняются на линейной плазменной установке «Гранит». В [3] с помощью оптической и СВЧ диагностик продемонстрировано наличие сильного аномального поглощения СВЧ мощности в плазме при её плотности, близкой к значению плотности верхнего гибридного резонанса (ВГР) для частоты, равной половине частоты волны накачки. Показано, что область локализации этого эффекта и его зависимости от магнитного поля, плотности плазмы и СВЧ мощности, пороги возбуждения и скорость развития находятся в согласии с теоретическими предсказаниями. Следует отметить, что теоретические вычисления в [3] выполнены в предположении неизменных параметров исходной плазмы при изменении внешнего магнитного поля, что может влиять на результаты сравнения. Целью данной работы является определение плотности электронов и распределения интегрального свечения исходной плазмы при различных магнитных полях и формирующей плазму высокочастотной мощности.

1. Экспериментальная установка

Эксперименты проводились на линейной плазменной установке «Гранит», структурная схема которой представлена на рисунке 1, б. Плазма создавалась в кварцевом баллоне 1 (внутренний диаметр - 2,2 см, длина - 100 см, рабочий газ – аргон при давлении 1-2 Па), пронизывающем СВЧ волновод 3 сечением $72 \times 34 \text{ мм}^2$ перпендикулярно его узкой стенке и размещенном на оси электромагнита 2, с помощью ВЧ генератор ГВЧ-1 (выходная мощность около 100 Вт на частоте около 27 МГц), выходы которого подключались к кольцевым электродам 4. Питание электромагнита (внутренний диаметр - 28 см, длина - 120 см) осуществлялось от стабилизированных источников питания СНП-40, варьирование тока которого позволяло менять магнитное поле в области ввода мощности СВЧ от 0 до 0,045 Тл (см. продольное распределение на Рис. 1, в). При таком положении волновода

электрическое поле СВЧ-волны в волноводе направлено перпендикулярно направлению внешнего магнитного поля.

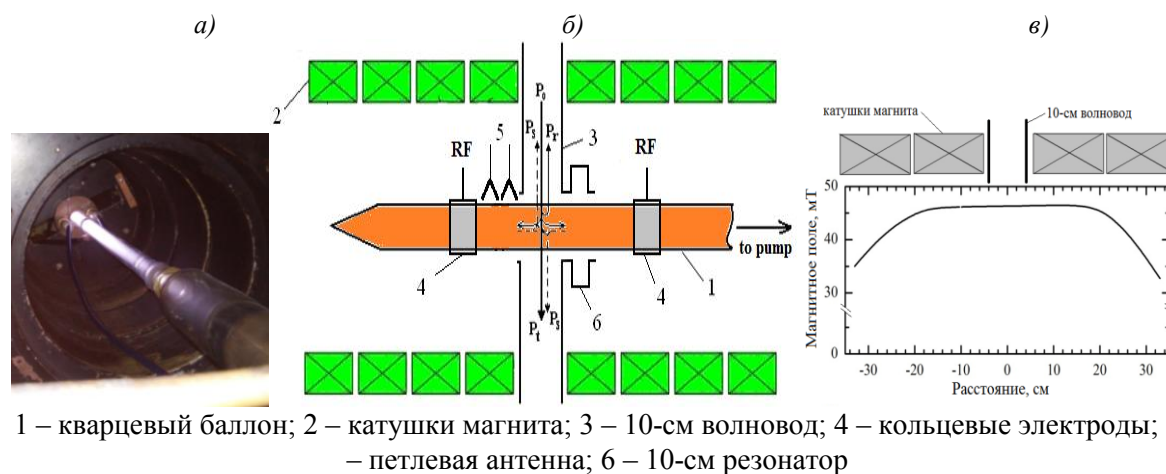
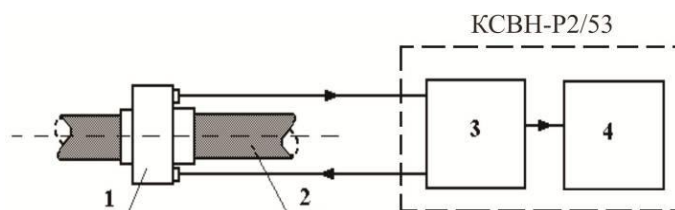


Рис.1. (а) Фотография плазменного филамента ВЧ разряда, (б) схема экспериментальной установки «Гранит» и (в) продольное распределение магнитного поля.

Определение плотности электронов осуществлялось с помощью 10-см резонатора (6 на Рис. 1, а, б) по сдвигу его резонансной частоты с помощью измерителя КСВН-Р2/53 (Рис. 2). Резонатор закреплялся на расстоянии 15 см от оси волновода, подводящего СВЧ мощность к плазменному объему.



1 – 10-и сантиметровый резонатор, 2 – кварцевая труба, 3 – генератор качающейся частоты ГКЧ - 61, 4 – блок индикатор Я2Р-67

Рис.2. Блок-схема измерения средней по объему концентрации электронов резонаторным методом.

Введение плазмы в резонатор, настроенный на одну из собственных частот ω_r , приводит к сдвигу его резонансной частоты. Если направление электрического поля в резонаторе совпадает с направлением внешнего магнитного поля, а частота поля много больше частоты столкновений электронов в плазме, то относительный сдвиг резонансной частоты согласно [4] определяется соотношением:

$$\left(\frac{\Delta\omega_r}{\omega_r} \right) = \frac{1}{2} c_v \frac{\bar{n}}{n_c} \frac{V}{V_r} \quad (1)$$

где V_r - объем резонатора, V - объем плазмы в резонаторе, \bar{n} - средняя по объему плазмы в резонаторе концентрация электронов, c_v - коэффициент формы, определяемый распределениями поля и концентрации плазмы по объему.

В экспериментах используется закрытый цилиндрический резонатор 10-см диапазона длин волн, возбуждаемый на волне типа E_{010} . Так как вектор электрического поля \vec{E} , возбуждаемых в резонаторе колебаний параллелен постоянному магнитному полю, то это позволяет применить простую формулу (1) для вычисления концентрации

электронов. Резонансная частота колебаний типа E_{010} не зависит от высоты резонатора, что дает возможность применить короткий резонатор для получения большого разноса по частоте между различными типами собственных колебаний резонатора и обеспечить хорошую локальность измерений вдоль плазменного столба. Основные характеристики резонатора: диаметр – 9,1 см, высота - 3 см, резонансная частота с введенным кварцевым баллоном - 2370 МГц, добротность с кварцевым баллоном - 2000.

Поскольку диаметр баллона много меньше диаметра резонатора, то плазма оказывается помещенной в область почти однородного электрического поля. В этом случае коэффициент c_v практически не зависит от формы радиального распределения концентрации электронов. После выполнения специальной калибровки резонатора с помощью рубинового и фторопластового стержней была определена следующая простая связь между средней концентрацией и сдвигом частоты:

$$\bar{n} \approx 3,8 \times 10^8 \Delta f_r, \quad (2)$$

где Δf_r – сдвиг частоты (единица измерения – МГц), n – средняя концентрация электронов (единица измерения – см^{-3}).

Измерение сдвига частоты можно произвести с относительной ошибкой, не превышающей несколько процентов. Основной при определении \bar{n} будет методическая ошибка, которая, согласно литературным данным, составляет порядка 20%.

Регистрация радиального распределения интенсивности интегрального свечения плазмы осуществлялась с помощью ПЗС линейки, данные с которой поступают на компьютер (Рис. 3). Для этого в центре широкой стенки волновода ($7,2 \times 3,4 \text{ см}^2$) была пропилена узкая (1 мм) щель длиной 30 мм, через которую изображение с оси плазменного филамента ВЧ разряда фокусировалось с помощью объектива с фокусным расстоянием 110 мм на ПЗС-линейку.

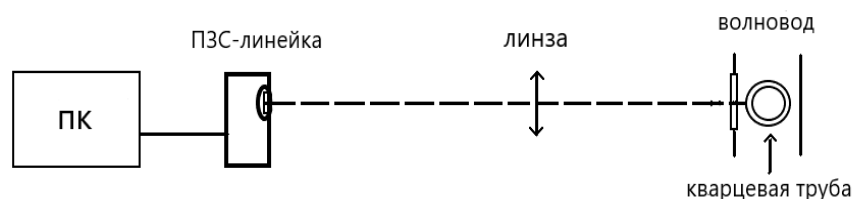


Рис 3. Блок-схема эксперимента для регистрации радиального распределения интенсивности свечения электронов.

2. Результаты

Зарегистрированные зависимости концентрации электронов от амплитуды ВЧ колебаний при различных значениях внешнего магнитного поля представлены на рисунке 4, а. При увеличении амплитуды ВЧ поля плотность электронов линейно возрастает (Рис. 4, а). Как видно из рисунка 4, б, увеличение магнитного поля от 0 до 40 мТл при фиксированном значении ВЧ поля (300 В) ведет к линейному росту плотности электронов в плазменном филаменте от 0,7 до $2,3 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$.

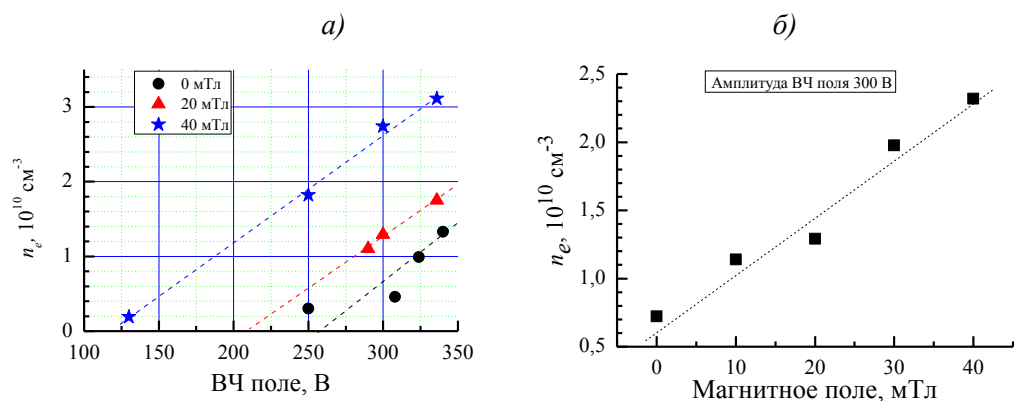


Рис. 4. (а) Зависимости плотности электронов от амплитуды ВЧ поля при различных значениях внешнего магнитного поля и (б) зависимость плотности электронов от амплитуды магнитного поля при постоянной амплитуде ВЧ поля.

Зарегистрированные при различных значениях магнитного поля и постоянном ВЧ поле радиальные распределения интегрального свечения плазменного филамента представлены на рисунке 5, а. Видно, что с увеличением магнитного поля до 40 мТл интенсивность свечения плазмы на оси разряда возрастает примерно в 2 раза, что близко изменению n_e .

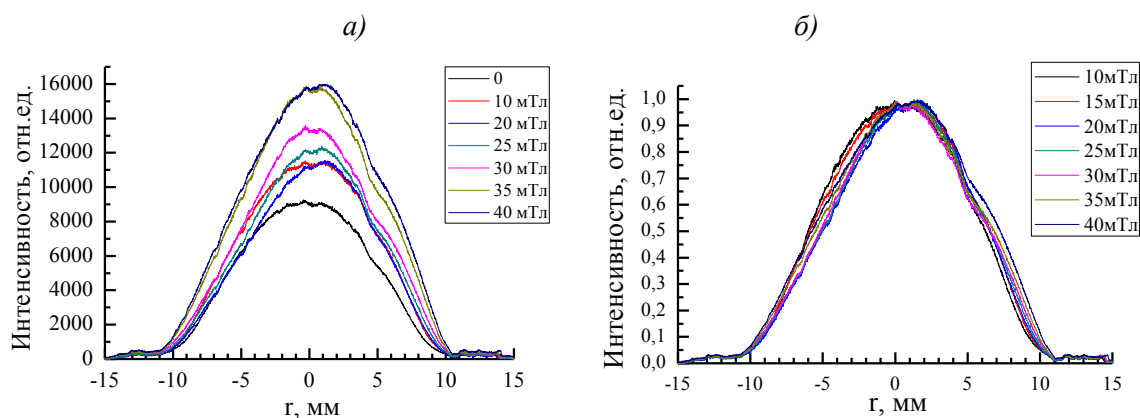


Рис. 5. Зарегистрированные (а) и (б) нормированные на максимум радиальное распределение интенсивности свечения плазмы.

Из нормированных распределений интегрального свечения плазмы (Рис. 5, б) видно, что магнитное поле практически не влияет на профиль распределения свечения плазмы, и он может быть аппроксимирован функцией $(1-r^2)^{1,6}$.

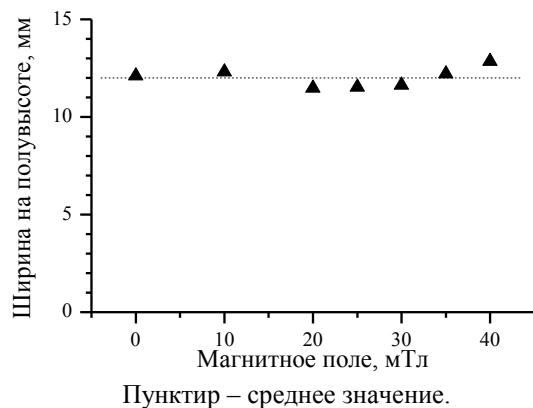


Рис. 6. Зависимость ширины радиального распределения интегрального свечения плазменного филамента ВЧ разряда от значения магнитного поля.

На рисунке 6 представлена зависимость ширины на полувысоте радиального распределения интегрального свечения плазменного филамента от значения магнитного поля. Видно, что ширина профиля распределения на полувысоте несущественно колеблется относительно постоянного значения около 12 мм с относительным отклонением не более 7%, что вероятно связано с некоторым рассогласованием передачи энергии от ВЧ генератора плазменному филаменту.

Заключение

Выполнены измерения средней по объему плотности электронов в плазменном филаменте ВЧ разряда на установке «Гранит». Показано, что увеличение магнитного поля от 0 до 40 мТл приводит к увеличению плотности электронов от 0,7 до $2,3 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Зарегистрированы радиальные распределения интегрального свечения плазмы, из которых видно, что с увеличением магнитного поля профили распределений меняются незначительно и могут быть аппроксимированы функцией $(1-r^2)^{1,6}$. Полученные результаты будут применены в дальнейших экспериментах по исследованию взаимодействия СВЧ излучения с плазмой на установке «Гранит».

Литература

1. The role of a fast ion component on the heating of the plasma bulk / D. Rapisarda [et. al.] // Phys. Control. Fusion. – 2007. – Vol. 49, № 3. – P. 309-324.
2. Experimental characterization of anomalous strong scattering of mm-waves in TEXTOR plasmas with rotating islands / S.K. Nielsen [et. al.] // Plasma Phys. Control. Fusion. – 2013. – Vol. 55, № 11. – P. 115003.
3. Observation of the X-mode anomalous absorption in the plasma filament associated with the two up-per-hybrid-plasmon decay / A. Altukhov [et. al.] // EPJ Web of Conferences. – 2017. – Vol. 157. – P. 03050 (4 p.)
4. Голант В.Е. Сверхвысокочастотные методы исследования плазмы. – М.: Наука, 1968. – 327 с.

Electron density determination of the RF discharge plasma filament

N.V. Tatarnikov, M.S. Usachonak

Institute of physics of NAS of Belarus, 220072 Minsk, Belarus

E-mail: m.usachonak@dragon.bas-net.by

The investigation results of the RF discharge plasma in the "Granit" installation by the resonator method are presented. It is shown that when the value of the magnetic field varies from 0 to 40 mT, the electron density increases from 0.7 to $2.3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. The radial distributions of the integral luminescence of the plasma are recorded. It can be seen that the distribution profiles change insignificantly as the magnetic field increases and can be approximated by the function $(1-r^2)^{1,6}$.

Keywords: plasma, RF discharge, electron density, magnetic field, radial luminescence distribution.

Физика в биологии и медицине

Формирование спеклов при распространении излучения полупроводниковых лазеров в биотканях

И. В. Балыкин^{a,b}, В. С. Нагат^b, Т. А. Железнякова^b, А. А. Рыжевич^a

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

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

E-mail: tol@dragon.bas-net.by

Экспериментально исследована структура излучения полупроводникового лазера, прошедшего сквозь слой биоткани. Определены средние и характерные размеры формирующихся биотканью спеклов. Показано, что пиковая интенсивность спеклов может превышать среднюю интенсивность выходящего из биоткани излучения в 3-8 раз. Пиковые интенсивности спеклов прямо пропорциональны интенсивности входного излучения, однако конфигурация спеклов от нее не зависит.

Ключевые слова: полупроводниковый лазер, лазерное излучение, спекл, интенсивность, биоткань.

1 Введение

Под спекл-структурой обычно понимают случайную интерференционную картину, которая образуется при взаимной интерференции когерентных волн, имеющих случайные сдвиги фаз и/или случайный набор интенсивностей. Спеклы фраунгоферова типа [1] образуются, например, при пропускании когерентного излучения через биоткань – прозрачную среду с флуктуирующим в пространстве показателем преломления. Интерес к особенностям спекл-структуры лазерного излучения в биотканях возникает в связи с вопросом о степени влияния неоднородностей в биоткани на характеристики светового поля, и наоборот, флуктуаций светового поля на обменные процессы, протекающие в биоткани [2-4].

В настоящее время самыми распространенными источниками излучения с высокой степенью временной и пространственной когерентности являются лазеры. Даже в изначально технически гладких световых пучках существуют значительные неоднородности, обусловленные наличием спеклов. При попадании лазерного излучения из воздушного пространства в биоткань в связи с большим количеством содержащихся в ней рассеивающих и преломляющих центров, количество спеклов возрастает. После попадания внутрь биоткани когерентное поляризованное лазерное излучение с длиной волны в диапазоне 600–900 нм остается внутри ткани когерентным и поляризованным на протяжении нескольких миллиметров и более в прозрачных средах организма: поляризация пучка уменьшается в 2 раза на расстояниях от 0,1 до 4 мм, а длина когерентности составляет величину порядка миллиметра для красной и ИК областей спектра [3 и ссылки в ней]. Пока свет остается поляризованным и когерентным, в его структуре наблюдаются спеклы, имеющие интерференционную природу и представляющие собой не что иное, как локальные трехмерные максимумы интенсивности. Спеклы могут иметь довольно высокий градиент интенсивности, причем наиболее интенсивными являются спеклы малых размеров, формируемые парциальными световыми пучками, сходящимися под наибольшими углами.

Данная работа посвящена исследованию параметров спеклов излучения полупроводникового лазера, прошедшего сквозь слой биоткани. В качестве источника лазерного излучения нами использовался полупроводниковый лазерный модуль KLM-M650-40-5 производства ЗАО «ФТИ-Оптроник» (Россия), содержащий коллиматор, который обеспечивает расходимость лазерного пучка, падающего на биоткань, не превышающую 1 мрад.

2 Экспериментальное исследование спекл-структуры в излучении полупроводникового лазера, прошедшего сквозь биоткань

Излучение полупроводникового лазера имеет достаточно высокую степень когерентности, что подтверждается контрастом 0,88 интерференционной картины, сформированной с помощью стеклянной бипризмы Френеля (рис. 1).

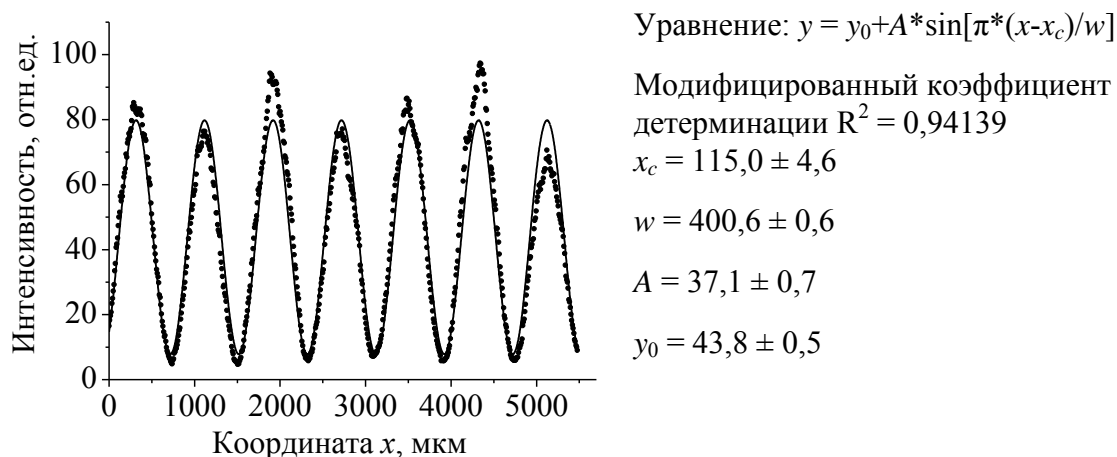


Рис. 1. Распределение интенсивности в интерференционной картине, сформированной излучением полупроводникового лазера

С помощью экспериментальной установки, представляющей из себя последовательно расположенные на одной оси полупроводниковый лазерный модуль, аттенуатор, образец биоткани толщиной 1 мм (длина и ширина образца ~ 1 см) и CCD-матрицу без объектива с разрешением 739×550 и размером пиксела 8,3 мкм, регистрировалась интенсивность излучения в различных поперечных сечениях лазерного пучка, прошедшего через образец куриной мышечной ткани. Расстояние от образца до CCD-матрицы варьировалось в диапазоне от 50 до 200 мм.

На Рис. 2 (а) приведены сильно увеличенные участки поперечных распределений интенсивности светового поля, полученных при использовании трех различных наборов ослабляющих светофильтров (коэффициенты пропускания 0,001; 0,00063; 0,00025). На Рис. 2(б) показаны распределения интенсивности вдоль отрезков длиной 50 пикселей от $x_1 = 295$ до $x_2 = 345$ на 435-ых строках тех снимков, участки которых представлены на Рис. 1(а). Нами отмечено, что пиковая интенсивность спеклов в световом поле после образца прямо пропорциональна интенсивности падающего пучка. Поточечное сравнение яркости (Рис. 2 (б)) на полученных снимках показало, что пиковые интенсивности спеклов также уменьшаются примерно во столько же раз, во сколько раз уменьшается коэффициент пропускания светофильтров.

Кроме того, при изменении среднего уровня интенсивности падающего на образец пучка в выходном поле не происходит изменения формы максимумов интенсивности ни на макро-, ни на микроуровне, т.е. спеклы сохраняют свою прежнюю форму и размеры. При смещении CCD-матрицы в поперечной плоскости регистрируемая картина практически не изменялась, что говорит об отсутствии влияния пикселей-датчиков на регистрируемое ими распределение интенсивности. Это означает, что величины градиентов интенсивности в спеклах светового поля после прохождения образца также прямо пропорциональны средней интенсивности входного светового поля.

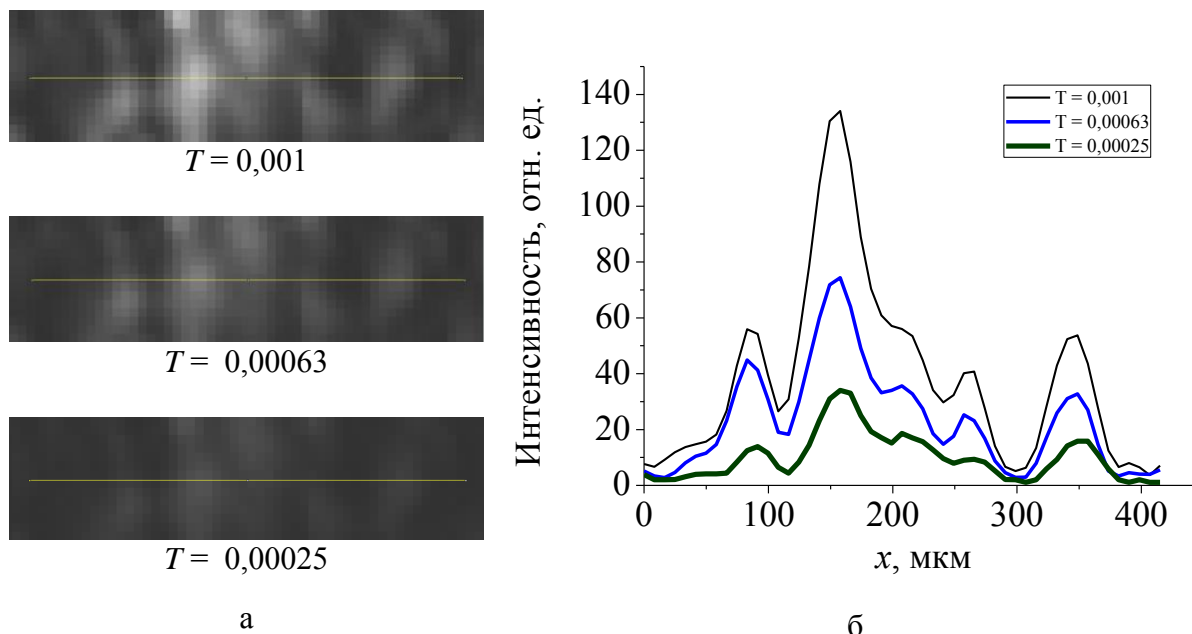


Рис. 2. Распределения интенсивности прошедшего через слой мышечной ткани излучения в поперечном сечении (а) и вдоль строки при различных коэффициентах пропускания излучения, падающего на биоткань

При дальнейших исследованиях процессов взаимодействия лазерного излучения с биотканью, кроме вышеизложенного, нужно учитывать тот факт, что пиковая интенсивность спеклов может в 3-8 раз превышать среднее значение интенсивности.

3 Пространственно-энергетические характеристики спекл-структуры излучения полупроводникового лазера, прошедшего сквозь биоткань

Имеющиеся в наличии оптические приборы в силу своей конструкции не позволяли непосредственно измерить, какие по размеру спеклы создают наибольший градиент интенсивности внутри образца и на его поверхности. Поэтому исследовано продольное распределение интенсивности в прошедшем сквозь образец биоткани излучении. Во всех сечениях выходящего из образца светового поля наблюдаются спеклы разных размеров, однако среди них имеются спеклы с преобладающими размерами и наиболее яркие спеклы. Построив зависимости размера этих спеклов от продольной координаты и экстраполировав их к нулевому значению продольной координаты, можно определить, спеклы какого размера и интенсивности обладают наибольшей яркостью на глубине, равной толщине образца, а также какой максимальный градиент интенсивности в принципе достигим на этой глубине. Знать эти параметры важно потому, что самые яркие спеклы будут оказывать максимальное локальное воздействие на ткань, а спеклы с наиболее распространенными параметрами будут определять в целом уровень воздействия излучения на биоткань за счет градиентов интенсивности. За средние размеры спеклов принимался средний диаметр белых пятен, определявшийся путем бинаризации изображений поперечных распределений интенсивности по уровню I_{cp} данного изображения, за характерные размеры – средний диаметр белых пятен при бинаризации по уровню $3I_{cp}$, где $I_{cp} = 17,3$ отн. ед. – среднее значение интенсивности в данном кадре поперечного распределения интенсивности (Рис. 3). Бинаризация – процедура приравнивания единице интенсивности всех пикселей, значение интенсивности которого равно и выше определенного уровня, и приравнивания нулю для тех пикселей, интенсивность в

которых меньше этого уровня. Из Рис. 3 видно, что округлые пятна в большинстве случаев окончательно формируются при бинаризации по уровню $3I_{\text{ср}}$, т. к. при бинаризации по уровню $I_{\text{ср}}$ белые пятна зачастую образуются за счет слияния двух и более частично перекрывающихся спеклов различной интенсивности.

При плавном изменении расстояния от образца до CCD-камеры было отмечено, что длина спеклов (2-3 см) при распространении излучения в воздушном пространстве гораздо больше, чем их поперечные размеры (порядка нескольких десятков микрометров). В процессе распространения света происходит постепенное увеличение среднего размера спеклов. В реальном образце, скорее всего, будет иметь место другая зависимость характерных размеров спеклов от пройденного излучением расстояния внутри ткани. Для того, чтобы точно зафиксировать эту зависимость, необходимо провести серию экспериментов с экстраполяциями по аналогии с вышеописанным экспериментом для нескольких образцов биоткани одного типа, но различной толщины.

После математической обработки графических файлов с изображениями поперечных распределений интенсивности для них были построены зависимости средних и характерных диаметров спеклов от расстояния Z между образцом и CCD-матрицей в излучении, прошедшем сквозь слой свежей либо вяленой куриной мышечной ткани толщиной 1 мм. Волокна в биоткани были ориентированы вдоль входной и выходной поверхностей образцов. Эти зависимости представлены на Рис. 4.

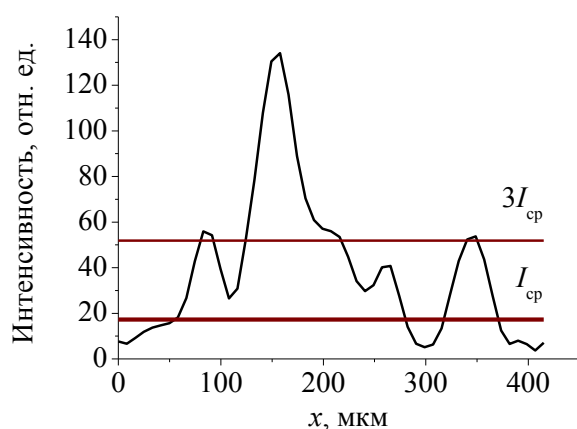


Рис. 3. Уровни $I_{\text{ср}}$ и $3I_{\text{ср}}$ на распределении интенсивности вдоль отрезка строки кадра поперечного распределения интенсивности

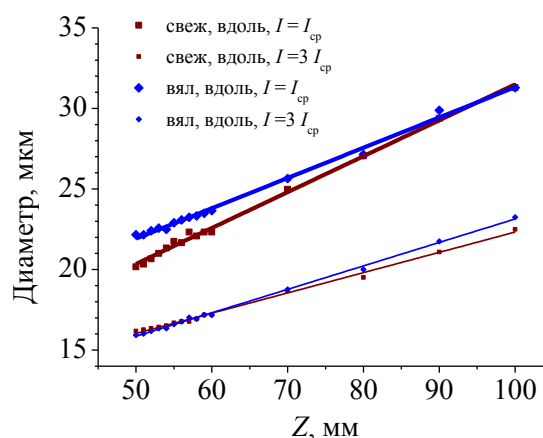


Рис. 4. Зависимость средних (уровень $I_{\text{ср}}$) и характерных (уровень $3I_{\text{ср}}$) диаметров спеклов от расстояния после прохождения сквозь слой свежей и вяленой биоткани

Поскольку не имелось технической возможности зарегистрировать спеклы в непосредственной близости от слоя биоткани и тем более внутри нее самой, характерный размер спеклов при малых продольных координатах определялся путем экстраполяции полученной зависимости линейной функцией в сторону уменьшения продольной координаты вплоть до нуля при уровне бинаризации $3I_{\text{ср}}$, т. к. именно при данном уровне можно адекватно сопоставлять размеры отдельных спеклов. Согласно расчетам, характерный диаметр спекла на выходной поверхности образца свежей биоткани составляет $9,7 \pm 0,3$ мкм, на выходной поверхности вяленой биоткани – $8,6 \pm 0,2$ мкм при доверительной вероятности 95 %. Таким образом, можно отметить, что при высыхании биоткани происходит уменьшение характерных диаметров спеклов. По

всей видимости, это вызвано уменьшением размеров неоднородностей оптической плотности при высыхании образца.

Данный факт может быть использован для быстрого определения оптическим методом степени высыхания мясных продуктов определенного типа после проведения серии калибровочных измерений характерного диаметра спеклов в процессе высыхания биоткани.

4 Заключение

Показано, что, пройдя сквозь 1 мм мышечной ткани, излучение полупроводниковых лазеров в значительной мере сохраняет когерентность, что подтверждается наличием хорошо различимых спеклов. Градиент спеклов возрастает прямо пропорционально возрастанию интенсивности падающего на образец излучения, причем конфигурация спеклов при изменении интенсивности остается неизменной. Для определения параметров биоткани целесообразно использовать характерный размер спеклов, определяемый как средний диаметр белых пятен при бинаризации поперечных распределений по уровню $3I_{cp}$. Отмечено, что высыхание биоткани вызывает уменьшение характерных размеров спеклов излучения, прошедшего сквозь нее, по причине уменьшения размеров оптических неоднородностей.

Литература

1. Франсон, М. Оптика спеклов / Пер. с французского под ред. Ю.И. Островского. – М.: Мир, 1980. – С. 7.
2. Ghosh, N. Depolarization of light in tissue phantoms – effect of a distribution in the size of scatterers / N. Ghosh, H. S. Patel, P.K. Gupta // Optics express. – 2003. – Vol. 11, № 18. – P. 2198–2205.
3. Веселовский, А. Б. К вопросу оптимизации характеристик излучения, применяемого в фотохромотерапии / А.Б. Веселовский, А.С. Митрофанов, Г.Д. Фефилов : [Электрон. ресурс] / Научная электронная библиотека. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/v/k-voprosu-optimizatsii-harakteristik-izlucheniya-primenyaemogo-v-fotohromoterapii>. – Дата доступа: 20.04.2018. – С. 135–139.
4. Dick, S.K. Characterization of blood flow rate in dental pulp by speckle patterns of backscattered light from an in vivo tooth / S.K. Dick, G.G. Chistyakova, A.S. Terekh, A.V. Smirnov, M.M.S. Zadeh, V.V. Barun // Journal of Biomedical Optics. – 2014. – Vol. 19, №10. – P. 106012-1–106012-8.

Formation of speckles during propagation of semiconductor laser radiation inside a biotissue

I. V. Balykin ^{a, b}, V. S. Nagat ^b, T. A. Zheleznyakova ^b, A. A. Ryzhevich ^a

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

^b The Belarusian State University, Minsk, Belarus

E-mail: tol@dragon.bas-net.by

The structure of semiconductor laser radiation transmitted through the biotissue layer was studied experimentally. The typical and average sizes of speckles formed by a bio-tissue were estimated. Peak intensity of speckles can be higher than average intensity of the output radiation by 3-8 times. The peak intensity of speckles is proportional to the input radiation intensity, but a speckle configuration does not depend on it.

Фотостабильность симметричных индотрикарбоцианиновых красителей в растворах

Н. В. Белько^a, М. П. Самцов^b, А. Д. Пузанова^a

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

^b *Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко БГУ, 220045 Минск, Беларусь*

E-mail: samtsov@bsu.by

Приведены результаты исследования фотостабильности симметричных катионных индотрикарбоцианиновых красителей в этаноле и тетрагидрофуране при воздействии излучением в их длинноволновую полосу поглощения. Определены квантовые выходы фотодеструкции и проведен анализ влияния химической структуры и природы противоиона красителя на его фотохимические свойства в случае полярного этанола, где красители присутствуют в виде свободных ионов, и малополярного тетрагидрофурана, где молекулы красителей находятся в форме контактных ионных пар. Полученные данные подтверждают способность водорастворимого индотрикарбоцианинового красителя образовывать высокореакционные радикалы брома, что объясняет его высокую активность в качестве фотосенсибилизатора для фотодинамической терапии.

Ключевые слова: полиметиновые красители, фотостабильность, квантовый выход фотодеструкции, фотодинамическая терапия.

Введение

Полиметиновые красители (ПК) обладают особыми фотофизическими свойствами [1]. Некоторые из них находят применения в качестве фотосенсибилизаторов для лечения онкологических заболеваний методом фотодинамической терапии (ФДТ) [2]. Полосы поглощения некоторых исследованных ПК располагаются в области наибольшей прозрачности биологических тканей (терапевтическое окно в спектральной области 700...800 нм), причем коэффициент экстинкции красителей этого класса может достигать $5 \cdot 10^5 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [3]. ПК с определенным образом подобранными заместителями накапливаются преимущественно в опухолевых клетках [4]. Перечисленные особенности и определяют высокую фотодинамическую активность некоторых красителей данного класса [4].

Поскольку пока не существует идеального фотосенсибилизатора, обладающего всеми желаемыми свойствами, предпринимаются многочисленные попытки по разработке более совершенных соединений. Для совершенствования существующих фотосенсибилизаторов необходимо глубокое понимание механизмов повреждения опухолевых клеток в сеансах ФДТ. Таким образом, изучение фотохимических процессов, происходящих с молекулами ПК после их возбуждения, является важным этапом в разработке новых препаратов для ФДТ. Молекулы фотосенсибилизаторов должны быть стабильными в растворах, при этом обладать высокой фотодинамической активностью. Баланс между стабильностью и активностью данного красителя тесно связан с квантовым выходом фотодеструкции.

В Институте прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко Белорусского государственного университета разработаны водорастворимые ПК, которые предполагается применять в качестве фотосенсибилизаторов для ФДТ. В данной работе определяются квантовые выходы фотодеструкции этих соединений. Полученные результаты могут стать следующим шагом к пониманию фотохимии фотосенсибилизаторов, связи между структурой их молекул и такими важными параметрами, как стабильность и фотодинамическая активность.

1. Материалы и методы

Исследуемые соединения представляют собой водорастворимые симметричные катионные индотрикарбоцианиновые красители **1** и **2** (Рис. 1). Они отличаются структурой полиметиновой цепи – для соединения **1** в ней отсутствуют заместители, в то время как для соединения **2** в ней присутствует хлорзамещенный ортофениленовый мостик. Краситель **1** имеет спектральные свойства, подходящие для терапии и диагностики злокачественных новообразований (длинноволновые полосы поглощения и флуоресценции, относительно большой квантовый выход флуоресценции в водной среде). Для красителя **2** выявлена высокая фотодинамическая активность *in vivo* [4]. Хорошая растворимость красителей **1** и **2** в воде (до 1,5 г/л) обусловлена присутствием объемных гидрофильных заместителей – цепочек полиэтиленгликоля – в структуре их молекул. С целью изучения влияния объемных заместителей на процесс фотодеструкции фотосенсибилизатора измерения производились не только для водорастворимых красителей **1** и **2**, но и для их нерастворимых в воде аналогов **3** и **4** соответственно.

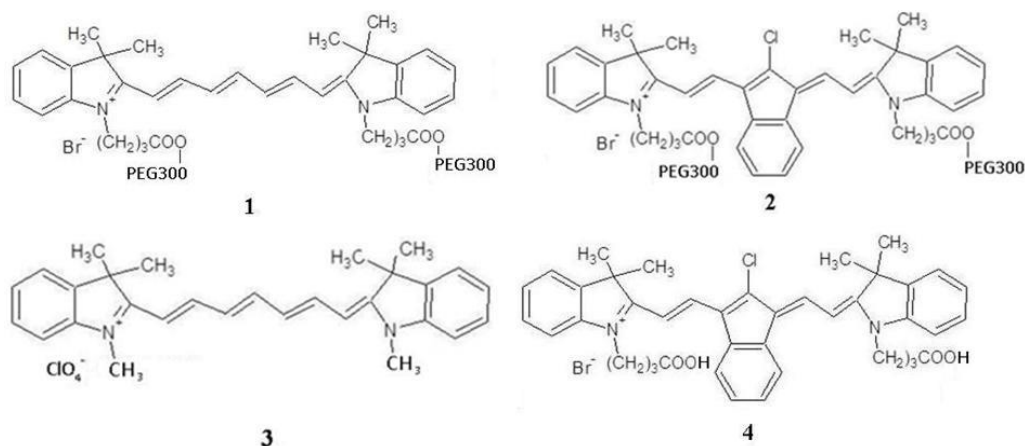


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых соединений

В качестве растворителей были выбраны этанол и тетрагидрофуран (ТГФ). Известно, что индотрикарбоцианиновые красители в полярных растворителях присутствуют в виде свободных ионов, а в малополярных растворителях образуют контактные ионные пары [5]. Полярный этанол и малополярный ТГФ позволяют изучить разные аспекты фотохимических превращений. В клетках индотрикарбоцианиновые красители локализуются в областях с малой диэлектрической проницаемостью и находятся преимущественно в виде контактных ионных пар [6]. Таким образом, ТГФ является хорошей модельной средой для изучения фотохимии индотрикарбоцианиновых красителей внутри клетки.

Молекулы красителей в растворах возбуждали излучением полупроводникового лазера с длиной волны 750 нм. Засветку растворов осуществляли через растровый рассеиватель для обеспечения равномерной плотности мощности по сечению лазерного пучка. В процессе облучения осуществлялась регистрация кинетики изменения оптической плотности в основной полосе поглощения красителей, соответствующей переходу $S_0 \rightarrow S_1$ [3]. Регистрация кинетики производилась в пределах изменения концентрации красителя не более 10%, поскольку в данном диапазоне возможна аппроксимация кинетики линейной функцией с хорошей корреляцией ($r^2 > 0,99$). Наклон аппроксимирующей функции использовался при расчетах квантового выхода

фотодеструкции. Образование фотопродуктов также контролировалось посредством спектров поглощения.

2. Результаты и их обсуждение

При анализе значений квантовых выходов фотодеструкции красителей **1-4** в этаноле можно обнаружить их корреляцию со структурными особенностями исследуемых соединений (Табл. 1). Так, в парах красителей **1-3** и **2-4** значения квантового выхода фотодеструкции заметно меньше для водорастворимых соединений **1** и **2** соответственно. Известно, что основным механизмом фотодеструкции индотрикарбоцианиновых красителей является самосенсибилизированное окисление их молекул синглетным кислородом [7]. Для повреждения молекулы красителя молекула кислорода должна приблизиться к полиметиновой цепи, поскольку именно она является хромофором [3]. Можно предположить, что объемные заместители (полиэтиленгликоль) в структуре молекул красителей **1** и **2** обволакивает хромофор, что создает стерические препятствия для подхода молекул кислорода к полиметиновой цепи.

Значение квантовых выходов фотодеструкции в этаноле меньше для красителей с ортофениленовым мостиком в полиметиновой цепи (при сравнении пар соединений **1-2** и **3-4**). По всей видимости, мостиковая структура также препятствует приближению молекул синглетного кислорода к полиметиновой цепи и таким образом защищает хромофор от окисления.

Табл. 1. Квантовые выходы фотодеструкции исследуемых красителей в этаноле и ТГФ при концентрации 3,6 мкМ каждого из красителей; Φ – квантовый выход фотодеструкции

Краситель	Этанол	ТГФ
	$\Phi \cdot 10^7$	$\Phi \cdot 10^6$
1	8,7	1,4
2	0,8	17,6
3	11,4	1,1
4	2,8	нерастворим

Квантовые выходы фотодеструкции водорастворимых красителей **1** и **2** имеют в ТГФ большие значения, чем в этаноле (Табл. 1). Особенно ярко это проявляется для красителя **2**, квантовые выходы фотодеструкции которого отличаются в этаноле и ТГФ более чем на два порядка. Данные результаты не укладываются в рамки схемы, в которой фотодеструкция молекул красителя **2** происходит только в результате окисления синглетным кислородом. Известно, что фотохимическая активность индотрикарбоцианиновых красителей наблюдается и в гипоксидных условиях [8]. В данном случае наиболее вероятным механизмом фотодеструкции является генерация возбужденными молекулами красителей высокореакционных радикалов [8]. Установлено, что в полярных растворителях индотрикарбоцианиновые красители присутствуют в виде свободных ионов, в то время как в малополярных растворителях они образуют контактные ионные пары [5]. Для контактных ионных пар катионных индотрикарбоцианиновых красителей с анионом брома методом фемтосекундной спектроскопии был обнаружен фотоиндуцированный перенос заряда с катиона

красителя на анион брома [5]. Образующийся радикал брома обладает высокой реакционной способностью и, по всей видимости, является причиной фотодеструкции. Можно ожидать, что в малополярном ТГФ индотрикарбоцианиновые красители присутствуют в виде контактных ионных пар. Следовательно, высокое значение квантового выхода фотодеструкции красителя **2** можно связать с образованием радикалов брома. Вероятнее всего, краситель **1** генерирует радикалы брома не столь эффективно, на что указывает относительно малое значение квантового выхода фотодеструкции в ТГФ. Квантовые выходы фотодеструкции красителя **3** практически совпадают в этаноле и ТГФ, поскольку его противоионом является ClO_4^- .

При облучении оптическая плотность в полосе $S_0 \rightarrow S_1$ убывает для всех исследуемых красителей. При этом увеличивается поглощение в коротковолновой области, что обусловлено образованием фотопродуктов красителей. Фотопродукты красителей со свободной полиметиновой цепью поглощают в этаноле в области 330...500 нм (Рис. 2а), в то время как поглощение фотопродуктов красителей с замещенной полиметиновой цепью проявляется в этаноле в области 450...600 нм (Рис. 2б). Данное наблюдение можно объяснить отличием химической структуры фотопродуктов: при разрыве полиметиновой цепи с ортофениленовым мостиком образуются молекулы с более протяженной системой π -электронов, которые характеризуются более длинноволновым поглощением.

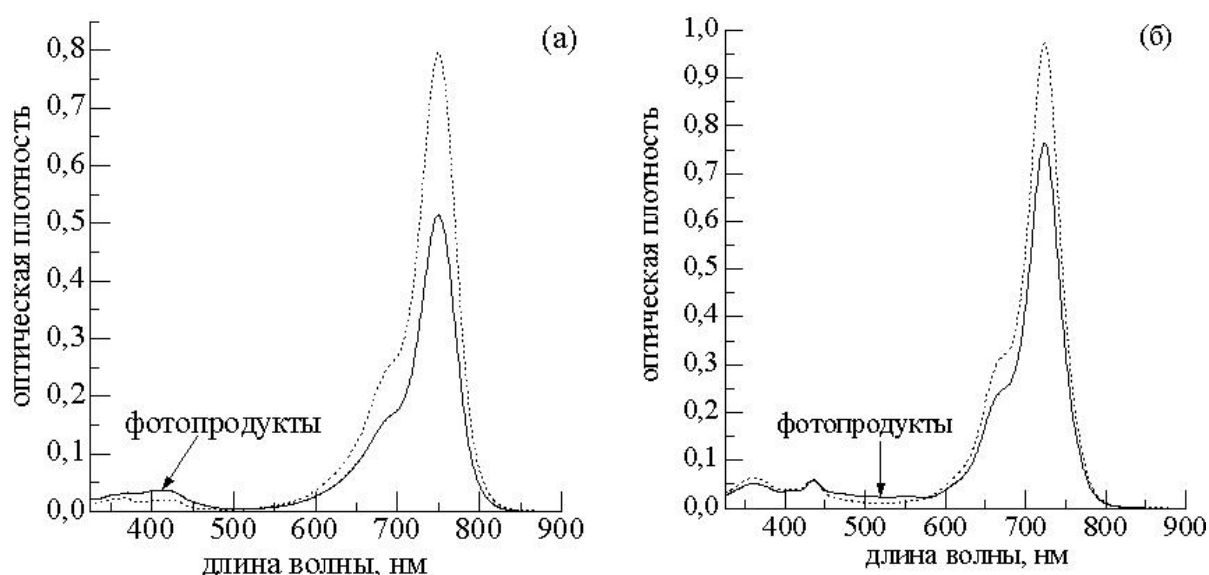


Рис. 1. Сравнение спектров поглощения растворов красителей **1** (а) и **2** (б) в этаноле до (пунктирная линия) и после (сплошная линия) облучения

Закключение

Химическая структура молекулы фотосенсибилизатора во многом определяет его фотохимические свойства. В этаноле, где молекулы индотрикарбоцианиновых красителей присутствуют в виде свободных ионов, присоединение цепочек полиэтиленгликоля к хромофору делает краситель не только водорастворимым, но и более устойчивым к фотодеструкции. Замещение полиметиновой цепи ортофениленовым мостиком также заметно снижает значение квантового выхода фотодеструкции.

Поскольку в малополярном тетрагидрофуране индотрикарбоцианиновые красители образуют контактные ионные пары, большое значение приобретает природа

противоиона. Квантовый выход фотодеструкции красителя **2** в тетрагидрофуране более чем на два порядка превышает соответствующее значение в этаноле. Вероятнее всего, это связано с генерацией радикалов брома возбужденными молекулами красителя. Можно предположить, что именно данное явление определяет высокую фотодинамическую активность красителя **2**, в том числе в гипоксических условиях [4].

Литература

1. Mishra A., Behera R.K., Behera P.K., Mishra B.K., Behera G.P. / Cyanines during the 1990s: a review // *Chem. Rev.* – 2004. – Vol. 100, № 6. – P. 1973–2012.
2. Delaey E., van Laar F., De Vos D., Kamuhabwa A., Jacobs P., de Witte P. / A comparative study of photosensitizing characteristics of some cyanine dyes // *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* – 2000. – Vol. 55, № 1. – P. 27–36.
3. Ищенко А.А. / Структура и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей // *Успехи химии.* – 1991. – Т. 60, вып. 8. – С. 1708–1743.
4. Lugovski A.A., Samtsov M.P., Kaplevsky K.N., Tarasau D., Voropay E.S., Petrov P.T., Istomin Y.P. / Novel indotricarbocyanine dyes covalently bonded to polyethylene glycol for theranostics // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2016. – Vol. 316. – P. 31–36.
5. Самцов М.П., Тихомиров С.А., Буганов О.В., Каплевский К.Н., Мельников Д.Г., Ляшенко Л.С. / Быстропротекающие фотопрцессы в симметричном индотрикарбоцианиновом красителе НТС в растворах // *Журн. прикл. спектр.* – 2009. – Т. 76, № 6. – С. 830–838.
6. Воропай Е.С., Самцов М.П., Каплевский К.Н., Луговский А.А., Александрова Е.Н. / Спектрально-люминесцентные свойства катионных индотрикарбоцианиновых красителей в раковых клетках и растворах // *Журн. прикл. спектр.* – 2004. – Т. 71, № 2. – С. 166–172.
7. Воропай Е.С., Самцов М.П. / Механизм фотосенсибилизации кислорода полиметиновыми красителями // *Опт. и спектр.* – 1987. – Т. 62, № 1. – С. 64–67.
8. Istomin Y.P., Alexandrova E.N., Zhavrid E.A., Voropay E.S., Samtsov M.P., Kaplevsky K.N., Lugovsky A.P., Lugovsky A.A. / The effect of hypoxia on photocytotoxicity of TICS tricarbocyanine dye *in vitro* // *Exp. Oncology.* – 2006. – Vol. 28, № 1. – P. 80–82.

Photostability of symmetrical indotricarbocyanine dyes in solutions

N. V. Belko^a, M. P. Samtsov^b, A. D. Puzanova^a

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

^b*A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the BSU, 220045 Minsk, Belarus*

E-mail: samtsov@bsu.by

Photostability of symmetrical cationic indotricarbocyanine dyes was studied upon excitation within their long wavelength absorption band. The photodestruction quantum yields were measured. Effect of the chemical structure and the counterion nature of a dye on its photochemical properties was analysed. The measurements were carried out with polar ethanol, where dye molecules are present as free ions, and with slightly polar tetrahydrofuran, where dye molecules form contact ion pairs. The data obtained confirms the ability of a water soluble indotricarbocyanine dye to generate highly reactive bromine radicals. It explains high activity of the dye as a photosensitizer for photodynamic therapy.

Keywords: polymethine dyes, photostability, photodestruction quantum yield, photodynamic therapy.

Моделирование процедуры облучения пациента на компьютерном томографе

К. А. Веренич, В. Ф. Миненко, К. О. Макаревич

Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, 220030

Минск, Беларусь

E-mail: kiryl_verenich@tut.by

Статья посвящена компьютерному моделированию облучения пациентов при проведении обследований компьютерной томографии. Моделирование, реализующее расчет переноса рентгеновского излучения методом Монте-Карло, осуществляется с помощью модифицированного программного средства MCNP. Модель тела пациента представляет собой воксельный фантом, рекомендованный Международной комиссией по радиологической защите. Моделирование дает возможность рассчитать переводные коэффициенты от компьютерно-томографического индекса дозы к дозам облучения в критических органах и тканях тела человека.

Ключевые слова: компьютерная томография, рентгеновское излучение, метод Монте-Карло, численное моделирование, воксельный фантом человека.

Введение

Проблема моделирования облучения пациентов при обследовании на аппаратах компьютерной томографии (КТ) встает при проведении оценки дозовых нагрузок на население от медицинского облучения. Медицинская визуализация с использованием рентгеновской КТ заслуживает внимания, поскольку она создает значительную дозу облучения среди всех видов медицинского облучения.

Работа компьютерного томографа основана на последовательном облучении пациента со всех сторон веерным пучком рентгеновского излучения. В течение процедуры источник излучения непрерывно вращается по окружности вокруг пациента и облучает его со всех сторон. При спиральной томографии траектория движения рентгеновской трубки представляет собой винтовую линию.

Аппараты КТ последнего поколения работают в многосрезовом режиме и обладают высокой скоростью сканирования. Достижение высокой скорости сканирования обеспечивается использованием детектирующих материалов с быстрым откликом и повышением пропускной способности информационных каналов от детекторов к компьютеру. Также современные аппараты КТ оснащены рентгеновскими трубками, генерирующими излучение с большей интенсивностью. Поэтому, несмотря на то, что время облучения сокращается, дозы облучения пациентов на многосрезовых аппаратах КТ не уменьшаются, а в некоторых случаях могут и увеличиваться.

Радиационное воздействие на человека от любого вида ионизирующего излучения определяется эквивалентными дозами облучения H_T в определенных органах и тканях, а также эффективной дозой облучения всего организма E . Тело человека представляет собой гетерогенную среду. Нет простого способа инструментально определить дозы облучения конкретного пациента путем измерений. Сложность внутреннего строения привела к необходимости создания соответствующих математических моделей тела человека (фантомов).

Для примерной оценки доз облучения человека H_T и E могут использоваться расчеты переводных коэффициентов от измеряемых величин к дозам облучения. При этом расчет переводных коэффициентов необходимо проводить для тех же условий, в которых происходит облучение. В частности, для доз облучения от КТ необходимо учесть ряд факторов, характерных только для данного вида источника излучения.

1. Моделирование переноса ионизирующего излучения методом Монте-Карло

Метод Монте-Карло широко используется для моделирования различных физических процессов и явлений. Он позволяет определять параметры полей ионизирующих излучений, не прибегая к дорогостоящим и опасным экспериментам. Такие программные средства, как EGS [1] и MCNP [2] позволяют проводить моделирование переноса частиц ионизирующего излучения в произвольной геометрии.

Для решения задачи переноса излучения задается положение источника излучения, его энергетический спектр и угловая направленность испускаемых частиц. Моделируется прохождение частиц в среде с учетом процессов рассеяния и поглощения. При проведении моделирования взаимодействия множества частиц расчетные значения физических величин воспроизводят соответствующие реальные значения.

Программное средство MCNP [2] широко используется для компьютерного моделирования дозовых распределений в теле человека в различных ситуациях облучения. MCNP позволяет проводить расчеты для источников излучения произвольного энергетического спектра. Стандартный инструментарий программы MCNP позволяет моделировать изотропные источники, а также коллимированные источники, испускающие излучение в конус. В целом, MCNP хорошо адаптировано только для статических источников излучения.

Моделирование облучения пациента на аппаратах КТ требует последовательного расчета дозового распределения в теле человека. Результаты расчета соответствующих доз суммируются. При этом точка, из которой испускаются частицы, соответствует положению фокусного пятна рентгеновской трубки. В качестве исходных частиц выступают фотоны рентгеновского излучения. Спектр излучения рентгеновской трубки моделируется с использованием полуэмпирической модели. Проведение последовательного расчета сравнительно просто, но требует определения угла поворота рентгеновской трубки, через который необходимо проводить расчеты.

Другой способ расчета дозового распределения в теле пациента при облучении на аппаратах КТ был предложен в работе [3]. Этот метод заключается в проведении моделирования процесса облучения путем случайного разыгрывания начальных положений испускаемых частиц источника по траектории движения рентгеновской трубки в течение всего сеанса облучения пациента. Из-за сложности формы траектории рентгеновской трубки, данный метод реализован путем изменения исходного кода MCNP.

В качестве модели тела человека использованы фантомы взрослых мужчины и женщины, опубликованные МКРЗ [4]. В этих фантомах сегментированы критические органы и ткани, характеризующиеся индивидуальной плотностью и составом.

Относительное пространственное положение фантома, источника излучения и модели процедурного стола соответствует положению пациента при каждой процедуре обследования на компьютерном томографе.

Программа MCNP позволяет рассчитывать такие физические величины, как флюенс, переданную керму и поглощенную дозу от рентгеновских квантов. Расчет флюенса осуществляется путем усреднения треков частиц, прошедших через соответствующую ячейку. Переданная керма рассчитывается сверткой флюенса с массовым коэффициентом передачи энергии. Поглощенная энергия рассчитывается путем суммирования числа столкновений частиц в ячейке. Если плотность ячейки мала,

то скорость расчета поглощенной энергии значительно ниже скорости расчета переданной кермы.

Максимальная энергия рентгеновского излучения в компьютерной томографии составляет 140 кэВ. Для такой энергии длина установления электронного равновесия составляет порядка 50 мкм. Эта величина пренебрежимо мала в сравнении с размерами вокселя (1-4 мм). Таким образом, вместо поглощенной дозы можно использовать переданную керму в фантоме. Обозначим переданную керму K_T , где индекс “Т” обозначает, что керма рассчитывается в определенной ткани (органе).

Результаты расчетов программы MCNP отнесены к одной испущенной частице. Абсолютное значение дозы прямо пропорционально этому значению, но также пропорционально другой независимой величине - интенсивности излучения. Чтобы определить эффективную дозу облучения, необходимо использовать величину, связанную с интенсивностью излучения и легко измеряемую при заданных параметрах. Для этого используется компьютерно-дозиметрический индекс дозы (*CTDI*).

Для измерения индекса дозы используется калиброванная ионизационная камера, заполненная воздухом. Учет поглощения рентгеновского излучения осуществляется измерением не в воздухе, а в цилиндрическом дозиметрическом фантоме, изготовленном из полиметилметакрилата. Схема фантома показана на Рис. 1.

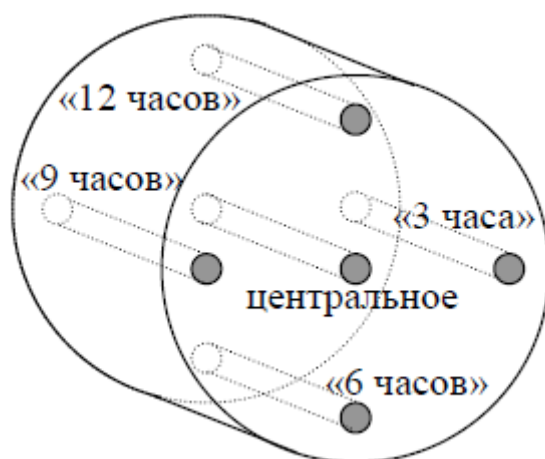


Рис. 1. – Дозиметрический фантом с 5 отверстиями для ионизационной камеры.

Абсолютные значения доз облучения могут быть получены путем умножения значений, рассчитанных в MCNP, на коэффициент перевода для данных условий облучения. Обозначим индекс дозы, рассчитанный методом Монте-Карло, через $CTDI_{MC}$ [Гр/фотон]. Значение индекса дозы, измеренное при тех же условиях, обозначим через $CTDI_{Exp}$ [Гр]. Тогда абсолютное значение дозы в органе (ткани) для данных условий облучения будет равно:

$$H_T = K_T * CTDI_{Exp} / CTDI_{MC}, \quad (1)$$

2. Результаты моделирования

На рисунке 2 приведено дозовое распределение, рассчитанное в коде MCNP в поперечном срезе головы женщины при напряжении на рентгеновской трубке 100 кВ. Моделировался аксиальный режим облучения. Толщина среза 3,5 мм, напряжение на трубке 100 кВ. Малый фильтр «галстук-бабочка» (Small-S). Расстояние от источника до оси томографа равно 60 см.

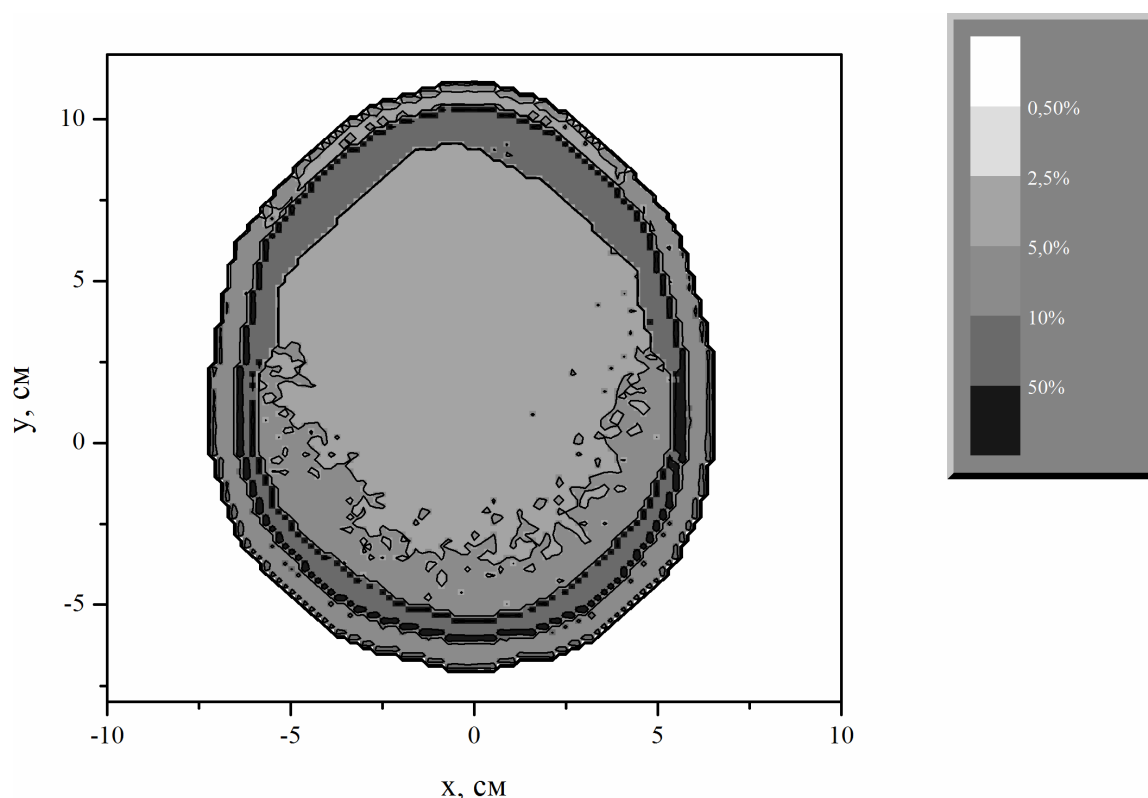


Рис. 2. Относительное дозовое распределение в поперечном сечении головы взрослой женщины при облучении на рентгеновском компьютерном томографе.

В Табл. 1 приведены результаты расчетов компьютерно-томографического дозиметрического индекса, рассчитанного в цилиндрическом дозиметрическом фантоме головы (радиус 16 см).

Таблица 1. Результаты расчета кермы для дозиметрического индекса в фантоме.

Положение	Центральное	«3 часа»	«6 часов»	«9 часов»	«12 часов»	CTDI _{MC}
Воздушная керма для дозиметрического индекса, Гр/фотон	$2,60 \cdot 10^{-40}$	$3,60 \cdot 10^{-40}$	$3,36 \cdot 10^{-40}$	$3,61 \cdot 10^{-40}$	$3,84 \cdot 10^{-40}$	$3,27 \cdot 10^{-40}$

В Табл. 2. приведены результаты расчетов в воксельном фантоме взрослой женщины в геометрии облучения головы (рисунок 2). Статистическая погрешность расчета эквивалентных доз облучения органов и тканей в таблице 1 составляет меньше 1 %.

Из Табл. 2 видно, что облучение тела пациента на компьютерном томографе приводит к превышению дозы облучения в коже.

Таблица 2. Относительные эквивалентные дозы облучения в органах и тканях.

№ п/п	Органы/ткани	Относительная эквивалентная доза в органе/ткани, Зв/фотон	Переводной коэффициент $K_T/CTDI_{MC}$
1	Головной мозг	$2,47 \cdot 10^{-40}$	0,757

2	Красный костный мозг	$1,41 \cdot 10^{-40}$	0,431
3	Мышечная ткань	$3,09 \cdot 10^{-43}$	$9,46 \cdot 10^{-4}$
4	Остаточная (жировая) ткань	$2,78 \cdot 10^{-42}$	$8,49 \cdot 10^{-3}$
5	Кожа	$9,74 \cdot 10^{-42}$	0,0298

Заключение

Для оценки радиационных нагрузок на пациентов при проведении КТ используется компьютерное моделирование с использованием специальных воксельных фантомов человека и метода Монте-Карло для описания транспорта излучения в облучаемой среде. В компьютерной программе MCNP разработана модель динамического источника рентгеновского излучения, позволяющая рассчитать дозовое распределение, реализуемое в теле пациента методом Монте-Карло при облучении на компьютерном томографе.

Благодарности

Авторы выражают благодарность БРФФИ за предоставление гранта №Ф16М-037, позволившего провести данное исследование.

Литература

1. Kawrakow I., Rogers D.W.O. The EGS Code System: Monte Carlo Simulation of Electron and Photon Transport. PIRS Report 701. – Ottawa: National Research Council of Canada, 2003. – 321 p.
2. MCNP5 Team. MCNP5–1.40 RSICC Release Notes, LA–UR–05–8617. – Oak Ridge: ORNL, 2005. – 10 p.
3. Ghita M. Computer simulations to estimate organ doses from clinically validated cardiac, neuro, and pediatric protocols for multiple detector computed tomography scanners. – Gainesville: University of Florida, 2009. – 176 p.
4. Adult reference computational phantoms. ICRP Publication 110 // Ann. ICRP. – 2009. – Vol. 39, №. 2. – P. 1–164.

Simulation of procedure of patient exposure on Computed Tomography machine

K. Viarenich, V. Minenko, K. Makarevich

Institute for nuclear problems, BSU, 220030 Minsk, Belarus

E-mail: Kiryl_verenich@tut.by

The paper is dedicated to computer simulation of exposure of patients during Computed Tomography examinations. The simulation, which implements the calculation of X-ray radiation transport using Monte-Carlo method, is performed using modified MCNP computer code. The body of a patient is represented with a voxel phantom, recommended by International Commission on Radiological Protection. The simulation yields calculated conversion coefficients from Computed Tomography Dosimetric Index to radiation doses in critical organs and tissues in the patient body.

Keywords: computed tomography, X-ray radiation, Monte-Carlo method, numeric simulations, human voxel-phantom.

Редокс-регуляция апоптоза опухолевых клеток: модель и эксперимент

А. В. Вчерашняя, И. В. Мартинович, Г. Г. Мартинович

Белорусский государственный университет, 220030 Минск, Беларусь

E-mail: tuata_de_danann@mail.ru

В работе исследованы механизмы редокс-регуляции апоптоза опухолевых клеток, предложена биофизическая модель редокс-зависимого механизма активации апоптоза, на основании которой установлена зависимость величины изменения редокс-состояния белкового сенсора от величин концентрации окислителя и редокс-буферной емкости клеток, которая подтверждается экспериментальными данными.

Ключевые слова: апоптоз, химиорезистентность, опухолевые клетки, редокс-состояние, редокс-сигнализация.

Введение

Формирование устойчивости опухолевых клеток к действию химиотерапевтических агентов является одной из причин недостаточной эффективности современной противоопухолевой терапии. Установлено, что одним из ключевых клеточных механизмов, ответственных за формирование химиорезистентности опухолевых клеток, является ослабление апоптоза.

Нами показано, что аскорбат и 3,5-диметил-4-гидроксibenзилтиоэтанат калия (БЭК-11-К) вызывают усиление химиорезистентности опухолевых клеток, в то время как 3-(3'-трет-бутил-4'-гидроксифенил)-пропилтиосульфат натрия (ТС-13) способствует снижению устойчивости клеток карциномы гортани к противоопухолевым соединениям [1,2]. В данной работе предложена модель редокс-зависимого механизма активации апоптоза, в рамках которой объясняются ранее полученные данные о регуляции химиорезистентности антиоксидантами.

1. Материалы и методы исследования

В работе использовали клетки карциномы гортани человека линии НЕР-2. В качестве редокс-активных соединений исследованы аскорбат, 3,5-диметил-4-гидроксibenзилтиоэтанат калия (БЭК-11-К) и 3-(3'-трет-бутил-4'-гидроксифенил)-пропилтиосульфат натрия (ТС-13).

Оценку внутриклеточной продукции активных форм кислорода проводили на основе анализа скорости окисления флуоресцентного зонда 5-(6)-хлорметил-2',7'-дихлордигидрофлуоресцеина (СМ-Н₂DCF) пероксидом водорода. Измерения проводили при температуре 37 °С в сбалансированном буферном солевом растворе (СБСР) следующего состава: NaCl – 131 мМ, KCl – 5 мМ, CaCl₂ – 1,3 мМ, MgSO₄ – 1,3 мМ, KН₂РO₄ – 0,4 мМ, Нерес – 20 мМ, глюкоза – 6 мМ, рН 7,4. Интенсивность флуоресценции СМ-DCF, образующегося при окислении СМ-Н₂DCF, измеряли с использованием спектрофлуориметра СМ 2203 («СОЛАР», Республика Беларусь). Длина волны возбуждения - 488 нм, длина волны испускания – 530 нм.

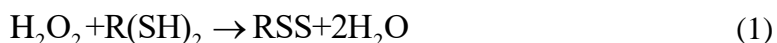
2. Результаты и их обсуждение

Концепция «редокс-сигнализации» объединяет внутриклеточные процессы трансдукции сигнала, в которых общим элементом выступает серия электрон-транспортных реакций с участием редокс-активных соединений (включая активные формы кислорода (АФК) и антиоксиданты) [3]. Молекулярный механизм регуляции

функционирования белков в таких реакциях заключается в неферментативном окислении депротонированных тиоловых групп цистеиновых остатков в молекулах белков-мишеней, приводящем к изменению их каталитических или сигнальных функций. Данный механизм неспецифичен для ряда редокс-активных соединений. Важным фактором, определяющим биологический эффект действия АФК в клетках, является внутриклеточная локализация структур, их продуцирующих [4]. В рамках данной модели ключевым аспектом активации специфических редокс-сигнальных механизмов является колокализация оксидоредуктаз, вовлеченных в образование АФК, и мишеней действия АФК, участвующих в реализации биологического ответа.

Первичным свободным радикалом в митохондриях является супероксидный анион-радикал ($O_2^{\cdot-}$), образование которого обычно происходит в цепях переноса электронов в результате переноса электронов из промежуточных элементов цепи на кислород. Дисмутация супероксида присутствующей в митохондриальном матриксе Mn-супероксиддисмутазой (EC 1.15.1.1) ведет к образованию H_2O_2 . Образующийся в митохондриях H_2O_2 , в свою очередь, вызывает окисление сульфгидрильных групп переносчика адениновых нуклеотидов ANT (adenine nucleotide translocator). Образование дисульфидов в ANT индуцирует его связывание с порином VDAC (voltage-dependent anion channel) и циклофилином D, что приводит к формированию пор высокой проницаемости и запуску апоптоза.

В рамках данной модели белковые тиолы рассматриваются как нанопереклюватели в процессах трансдукции сигналов, что описывается следующей реакцией:



где $R(SH)_2$ – восстановленная форма белковых тиолов, RSS – белковый дисульфид.

Для запуска механизма апоптоза необходимо окисление определенного числа SH-групп (мишеней), что является порогом активации для данного механизма. Поскольку пероксид водорода может также участвовать в реакциях с другими восстановителями, содержание и тип которых определяются редокс-свойствами внутриклеточного окружения, величина концентрации окисленных SH-групп сенсора, образующихся при действии пороговой концентрации индуктора, зависит от внутриклеточной концентрации восстановителей.

Молекулы пероксида водорода могут взаимодействовать как с SH-группами сенсора, приводя к образованию активной (окисленной) формы сенсора (RSS), так и с молекулами восстановителей, при этом концентрация восстановленных SH-групп сенсора ($R(SH)_2$) не изменяется. С ростом концентрации восстановителей количество окисленных SH-групп сенсора будет уменьшаться, и, наоборот, при уменьшении концентрации восстановителей количество окисленных пероксидом водорода SH-групп сенсора будет увеличиваться. Таким образом, трансдукция сигнала с участием пероксида водорода при активации апоптоза будет зависеть от редокс-условий внутриклеточного окружения сенсора.

В первом приближении можно считать, что количество окисленных SH-групп (RSS) пропорционально количеству электронов ($Q_{ок}$), переносимых с молекул $R(SH)_2$ на молекулы окислителя. С другой стороны, количество молекул $R(SH)_2$ пропорционально количеству электронов ($Q_{вос}$), переносимых с молекул восстановителя на молекулы окислителя. Математически это может быть записано следующим образом:

$$[RSS] = kQ_{ок} = kz_{ок}c_{ок} \quad (2)$$

$$[\text{R}(\text{SH})_2] = kQ_{\text{вос}} = k \sum_{i=1}^n z_i c_i \quad (3)$$

где $[\text{RSS}]$ – концентрация окисленных SH-групп сенсора, $[\text{R}(\text{SH})_2]$ – концентрация восстановленных SH-групп сенсора, $z_{\text{ок}}$ – число электронов, которые присоединяет молекула окислителя, переходя в восстановленную форму, $c_{\text{ок}}$ – концентрация окислителя, z_i – число электронов, которые переносятся с молекулы восстановителя при окислении, c_i – концентрация i -ого восстановителя, n – число различных типов редокс-пар, участвующих в формировании редокс-состояния.

Таким образом, редокс-состояние сенсора может быть определено на основе выражения:

$$\frac{[\text{RSS}]}{[\text{R}(\text{SH})_2]} = \frac{z_{\text{ок}} c_{\text{ок}}}{\sum_{i=1}^n z_i c_i} \quad (4)$$

Полагаем, что общая концентрация сенсора (c_0) в процессе измерения не изменяется, т.е.

$$[\text{RSS}] + [\text{R}(\text{SH})_2] = c_0 = \text{const} \quad (5)$$

Тогда выражение (4) можно записать как

$$\frac{[\text{RSS}]}{c_0 - [\text{RSS}]} = \frac{z_{\text{ок}} c_{\text{ок}}}{\sum_{i=1}^n z_i c_i} \quad (6)$$

Из выражения (6) следует, что при выполнении работы по окислению сенсора концентрация окисленных групп изменится на величину

$$[\text{RSS}] = c_0 \frac{z_{\text{ок}} c_{\text{ок}}}{z_{\text{ок}} c_{\text{ок}} + \sum_{i=1}^n z_i c_i} \quad \text{или} \quad [\text{RSS}] = c_0 \frac{1}{1 + \frac{\sum_{i=1}^n z_i c_i}{z_{\text{ок}} c_{\text{ок}}}} \quad (7)$$

В рамках термодинамического описания процесса имеем:

$$\Delta E^{\text{эфф}} = \frac{\Delta E_{\text{max}}^{\text{эфф}}}{1 + \frac{\sum_{i=1}^n z_i c_i}{z_{\text{ок}} c_{\text{ок}}}} \quad (8)$$

Из выражения (7) с учетом выражения (8) следует, что редокс-сенсоры являются сенсорами изменений величины эффективного редокс-потенциала:

$$[\text{RSS}] \sim \Delta E^{\text{эфф}} \quad (9)$$

Изменение концентрации пероксида водорода вызывает изменение величины эффективного редокс-потенциала, что, в свою очередь, приводит к изменению редокс-потенциала сенсора и запуску клеточного ответа. При действии окислителя (пероксида водорода) величина индуцированного им изменения эффективного редокс-потенциала зависит от редокс-буферной емкости.

В свою очередь, зависимость величины редокс-буферной емкости от концентрации редокс-активных соединений имеет вид [5]:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^k c_i z_i}{z_{\text{ок}} \cdot \Delta E_{\text{max}}^{\text{эфф}}} \quad (10)$$

Тогда из выражения (8) с учетом выражения (10) следует, что при низких концентрациях окислителя $c_{\text{ок}}$ ($c_{\text{ок}} \ll \sum_{i=1}^k c_i z_i$) зависимость величины изменения эффективного редокс-потенциала от концентрации окислителя и редокс-буферной емкости выражается как:

$$\Delta E^{\text{эфф}} \approx \frac{c_{\text{ок}}}{r} \quad (11)$$

Активация редокс-сенсора (а, следовательно, и активация апоптоза) осуществляется при достижении определенной величины внутриклеточного эффективного редокс-потенциала и зависит от редокс-буферной емкости. Снижение редокс-буферной емкости понижает порог активации апоптоза при действии эндогенных и экзогенных факторов, увеличение редокс-буферной емкости – повышает. Таким образом, в результате изменения редокс-состояния отклик клеток при действии редокс-активных соединений также изменяется.

В модельных условиях в клетках функции сенсора изменений внутриклеточного редокс-состояния выполняют также флуоресцентные зонды CM-H₂DCF, H₂DCF. В различных редокс-условиях кинетика окисления зонда пероксидом водорода согласно выражению (11) будет различаться. Нами показано, что кинетика интенсивности флуоресценции CM-DCF и DCF, образующихся после добавления пероксида водорода, существенно различается в клетках, культивируемых с антиоксидантами и в контроле (Рис. 1). В клетках линии Нер-2, культивируемых с аскорбатом и БЭК-11-К, рост концентрации восстановителей в сравнении с немодифицированными клетками приводит к снижению количества окисляемого пероксидом водорода зонда, что отражается в уменьшении интенсивности флуоресценции. В то время как уменьшение концентрации восстановителей, наблюдаемое в клетках, культивируемых с антиоксидантом ТС-13, приводит к увеличению скорости окисления зонда H₂DCF.

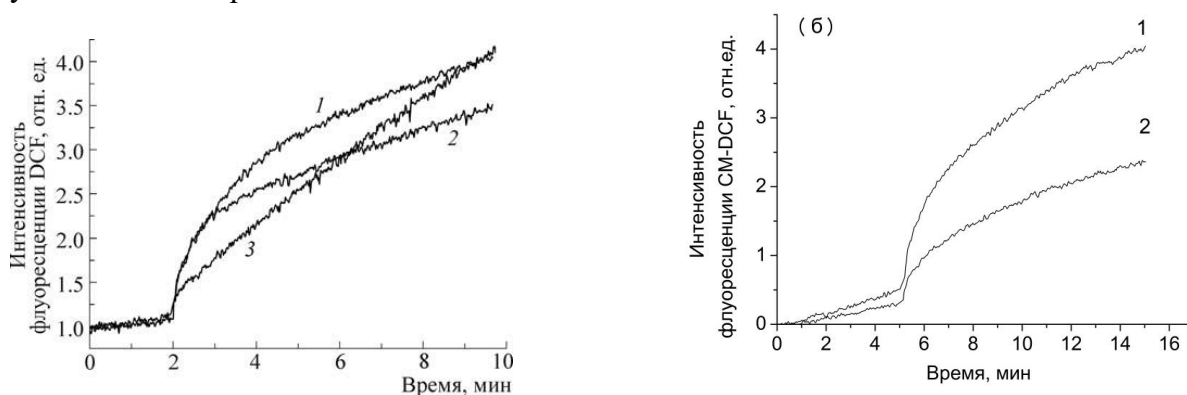


Рисунок 1 (а,б) – изменение интенсивности флуоресценции DCF и CM-DCF в ответ на действие H₂O₂ (100 мкМ); (а): 1 – контроль, 2 – клетки культивировали в присутствии БЭК-11-К (60 мкМ), 3 – клетки культивировали в присутствии ТС-13 (60 мкМ); (б): 1 – контроль; 2 – клетки культивировали в присутствии аскорбата (60 мкМ).

Аналогичный эффект наблюдается и при трансдукции сигнала в клетках с участием АФК. Увеличение содержания восстановителей в клетке вызывает снижение уровня АФК, взаимодействующих с белком-мишенью, в результате изменяется функциональный отклик клеток. Согласно предложенной модели повышение редокс-буферной емкости клеток должно приводить к ослаблению апоптоза. В свою очередь, снижение редокс-буферной емкости, наоборот, будет способствовать усилению апоптоза.

Заключения

В работе исследованы механизмы редокс-регуляции апоптоза опухолевых клеток, предложена биофизическая модель редокс-зависимого механизма активации апоптоза. Показано, что направленная коррекция редокс-свойств опухолевых клеток позволяет осуществлять регуляцию химиорезистентности опухолевых клеток, что открывает новые возможности в разработке противоопухолевых технологий.

Литература

1. Регуляция пролиферативной активности и химиорезистентности опухолевых клеток аскорбатом натрия / Г. Г. Мартинович [и др.] // Доклады Национальной академии наук Беларуси. – 2018. – Т. 62, №1. – С. 93-100.
2. Mechanisms of Redox Regulation of Chemoresistance in Tumor Cells by Phenolic Antioxidants / G. G. Martinovich [et al.] // Biophysics. – 2017. – Vol. 62, № 6. – P. 942-949.
3. Редокс-регуляция клеточной активности: концепции и механизмы / С.Н. Черенкевич [и др.] // Известия НАН Беларуси. Сер. биол. наук. – 2013. – № 1. – С. 92–108.
4. Terada L.S. / Specificity in reactive oxidant signaling: think globally, act locally // J Cell Biol. – 2006. – Vol. 174. – P. 615-623.
5. Redox Buffer Capacity of the Cell: Theoretical and Experimental Approach / G.G. Martinovich [et al.] // Cell Biochem. Biophys. – 2010. – Vol. 58, № 2. – P. 75-83.

Redox regulation of cancer cells apoptosis: model and experiment

A. V. Vcherashniaya, I. V. Martinovich, G. G. Martinovich

Belarusian State University, 220030 Minsk, Belarus

E-mail: tuata_de_danann@mail.ru

Mechanisms of redox regulation of cancer cells apoptosis are investigated. The biophysical model of the redox-dependent mechanism of apoptosis activation is proposed and experimentally approved. Based on the proposed biophysical model of the redox-dependent mechanism of apoptosis activation, the value of protein sensor redox state was determined as a function of the oxidant concentrations and the cellular redox buffer capacity.

Keywords: apoptosis, chemoresistance, cancer cells, redox state, redox signaling.

The changes in neutrophil functional properties during short-term and long-term exposure to low strength electric field *in vitro*

E. A. Kavalenka, A. M. Yushkevich, A. I. Kavalenka

Belarusian State University, 220030 Minsk, Belarus

E-mail: ai0628k@gmail.com

It is supposed that low strength electric fields are important for the involvement of neutrophils in regeneration processes of injured tissues. In the present work the changes of neutrophil functional properties under electric field action *in vitro* were studied using chemiluminescence, light microscopy and absorption spectroscopy methods. It was found that low strength electric fields during short-term exposure induce the amplification of reactive oxygen species generation and “respiratory burst” in neutrophils. During electric field stimulation the implication of NADPH-oxidase, myeloperoxidase, kinases and calmodulin in activation processes in neutrophils is altered. In contrast, suppression of functional activity and increase of cell destruction and aggregation can be observed in neutrophils after long-term exposure to the electric field. The level of proteins and nucleic acids in extracellular medium is not increased after long-term electric field action.

Key words: electric fields, neutrophils, reactive oxygen species, myeloperoxidase, chemiluminescence

Introduction

Exogenous electric fields are increasingly used in medical and cellular technologies due to the fact that they can stimulate the functioning of different live cells [1-4]. Endogenous electric fields can appear in injured tissue in organism and promote migration, positioning and activation of cells necessary for reparative regeneration [5-8]. The values of the strength of such endogenous electric fields do not exceed 2 V/cm, which are three orders of magnitude lower than the intensity of pulsed fields used *in vitro* for perforation of cell membranes. Neutrophils play an important role in inflammatory processes and the first of leukocytes accumulate in the injury sites [9]. In studies *in vitro*, amplification of directional migration of neutrophils was observed under electric fields (“galvanotaxis”) corresponding to endogenous field characteristics [8,10,11]. However, effects of electric fields on a number of other important neutrophil functional properties have not yet been studied. Thereby, the aim of the work is to investigate the influence of low strength electric field on “respiratory burst”, secretion of myeloperoxidase (MPO) into extracellular medium, aggregation and destruction of neutrophils at various exposure times. Mechanisms of cell activation under electric field have been analyzed in the present work using a number of inhibitors.

1. Methods and materials

Neutrophils were isolated from healthy donor blood by method [12] and suspended in Earle’s salt solution at pH 7.3. The cells were placed in glass cuvettes. Stainless steel electrodes (high resistant to corrosion) located at a distance of 1 cm apart were submerged in cell samples. The electrodes were connected to generator of electrical signals GTS-1 (“New analytical systems”, Belarus) via shielded twisted pair. The constant voltage with values of 0.1, 0.25, 0.5 or 1.0 V were applied to electrodes for experimental samples, and value of 0 V was set for control samples. The processes of reactive oxygen species (ROS) formation in neutrophils and MPO activity were studied by method of luminol-amplified chemiluminescence [12,13]. Luminol emits visible light after oxidation by ROS such as $\cdot\text{O}_2^-$, H_2O_2 , $\cdot\text{OH}$, OCl^- , ONOO^- , particularly, in the presence of peroxidase [12,13]. The kinetic dependences of chemiluminescence intensity $I(t)$ were registered using biochemiluminometer BCL-1 and system “Unichrom” of data acquisition and processing (BSU, New Analytical Systems, Belarus). The cell samples with electrodes were located inside completely darkened metal cuvette compartment during the measurements. The obtained curves $I(t)$ were analyzed

to determine values of ΣI which characterize the total ROS generation. The values of ΣI were calculated as areas under curves $I(t)$ applying “Unichrom” program. Then, the values of ΣI versus mean value in control samples $\langle \Sigma I_c \rangle$ were determined in % ($\Sigma I / \langle \Sigma I_c \rangle$), $\langle \Sigma I_c \rangle$ was set equal to 100 %. The inhibitors of enzymes (“Sigma-Aldrich”) were added 30 min prior to the beginning of stimulation. The levels of ROS generation inhibition ($I_{inh.}$ is relation of ΣI values in the absence and presence of inhibitors, in %) were determined under electric field action and without field, and then the difference between them ($\Delta I_{inh.}$) was calculated. The destruction and aggregation of neutrophils were examined using light microscope “Olympus BX5IW1” with digital camera “Olympus” DP20 U-TV0.63XC. The amounts of protein and nucleic acid in extracellular media were evaluated on the base of analysis of UV absorption spectra measured by spectrometer “Solar” (Belarus). Statistical analysis of obtained data was performed in Excel. The figures show the mean values and standard deviations. The significance levels of differences in comparison with control (p) were determined by paired t-test and considered reliable for $p \leq 0.05$ (marked *).

2. Results and discussion

In organism, neutrophils in the absence of stimulation are inactive and circulate with bloodstream [9,14]. The stimulating factors induce adhesion of neutrophils on vessel walls, extravasation and directional migration of cells to inflammation focus, “respiratory burst”, phagocytosis of pathogenic agents and enzyme secretion [9,12-14]. “Respiratory burst” in the cells is coupled with the generation of ROS which are necessary to increase a vascular permeability and facilitate the cell migration as well as to chemically destroy particles to be disposed of organism [9,12-14]. In our work, the ROS generation during “respiratory burst” has been studied in neutrophils activated during adhesion to glass surface, action of chemotactic inducer fMLP and phagocytosis inducer latex. The changes of ROS generation in activated neutrophils under exposure to electric field during 0.3 h at voltage values of 0.1, 0.25, 0.5 and 1.0 V are shown in Fig. 1. It has been established that low strength electric fields induce amplification of ROS generation in neutrophils at short-term exposure, and the most significant effects are detected at voltage values of 0.25 and 0.5 V (Fig. 1).

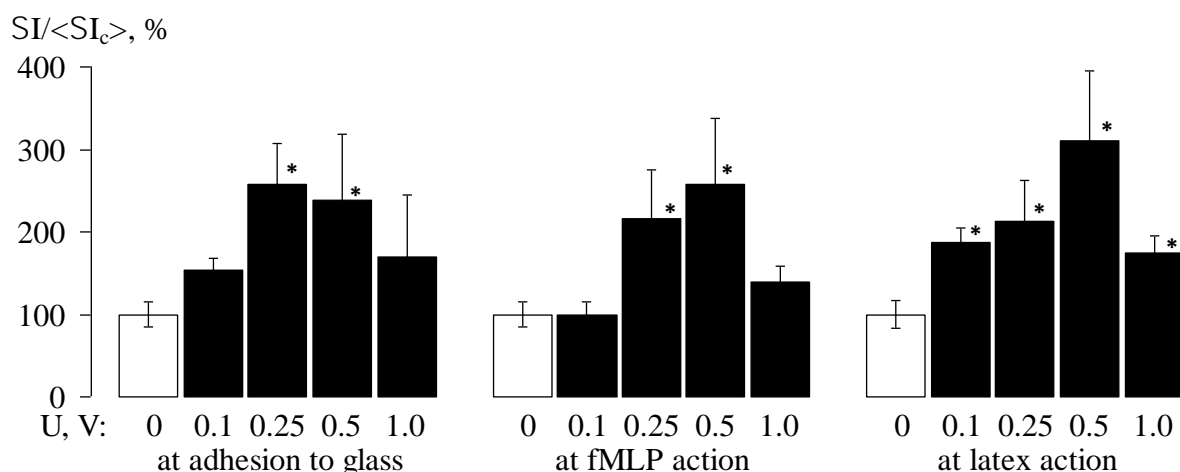


Fig. 1. The amplification of the ROS generation in activated neutrophils under short-term exposure to electric field for 0.3 h at voltage (U) of 0.1, 0.25, 0.5 and 1.0 V

“Respiratory burst” and ROS formation can be caused by functioning of NADPH-oxidase and MPO enzymes which are activated in cells via Ca^{2+} -dependent processes and phosphorylation by PKC and PI-3-K kinases [12-15]. Therefore, the inhibition levels ($I_{inh.}$, %) of NADPH-oxidase, MPO, PKC, PI-3-K and calmodulin by DPI (1.5 μM), NaN_3 (1.25 mM),

Go6983(0.75 μ M), LY249002 (50 μ M) and W-7 (25 μ M) have been estimated. As shown in Fig. 2, involvement of listed enzymes in neutrophil ROS production processes is altered under short-term exposure to electric field by different ways at adhesion of cells and action of latex.

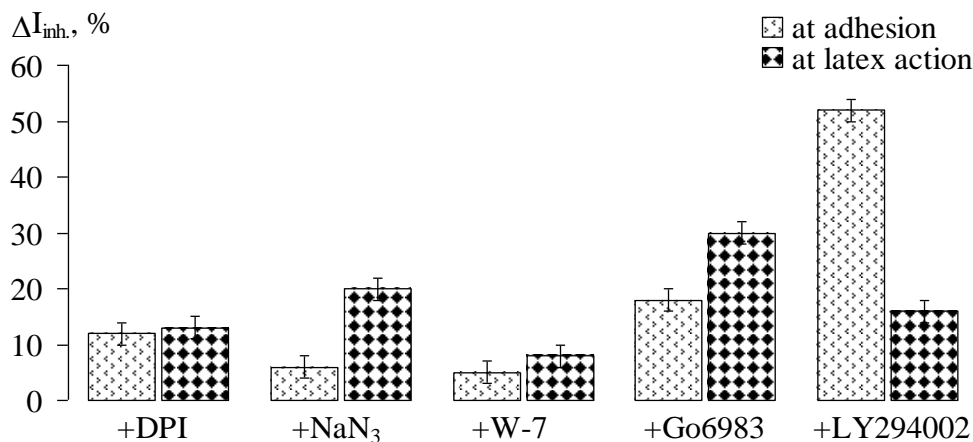


Fig. 2. The alteration of inhibitory effects ($\Delta I_{inh.}$) on neutrophil ROS generation under short-term exposure to electric field during 0.3 h at voltage of 0.5 V

Further, the influence of electric field on neutrophil activity has been investigated at long-term exposure during several hours (Fig. 3, Fig 4). As seen in figures, augmentation of exposure duration leads to the decrease in efficiency of electric field action (Fig. 3, Fig 4). The strong suppression of neutrophil ability to ROS generation can be observed at longer duration and strength of the fields (as seen in Fig. 4).

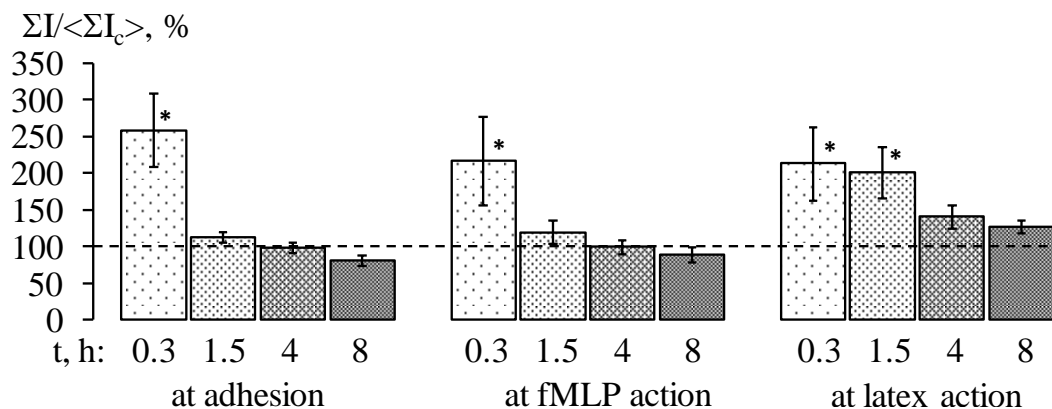


Fig. 3. The changes of ROS yield under various exposure times (t) to electric field at 0.25 V

The morphological characteristics and count of cells after electrical stimulation have been researched by light microscopy. The significant differences between experimental samples exposed to short-term field action and control samples have not been observed. In contrast, the increase of aggregation and destruction of a number of cells has been revealed after long-term exposure to electric field (Fig. 5). It can be assumed that injures of cell membranes with release of proteins and DNA happens at long duration of exposition to electric field. We have studied the total levels of proteins and nucleic acids in extracellular media by UV absorption spectra at 220-320 nm after prolonged electric field action, but the rise of these levels are not found. So, there is no evidence about membrane injures. Then, the extracellular levels of MPO released from granules of cells have been determined (Fig. 6). As

seen in Fig. 6, the levels of MPO secretion by neutrophils exposed to the action of electric field at voltage of 1 V in the first hours are higher than in control, but then are decreased.

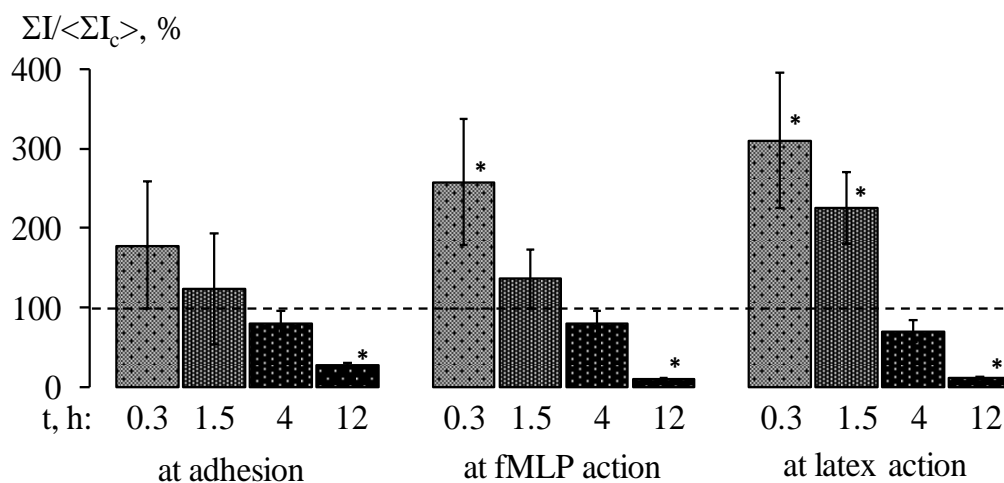


Fig. 4. The changes of ROS yield under various exposure terms (t) to electric field at 0.5 V

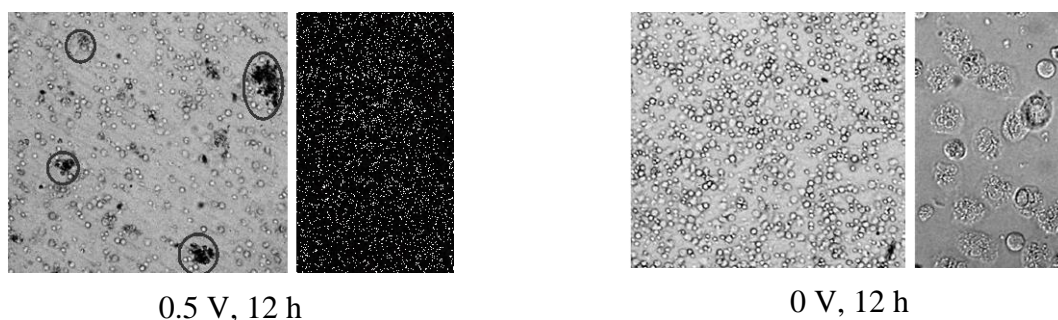


Fig. 5. Aggregation and destruction of neutrophils under long-term exposure to electric field. Aggregates are marked by circles. Two photos made using air and water immersion objectives

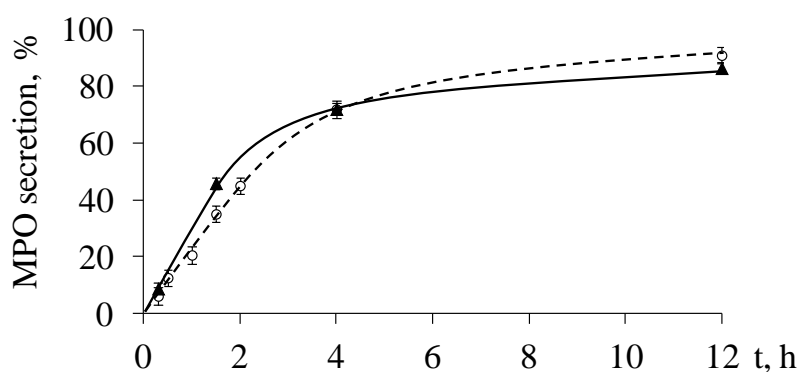


Fig. 6. The levels of MPO secretion by neutrophils in samples exposed to the action of electric field at voltage of 1 V (▲, solid line) and in control samples (○, dashed line)

It is necessary to note that when constant voltage was applied to electrodes placed in suspension of cells in Earl's salt solution, the electric current appeared. The values of electric current in the samples were approximately 0.6-1.0 mA at voltage of 1 V, and it was not significantly changed temperature of medium. The electric currents of 2-3 mA are used in "galvanization" therapy for stimulation of body liquid movement and regulation activity of some types of cells. In our experiments, the moving of ions and charged molecules as well as polarization of neutrophils and their molecules can cause the effects of electric fields.

Conclusion

Thus, in conditions *in vitro* the low strength electric field during short-term exposure cause the amplification of ROS generation and “respiratory burst” in neutrophils suspended in Earle’s salt solution. The implication of NADPH-oxidase, MPO, kinases and calmodulin in cell activation processes is altered under electric field stimulation. However, suppression of functional activity and induction of cell aggregation and destruction can be observed under long-term exposure of neutrophils to the electric field. The level of proteins and nucleic acids in extracellular medium is not increased after long-term electric field action.

References

1. Hunckler J., de Mel A. / A current affair: electrotherapy in wound healing // J. Multidiscip. Healthc. – 2017. – Vol. 10. – P. 179–194.
2. Sun Y.S. / Electrical stimulation for wound-healing: simulation on the effect of electrode configurations // Biomed. Res. Int. – 2017. – ArtID 5289041. – P. 1–9.
3. Levin M. / The wisdom of the body: future techniques and approaches to morphogenetic fields in regenerative medicine, developmental biology and cancer // Regen. Med. – 2011. – Vol. 6, № 6. – P. 667–673.
4. Keese C.R., Wegener J., Walker S.R., Giaever I. / Electrical wound-healing assay for cells *in vitro* // Proc. Natl Acad. Sci. USA – 2004. – Vol. 101. – P. 1554–1559.
5. Iwasa S.N., Babona-Pilipos R., Morshead C.M. / Environmental factors that influence stem cell migration: an "Electric field" // Stem Cells Int – 2017. – ArtID 4276927. – P. 1–9.
6. Funk R.H.W. Endogenous electric fields as guiding cue for cell migration // Front. Physiol. – 2015. – Vol. 6. – ArtID 143. – P. 1–8.
7. Nuccitelli R., Nuccitelli P., Ramlatchan S., Sanger R., Smith P.J.S. / Imaging the electric field associated with mouse and human skin wounds // Wound Repair Regen. – 2008. – Vol. 16, № 3. – P. 432–441.
8. Zhao M., Song B., Pu J., Wada T., Reid B., Tai G., Wang F., Guo A., Walczysko P., Gu Y., Sasaki T., Suzuki A., Forrester J., Bourne H.R., Devreotes P.N., McCaig C.D., Penninger J.M. / Electrical signals control wound healing through phosphatidylinositol-3-OH kinase- γ and PTEN // Nature. – 2006. – Vol. 442. – P. 457–460.
9. Hind L.E., Vincent W.J.B., Huttenlocher A. / Leading from the back: the role of uropod in neutrophil polarization and migration // Dev. Cell. – 2016. – Vol. 38, № 2. – P. 161–169.
10. Franke K., Gruler H. / Galvanotaxis of human granulocytes: electric field jump studies // Eur. Biophys. J. – 1990. – Vol. 18, № 6. – P. 334–346.
11. Kindzelskii A.L., Petty H.R. / Ion channel clustering enhances weak electric field detection by neutrophils: apparent roles of SKF96365-sensitive cation channels and MPO trafficking in cellular responses // Eur. Biophys. J. – 2005. – Vol. 35. – P. 1–26.
12. Kavalenka A.I., Semenkova G.N., Cherenkevich S.N. / Effects of hydrogen peroxide on neutrophil ability to generate reactive oxygen and chlorine species and to secrete myeloperoxidase *in vitro* // Cell Tiss. Biol. – 2007. – Vol. 1, № 6. – P. 551–559.
13. Khan P., Idrees D., Moxley M.A., Corbett J.A., Ahmad F., von Figura G., Sly W.S., Waheed A., Hassan M.I. / Luminol-based chemiluminescent signals: clinical and non-clinical application and future uses // Appl. Biochem. Biotechnol. – 2014. – Vol. 173, № 2. – P. 333–355.
14. Volmering S., Block H., Boras M., Lowell C.A., Zarbock A. / The neutrophil Btk signalosome regulates integrin activation during sterile inflammation // Immunity. – 2016. – Vol. 44, № 1. – P. 73–87.

15. Hidalgo M.A., Carretta D.M., Teuber S.E., Zárate C., Cárcamo L., Concha I.I., Burgos R.A. / fMLP-induced IL-8 release is dependent on NADPH oxidase in human neutrophils // J. Immunol. Res. – 2015. – Vol. 2015. – ArtID 120348. – P. 1–14.

**Изменение функциональных свойств нейтрофилов при
кратковременном и долговременном воздействии электрического
поля низкой напряженности *in vitro***

Е. А. Коваленко, А. М. Юшкевич, Е. И. Коваленко

Белорусский государственный университет, 220030 Минск, Беларусь

E-mail: ai0628k@gmail.com

Предполагается, что электрические поля низкой напряженности важны для стимуляции участия нейтрофилов в регенерации поврежденных тканей. В настоящей работе с использованием методов хемилюминесценции, световой микроскопии и абсорбционной спектроскопии изучено изменение функциональных свойств нейтрофилов при воздействии электрического поля *in vitro*. Обнаружено, что электрические поля низкой напряженности при кратковременном воздействии индуцируют усиление генерации активных форм кислорода и «респираторного взрыва» у нейтрофилов. При электрической стимуляции изменяется вовлечение НАДФН-оксидазы, миелопероксидазы, киназ и кальмодулина в процессах активации в нейтрофилах. Напротив, подавление функциональной активности и усиление деструктуризации и агрегации клеток можно наблюдать при длительном воздействии электрического поля на нейтрофилы. Общий уровень белков и нуклеиновых кислот во внеклеточной среде не увеличивается после длительного воздействия электрического поля.

Ключевые слова: электрические поля, нейтрофилы, хемилюминесценция, активные формы кислорода, миелопероксидаза

Влияние характеристик рентгеновской трубки на величину поглощенной дозы в легких пациентов при рентгенодиагностике органов грудной клетки

К. О. Макаревич, В. Ф. Миненко, С. А. Кутень

*Научно-исследовательское учреждение «Институт ядерных проблем» Белорусского государственного университета, 220030 Минск, Беларусь
E-mail: kristinanevdokh@tut.by*

Работа посвящена моделированию рентгенодиагностических исследований с целью оценки влияния характеристик рентгеновской трубки (напряжения, полной фильтрации, пульсации напряжения) на величину поглощенной дозы облучения пациента. Для моделирования спектра рентгеновского излучения использована модель TASMIP. Оценка доз облучения пациентов выполнена по результатам Монте-Карло моделирования транспорта рентгеновского излучения в воксельных фантомах МКРЗ. Представлены результаты оценки доз облучения легких для разных характеристик рентгеновской трубки.

Ключевые слова: дозиметрия, спектр рентгеновской трубки, Монте-Карло моделирование транспорта излучения, воксельные фантомы.

Введение

Для определения дозовых нагрузок при облучении человека необходимо знать распределение поглощенной энергии в органах и тканях организма. Наиболее тщательно и точно пространственное распределение поглощенной дозы можно получить расчетным путем, моделируя транспорт рентгеновского излучения в теле человека с помощью метода Монте-Карло.

Очевидно, что дозы, получаемые органами и тканями в процессе рентгенодиагностических исследований, зависят от многих параметров, связанных как с самой рентгеновской установкой, так и со способом проведения исследования. В данной работе проводится оценка влияния таких параметров рентгеновской трубки как напряжение, общая фильтрация и пульсация напряжения на величину поглощенной дозы в легких пациента на примере рентгенологических исследований органов грудной клетки.

1. Материалы и методы

Для моделирования транспорта рентгеновского излучения использовалась программа MCNP версии 4B [1]. Данная программа требует введения описания источника излучения, геометрии рассматриваемой задачи и рассчитываемых величин.

1.1 Модель рентгеновского аппарата

Разработана модель рентгеновского аппарата, представляющая собой точечный источник излучения, расположенный в фокусе рентгеновской трубки, и две пары свинцовых шторок, обеспечивающих необходимые размеры поля облучения на приемнике изображения. Модель учитывает характеристики формирующего устройства, расстояние «источник-приемник изображения», размеры поля облучения, расстояние «источник-формирующее устройство».

Энергетический спектр рентгеновского излучения описывался с помощью эмпирической модели TASMIP, которая считается наиболее подходящей моделью для получения спектров типичных рентгенодиагностических исследований с использованием рентгеновской трубки с вольфрамовым анодом, работающей в диапазоне анодных напряжений 30-140 кВ [2]. В модели TASMIP табулированной

функцией $\Phi(E, d, V, \zeta)$ задается нормированный на 1 мАс флюенс фотонов на расстоянии 100 см от фокуса рентгеновской трубки, испускаемый источником в энергетическом интервале $(E, E+dE)$, где $dE=1$ кэВ, при заданном напряжении V , его пульсации ζ и заданной фильтрации фотонов, выраженной эквивалентной толщиной d мм алюминия [2].

Учет пульсации анодного напряжения в модели TASMIP позволяет реалистичнее моделировать формирование пучка рентгеновского излучения. Пульсация напряжения количественно характеризуется коэффициентом пульсации ζ вида

$$\zeta = \frac{V_{\max} - V_{\min}}{V_{\max}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где V_{\max} и V_{\min} – максимальное и минимальное значения анодного напряжения соответственно.

Самый значительный эффект от наличия пульсаций напряжения заключается не в энергетическом перераспределении поглощения излучения в фантоме, а в относительном уменьшении радиационного выхода источника при наличии пульсации. Это видно из Рис. 1, где приведены спектры TASMIP-источника в отсутствие и при наличии пульсации для напряжения 80 кВ в условиях отсутствия фильтрации и для фильтра 2,5 мм алюминия. Наличие пульсации не сильно изменяет положение максимума спектра, но заметно уменьшает его амплитуду, и, как следствие, интенсивность излучения, в первом приближении пропорциональную площади под спектром. Количественно уменьшение площади под спектром зависит от фильтрации.

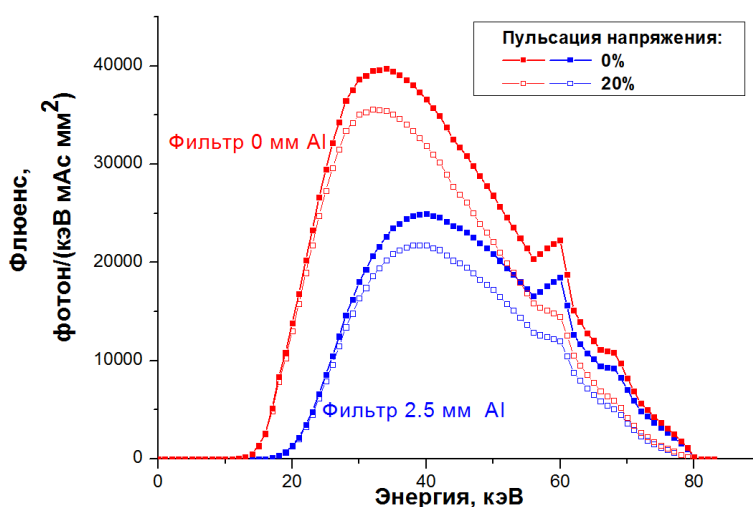


Рис. 1. Влияние пульсации и общей фильтрации на форму спектра в модели TASMIP

1.2 Модель объекта облучения

Международная комиссия по радиологической защите (МКРЗ) для расчетов дозиметрических величин предложила использовать условные воксельные фантомы мужчины и женщины с анатомическими данными стандартного человека [3]. Фантом МКРЗ представляет собой модель тела человека, помещенного в прямоугольный параллелепипед, заполненный воздухом, и разделенный на ячейки (воксели) одинакового размера. Каждая ячейка содержит в себе номер органа, которому она принадлежит, а каждому органу соответствует свой материал (ткань), обозначающий содержимое этой ячейки. Ячейки, не принадлежащие фантому, заполнены воздухом.

Данные фантомы содержат более 140 различных структур, состоящих из 50 типов тканей, для того, чтобы максимально соответствовать стандартному индивиду не только по месторасположению и форме органов, но также по составу вещества, из которого состоят органы и ткани тела.

Следует отметить, что Монте-Карло моделирование транспорта рентгеновского излучения в областях, расположенных на больших расстояниях вне прямого поля облучения, требует продолжительного времени компьютерного счета и сопровождается большими статистическими ошибками результата. Поэтому фантомы были адаптированы таким образом, чтобы в расчетах учитывались только те органы и ткани, которые непосредственно попадали в поле облучения вместе с геометрической областью шириной 15 см вокруг поля. Для оценки обоснованности принятого упрощения проведены сравнительные вычисления эффективной дозы на целом и усеченном мужском фантоме. Относительная разница значений эффективной дозы, рассчитанной для всего мужского фантома и для части фантома, выбираемой согласно указанной выше схеме, не превысила 0,1%.

1.3 Геометрия облучения

В данной работе рассмотрены процедуры рентгенологических исследований легких в задне-передней проекции. Геометрические условия моделирования: расстояние «источник-приемник изображения» 100 см, размеры поля облучения на пленке 30 см × 40 см, положение центра пучка на теле женского фантома находится на расстоянии 36,8 см от макушки, на теле мужского фантома – 40 см от макушки.

1.4 Рассчитываемые величины

С помощью метода Монте-Карло рассчитывалось количество энергии, поглощенной в каждом вокселе, принадлежащем к критическим органам или тканям. Для нахождения поглощенной дозы $\bar{D}_{T,R}$ полученное пространственное распределение поглощенной энергии суммировалось по объему органа или ткани и усреднялось:

$$\bar{D}_{T,R} = \frac{\sum_{i=1}^N W_{i,T}}{N_T \cdot \rho_T \cdot V_1}, \quad (2)$$

где $W_{i,T}$ – поглощенная энергия в i -том вокселе органа/ткани T ; N_T – количество вокселей в органе/ткани T , ρ_T – плотность органа/ткани T , V_1 – объем одного вокселя.

2. Результаты и обсуждение

Проведено Монте-Карло моделирование транспорта рентгеновского излучения в мужском и женском фантомах для следующих характеристик рентгеновской трубки: напряжение 50-140 кВ, общая фильтрация 0-5 мм алюминия, пульсации напряжения 0-20%. В качестве исследуемого органа были взяты легкие, которые полностью находились в поле облучения. Все нижеприведенные результаты нормированы на 1 Гр падающей кермы, полученной на расстоянии 1 м от источника.

Рисунок 2 показывает зависимость нормированной поглощенной дозы для различных значений фильтрации при фиксированном значении напряжения 70 кВ и пульсации 0%. Относительная разница между значениями для мужского и женского фантомов уменьшается от 90% до 73% с ростом толщины алюминиевого фильтра от 0 мм до 5 мм. При этом с ростом фильтрации значения поглощенной дозы в легких для мужского фантома увеличивается для 5 мм фильтра на 85% по сравнению с нулевой фильтрацией, а для женского фантома – на 68%.

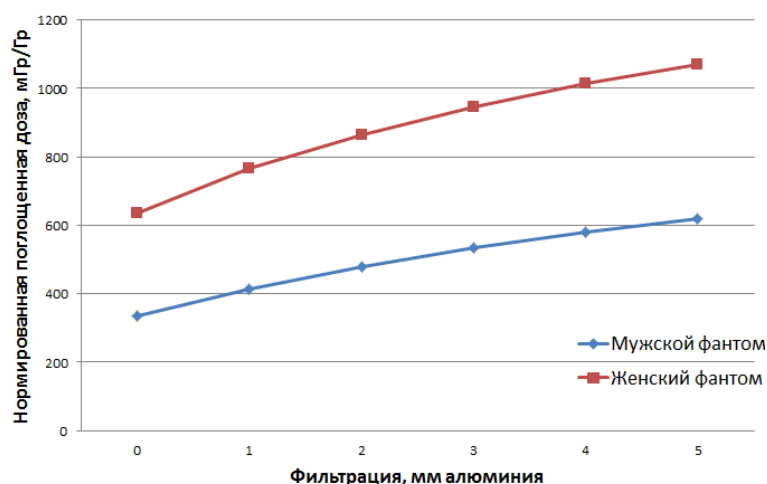


Рис. 2. Зависимость величины нормированной поглощенной дозы от фильтрации

Полученная в результате расчетов нелинейная зависимость поглощенной дозы в легких для мужского и женского фантомов от значений напряжения при фиксированной фильтрации, равной 3 мм алюминия, и нулевой пульсации напряжения показана на Рис. 3.

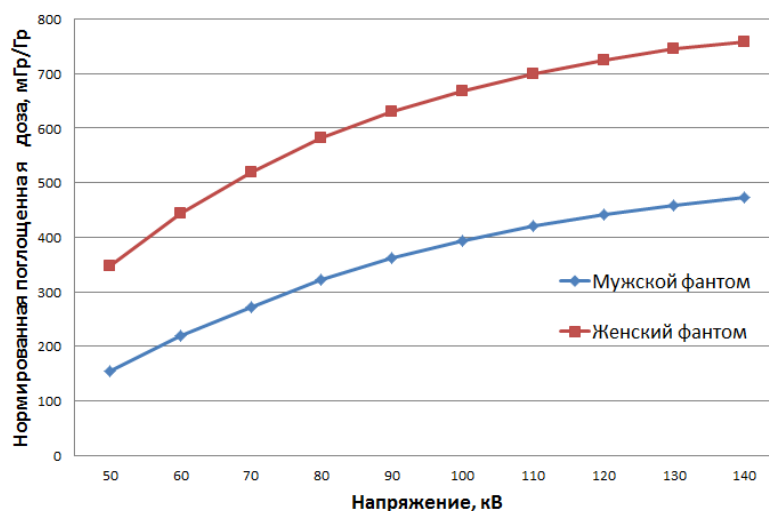


Рис. 3. Зависимость величины нормированной поглощенной дозы в легких от напряжения

Относительная разница между значениями поглощенной дозы в легких женского и мужского фантомов уменьшается от 124% до 61% с ростом анодного напряжения от 50 кВ до 140 кВ. При этом с ростом значения напряжения величина поглощенной дозы в легких для мужского фантома уменьшается в 3 раза по сравнению со значением при 50 кВ, а для женского фантома – в 2 раза.

Полученная зависимость величины поглощенной дозы в легких от пульсации напряжения при фиксированной фильтрации 4 мм алюминия и величине напряжения 80 кВ показана на Рис. 4.

Относительная разница между значениями поглощенной дозы в легких мужского и женского фантомов практически не изменяется с увеличением пульсации

напряжения и составляет ~80%. При этом с ростом пульсации напряжения до 20% величина поглощенной дозы в легких для мужского фантома уменьшается на 8% по сравнению со значением при пульсации 0%, а для женского фантома – на 6%.

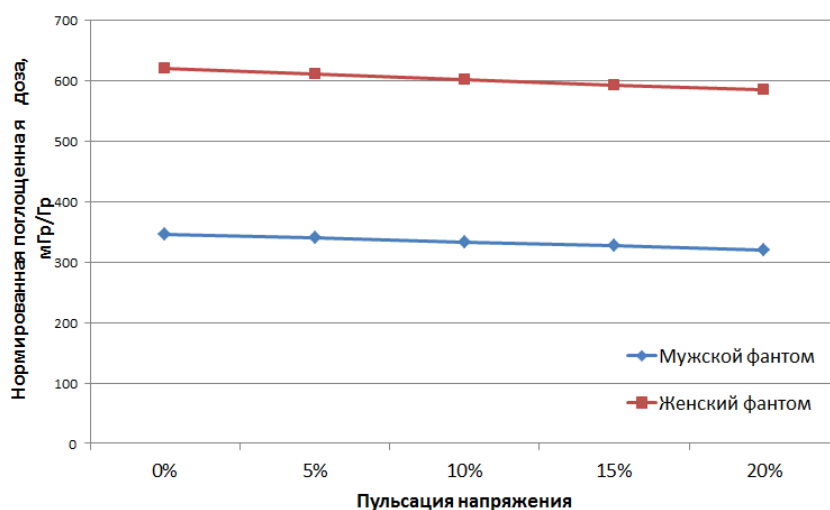


Рис. 4. Зависимость величины нормированной поглощенной дозы в легких от пульсации напряжения

Результаты моделирования облучения легких, рассчитанные для мужского и женского фантомов, показывают, что для рассматриваемого диапазона напряжений рентгеновской трубки (50-140 кВ), диапазона фильтраций (0-5 мм Al) и пульсаций (0-20%) имеется сильная зависимость величины поглощенной дозы в легких от значений фильтрации и величины напряжения, и слабая зависимость от величины пульсации напряжения. Причем из-за антропометрических различий женского и мужского организмов дозы облучения, реализуемые в женском фантоме, всегда выше аналогичных доз в мужском фантоме.

Заключение

В настоящей работе представлено моделирование рентгенологических исследований органов грудной клетки с целью оценки поглощенных доз облучения пациентов. Полученные результаты могут быть использованы для подготовки методических документов в сфере оценки доз облучения для различных характеристик рентгеновской трубки, а также для разработки оптимальных процедур облучения пациентов.

Литература

1. Briesmeister, J. F. MCNP-A General Monte Carlo N-Particle Transport Code. Version 4B. – New Mexico: Los Alamos Nat. Lab., 1997. – 736 p.
2. Boone, J. M. An accurate method for computer-generating tungsten anode x-ray spectra from 30 to 140 keV / J. M. Boone, J. A. Seibert. // Med. Phys. – 1997. – Vol. 24. – P. 1661–1670.
3. Adult reference computational phantoms. ICRP Publication 110 // Ann. ICRP. – 2009. – Vol. 39, №. 2. – P. 1–164.

Influence of X-ray tube characteristics on the absorbed dose value in patients' lungs for thorax radiography

K. Makarevich, V. Minenko, S. Kuten

Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University, 220030 Minsk, Belarus

E-mail: kristinanevdokh@tut.by

The work is devoted to modeling of diagnostic X-ray examinations with the aim of evaluating the effect of X-ray tube characteristics (voltage, total filtration, voltage ripple) on the value of the absorbed dose in patient. The TASMIP model was used for modeling the X-ray tube spectrum. Dose assessment was based on the results of Monte-Carlo simulation of X-ray transport within ICRP voxel phantoms. The results of lungs absorbed doses in dependence on X-ray tube characteristics are presented.

Keywords: dosimetry, X-ray tube spectrum, Monte-Carlo modeling of radiation transport, voxel phantoms.

Метод оценки активности кавитации в гелевых имитатах биологических структур и биологических тканях

А. В. Ковальчук, А.М. Скопцов, В.С. Минчук, Ю.О. Шемрук

*Научно-исследовательская лаборатория «Ультразвуковые технологии и оборудование» Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, 220072 Минск, Беларусь
E-mail: slava.minchuk@bk.ru*

Разработана методика и установка для исследования кавитации в гелевых имитатах биологических структур. Сняты спектры кавитационного шума для различных интенсивностей звукового поля. На основании полученных данных выделено три стадии развития кавитационной области в поле фокусирующего излучателя. Установлено, что спектральные характеристики кавитационного шума существенно меняются при переходе от одной стадии развития кавитационной области к другой, что указывает на возможность идентификации режимов озвучивания биологических структур на основании спектрального анализа кавитационного шума.

Ключевые слова: кавитация, имитаты биологических структур, кавитационный шум, кавитационные области.

Введение

В последние годы область применения мощного высокочастотного ультразвука в медицине и биологии интенсивно расширяется. Как показано многими авторами, в большинстве таких применений кавитация является ключевым фактором [1-7]. Однако надежных методов детектирования кавитации в биологических структурах до сих пор не создано. В данной работе исследовались возможность оценки уровня активности кавитации в гелевых имитатах биологических структур и биологических тканях на основании спектрального анализа кавитационного шума.

1. Методика и установка

Схема использовавшейся установки представлена на рис. 1. Рабочая емкость представляет собой цилиндр из нержавеющей стали диаметром 10 см и высотой 16 см. Пьезокерамический фокусирующий излучатель 1 диаметром 65 мм вмонтирован через отверстие в днище емкости с помощью тefлоновой крышки, навинчиваемой на емкость. Резонансная частота излучателя f_0 – 720 кГц. На уровне фокального пятна излучателя в боковой поверхности емкости выполнено окно, в котором установлен световод фотоумножителя 4.

Торец емкости, противоположный излучателю, снабжен конической крышкой, покрытой изнутри звукопоглощающей гофрированной резиной, чем обеспечивается режим, близкий к режиму бегущей волны. Гидрофон 5 вмонтирован через крышку ёмкости таким образом, что его приемный пьезокерамический элемент диаметром 2 мм и толщиной 0,25 мм находится за фокальным пятном излучателя на расстоянии 25 мм от него. Выходные сигналы фотоумножителя L и гидрофона Н (после предварительного усиления) подавались на запоминающий осциллограф и анализировались с использованием компьютера.

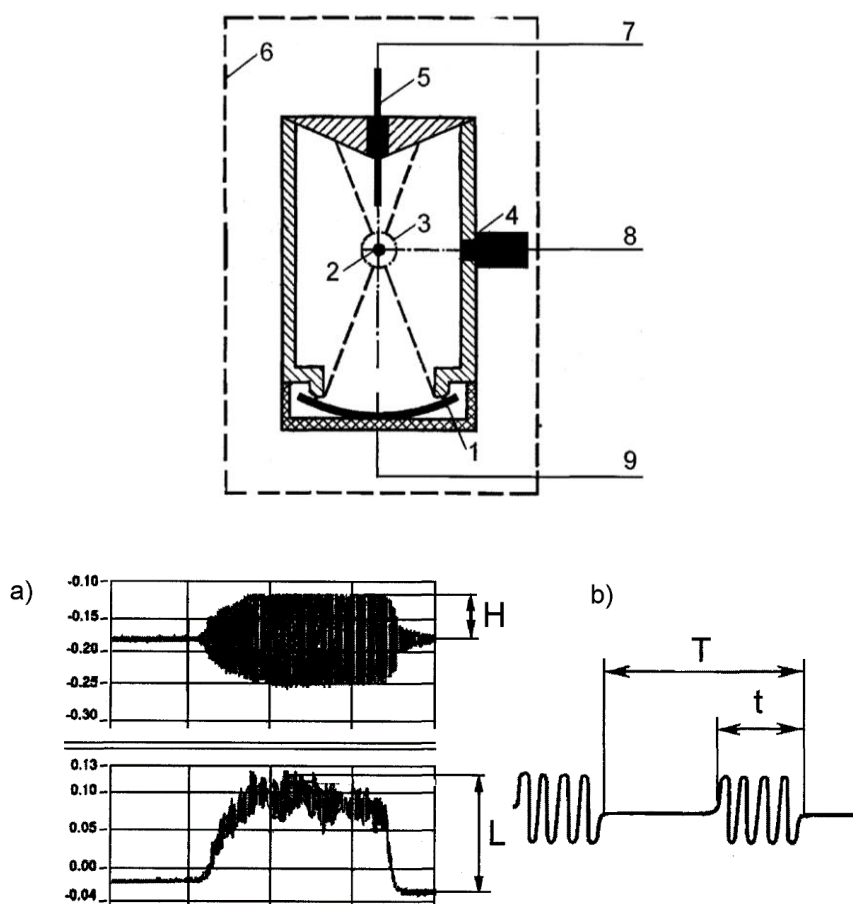


Рис. 1. Схема экспериментальной ячейки: 1-излучатель, 2-фокальное пятно, 3-кавитационная область, 4-фотоумножитель, 5-гидрофон, 6-светонепроницаемый короб, 7, 8 – на осциллограф, 9–от генератора; а-выходные сигналы гидрофона(верхний) и фотоумножителя (нижний)

В экспериментах использовался фокусирующий излучатель. Это обеспечивает возникновение кавитации вдали от излучателя и отсутствие её в слое жидкости, прилегающем к излучателю. В результате, кавитация не оказывает влияния на эффективность передачи звуковой мощности в жидкость.

2. Результаты исследований и обсуждение

На рис.2 приведены результаты одновременной регистрации приложенного к излучателю напряжения U , (верхний график), интенсивности звуколюминесценции L (средний график) и выходного сигнала гидрофона H (нижний график) от времени t при плавном увеличении напряжения U на излучателе. Регистрация величин выполнялась в режиме пиковых значений.

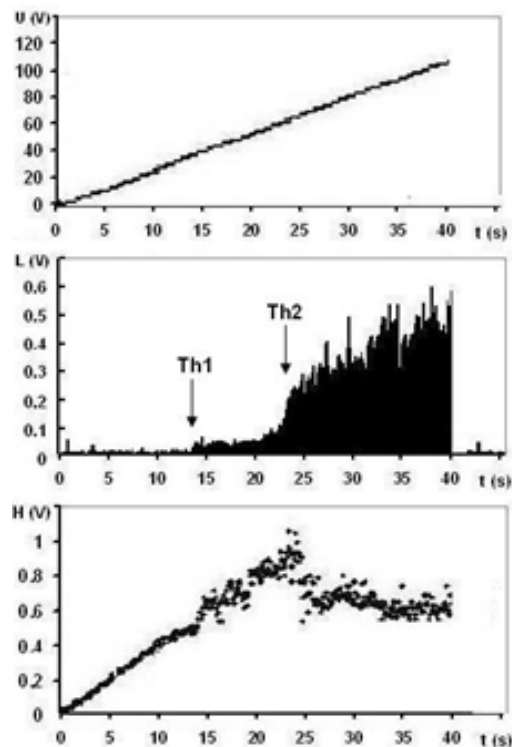


Рис. 2. Динамика развития кавитационной области при плавном увеличении напряжения на излучателе: $T = 30 \text{ ms}$, $\tau = 3 \text{ ms}$.

Свечение с интенсивностью выше уровня фоновых помех в приведенном на рис.1 примере возникает на 14-й секунде после начала эксперимента. Этот момент отмечен на рисунке стрелкой Th1. Незадолго до возникновения ЗЛ отмечено отклонение выходного сигнала гидрофона от линейной зависимости от времени. Одновременно с возникновением ЗЛ меняется характер зависимости $H(t)$, а именно: появляется значительный разброс импульсов, регистрируемых гидрофоном.

При некотором критическом значении напряжения U наклон зависимости $L(t)$ изменяется скачком, т.е. скорость роста интенсивности ЗЛ резко увеличивается. Этот момент отмечен на рисунке как Th2 – второй порог. Быстрый рост интенсивности ЗЛ сопровождается соответствующим быстрым падением выходного сигнала гидрофона (как и увеличением разброса пиковых значений H).

На рис.3 приведены спектры кавитационного шума для различных интенсивностей ультразвука, соответствующих упомянутым выше стадиям развития кавитационной области.

При интенсивности ультразвука ниже порога ЗЛ, т.е. ниже порога нестационарной кавитации, спектр включает, как правило, не более двух первых гармоник. При возникновении ЗЛ спектр значительно расширяется: появляются более высокие гармоники (до $10f_0$). Увеличение интенсивности ультразвука приводит к дальнейшему расширению спектра в сторону высокочастотных составляющих и возникновению широкополосного шума. При переходе к третьей стадии развития кавитационной области в спектре кавитационного шума появляется непрерывная составляющая – широкополосный шум.

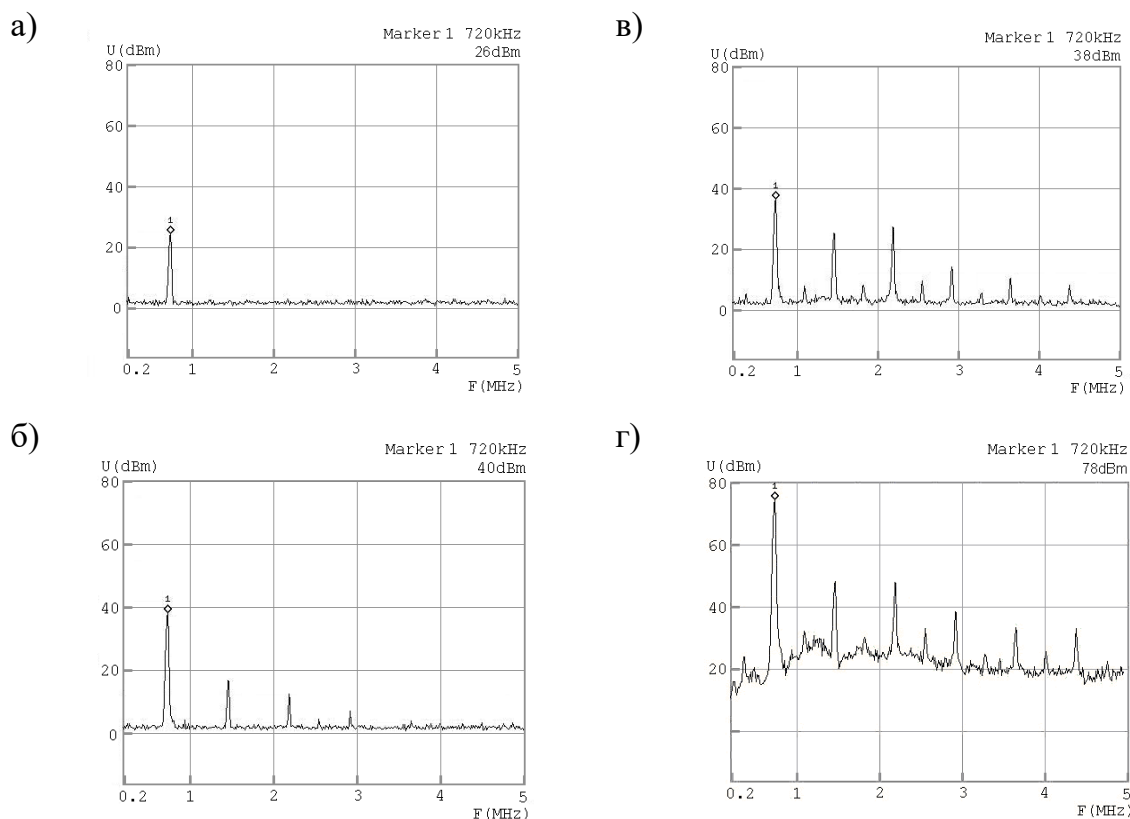


Рис. 3. Спектры кавитационного шума для различных интенсивностей ультразвука:
 $T = 10 \text{ ms}$, $\tau = 5 \text{ ms}$, а) $I = 0.5 I_{\text{пор}}$, б) $I = I_{\text{пор}}$, в) $I = 3 I_{\text{пор}}$, г) $I = 5 I_{\text{пор}}$.

Заключение

Установлено, что спектральные характеристики кавитационного шума в высокочастотном фокусированном ультразвуковом поле в гелевых имитатах биологических структур существенно изменяются при переходе от одной стадии развития кавитационной области к другой, что указывает на возможность идентификации режимов озвучивания и оценки активности кавитации на основании спектрального анализа кавитационного шума.

Благодарности

Работа выполнена в лаборатории «Ультразвуковые технологии и оборудование» БГУИР под руководством кандидата технических наук Н.В. Дежгунова.

Литература

1. Бэйли М.Р., Хохлова В.А., Сапожников О.А., Каргл С.Т., Крам Л.Л. / Физический механизм терапевтического эффекта ультразвука (Обзор) // Акустический журнал. – 2003. – № 4. – С. 437.
2. Николаев А.Л., Гопин А.В., Божевольнов В.Е., Трещалина Е.М., Андропова Н.В., Мелихов И.В. / Применение твердофазных неоднородностей для повышения эффективности ультразвуковой терапии онкологических заболеваний // Акустический журнал. – 2017. – Т. 55, № 4-5. – С. 565-574.
3. Farny C.R., Glynn Holt R., Roy R.A. / Temporal and Spatial Detection of HIFU-Induced Inertial and Hot-Vapor Cavitation with a Diagnostic Ultrasound System // Ultrasound in Medicine & Biology. – 2009. – Vol. 35, № 4. – P. 603-615.

4. Miller D.L., Dou C. / Induction of Apoptosis in Sonoporation and Ultrasonic Gene Transfer // *Ultrasound in Medicine & Biology*. – 2009. – Vol. 35, № 1. – P. 144-154.
5. Rui Li, Hui Zhong. / Effects of Ultrasonic Cavitation on Migration of Tumor Cells // *Ultrasound in Medicine & Biology*. – 2009. – Vol. 35, № 8. – P. S235-S236.
6. Karshafian R., Bevan P.D., Williams R., Samac S., Burns P.N. / Sonoporation by Ultrasound-Activated Microbubble Contrast Agents: Effect of Acoustic Exposure Parameters on Cell Membrane Permeability and Cell Viability // *Ultrasound in Medicine & Biology*. – 2009. – Vol. 35, № 5. – P. 847-860.
7. Atchley A.A., Frizzell L.A., Apfel R.E., Madanshetty S., Roy R.A. / Thresholds for cavitation produced in water by pulsed ultrasound // *Ultrasonics*. – 1988. – №26. – P. 280–285.
8. Shuangwei Wang, Ruo Feng, Xiping Mo. / Study on pulse cavitation peak in an ultrasound reverberating field // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 1996. – №3. – P. 65–68.

A method for estimation of cavitation activity in gel imitators of biological structures and biological tissues

A.V. Kovalchuk, A.M. Scoptsov, V.S. Minchuk, Ju. O. Shemruk

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
220072 Minsk, Belarus
E-mail: slava.minchuk@bk.ru*

A method and an experimental set-up for investigation of cavitation activity in gel imitators of biological structures has been developed. Cavitation noise spectra have been registered for different ultrasound intensities. Three stages of cavitation zone development in the field of focused transducer have been segregated on the basis of the results obtained. The characteristics of the cavitation noise spectrum change essentially as a consequence of the transition from one stage to another and may serve as a means of identifying the various sonication modes. This makes it possible to identify different regimes of sonication of biological structures by using spectrum analysis of cavitation noise.

Keywords: cavitation, imitators of biological structures, cavitation noise spectra.

Спектрально-люминесцентные исследования аминопроизводных ксантона в полярных растворителях: внутримолекулярный перенос заряда и тушение флуоресценции спиртами

В.А. Свербунт

Белорусский государственный университет, 220030 Минск, Беларусь

E-mail:vladislavsverbut@gmail.com

Аннотация. Методами фемтосекундной и стационарной лазерной спектроскопии исследованы процессы внутримолекулярного переноса заряда и образования водородной связи аминопроизводных ксантона со спиртами. Увеличение константы скорости безызлучательной дезактивации k_{nr} в три раза в спиртах и совпадение спектра флуоресценции 2,7-диаминоксантона при температурах 77 К в метаноле и 293 К в ацетонитриле свидетельствует о динамическом образовании водородной связи хромофора с протонсодержащим растворителем. Уменьшение интенсивности длинноволновых полос поглощения аминоксантонов при подкислении растворов, поляризационные данные и высокие значения молярных коэффициентов экстинкции $\epsilon \geq 1000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ указывают на то, что природа этих полос обусловлена полным или частичным переносом заряда с неподеленной пары электронов атомов азота на сопряженную систему аминоксантонов.

Ключевые слова: ксантон, аминоксантоны, водородная связь, перенос заряда, тушение флуоресценции, релаксация молекул растворителя

Введение

Ксантон (см. Рис. 1) и его производные относятся к широкому классу природных и синтетических фенольных соединений. На сегодняшний день выделено из растений более 200 различных производных ксантона (КТО). Эти соединения проявляют противовоспалительную активность, защищают сердечно-сосудистую систему, а также используются как средство для борьбы с ВИЧ-инфекцией [1]. Высокая антиоксидантная активность, превышающая в десятки раз антиоксидантную активность витаминов А, Е, С [2,3], а также возможность использования при лечении болезни Альцгеймера [4] обусловили широкое применение производных КТО в фармацевтике и медицине.

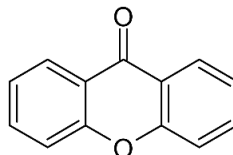


Рисунок 1 - Химическая структура ксантона

В связи с тем, что процессы синтеза и участия ксантоновых производных в сложных биохимических процессах в растениях и их плодах происходят во многом благодаря поглощенной солнечной энергии, большой интерес представляют экспериментальные исследования фотофизических и фотохимических свойств этих соединений в системах *in vivo* и *in vitro*. Наличие в структуре КТО атома кислорода с неподеленной парой электронов в значительной степени определяет его фотофизические свойства. Система электронных уровней ксантона имеет сложную структуру, состоящую из синглетных и триплетных (π, π^*) - и (n, π^*) уровней, взаимное расположение которых зависит от полярности среды. В апротонных растворителях практически вся энергия электронного возбуждения дезактивируется путем интеркомбинационной конверсии в триплетные состояния [5,6]. Высокая скорость интеркомбинационной конверсии $k_{isc} \approx 10^{11} \text{ c}^{-1}$ вызвана запретом перехода $S_2 (\pi, \pi^*) \rightarrow S_1 (n, \pi^*)$ и близкому расположению синглетных и триплетных уровней энергии: $\Delta E (S_2 - T_2) \approx 4500 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E (S_2 - T_1) \approx 4600 \text{ cm}^{-1}$ [6,7]. Небольшой энергетический зазор $\Delta E (T_2 - T_1) = 1130 \text{ cm}^{-1}$ приводит к нарушению правила Эль-Сайеда [8], и вероятности переходов $S_2 (\pi, \pi^*) \rightarrow T_1 (n, \pi^*)$ и $S_2 (\pi, \pi^*) \rightarrow T_2 (\pi, \pi^*)$ становятся практически одинаковыми. При использовании в качестве

растворителя воды происходит инверсия энергетических уровней $S_1(n, \pi^*)$ и $S_2(\pi, \pi^*)$, и константа интеркомбинационной конверсии уменьшается в 1000 раз ($k_{isc} \approx 10^8 \text{ с}^{-1}$), а квантовый выход флуоресценции возрастает в 100 раз [6].

Биохимические свойства производных КТО в значительной степени обусловлены природой и локализацией заместителей в структуре молекулы. Показано, что наличие в структуре ксантона ОН - групп увеличивает антиоксидантную активность в несколько раз по сравнению с витамином С [2,3]. Гидроксильная группа в составе фенольного кольца проявляет как электроно-донорные, так и протонно - донорные свойства [7], что определяет высокий антиоксидантный потенциал ксантона.

Аминопроизводные ксантона представляют большой интерес в связи с широким применением в косметологии [9] и медицине [10]. Их фотофизические свойства в значительной степени зависят от полярности растворителя. Например, квантовый выход флуоресценции 2,7-диаминоксантона в толуоле в 210 раз больше, чем в воде [11]. Компьютерное моделирование фотофизических процессов в молекуле 2-аминоксантона показало возможность переноса электрона и протона аминогруппы на сопряженную систему ксантона [12], что, по аналогии с гидроксипроизводными ксантона, должно способствовать усилению антиоксидантных свойств этого аминоксантона.

Таким образом, анализ вышеприведенных литературных данных указывает на все возрастающий интерес к синтетическим и природным производным КТО с новыми структурными особенностями, которые будут способствовать их более эффективному использованию в практических целях. Целенаправленный поиск соединений с необходимыми физико-химическими и биологическими свойствами в значительной степени ускоряется при использовании современных теоретических и экспериментальных спектроскопических методов. В связи с этим, в настоящей работе были исследованы спектрально-люминесцентные свойства некоторых синтетических аминопроводных в зависимости от их структуры и природы среды. При этом основное внимание было уделено изучению двух важных проблем спектроскопии и фотофизики исследованных соединений: а) природа дополнительной длинноволновой полосы поглощения, возникающей при введении в структуру молекулы ксантона аминогрупп в качестве заместителей; б) механизм тушения флуоресценции аминоксантонов в спиртах.

1. Экспериментальная часть

Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре Cary-500 (США). Нестационарные спектры поглощения измерялись на спектрометре, в котором источником возбуждения является титан-сапфировый лазер $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ с импульсом возбуждения на длине волны 395 нм, длительностью 140 фс и энергией 10-30 мкДж. В качестве объекта исследования использовался раствор аминоксантона при концентрации хромофора $\sim 10^{-3} \text{ М}$ в стеклянной кювете толщиной 2 мм. В работе использовались растворители Sigma Aldrich (США). В качестве системы регистрации использовался полихроматор с кремниевой 3С-матрицей, с которой регистрируемый сигнал подавался на компьютер со специальным программным обеспечением. Люминесцентные измерения проводились в необезгаженных растворах на спектрофлуориметре SOLAR (Беларусь).

2. Результаты и их обсуждение.

На Рис. 2 и 3 представлены химические структуры исследуемых в работе

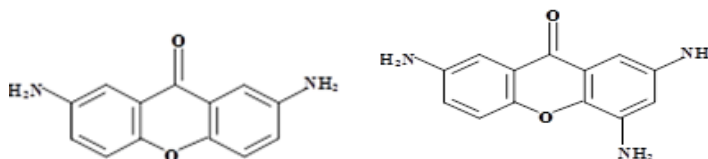


Рисунок 2 - Химические структуры 2,7-диаминоксантона (ДАМКТО) и 2,4,7-триаминоксантона (ТАМКТО)

аминоксантонов, а также их спектры поглощения и флуоресценции. Спектры поглощения аминоксантонов сдвигаются в длинноволновую область относительно спектра ксантона: $\Delta\nu_{\text{abs}} \approx 5370 \text{ см}^{-1}$ для ДАМКТО и $\Delta\nu_{\text{abs}} \approx 6180 \text{ см}^{-1}$ для ТАМКТО. Однако спектры флуоресценции смещаются в длинноволновую область значительно. Так, $\Delta\nu_{\text{fl}} \approx 8550 \text{ см}^{-1}$ для ДАМКТО и $\Delta\nu_{\text{fl}} \approx 10740 \text{ см}^{-1}$ для ТАМКТО. Большие сдвиги спектров флуоресценции связаны с увеличением дипольного момента молекулы аминоксантона при переходе в возбужденное электронное состояние. Несмотря на близкие значения диэлектрической проницаемости: $d=36,2$ (метанол) и $d=37,5$ (ацетонитрил), спектр флуоресценции в метаноле сдвинут в красную область значительно $\Delta\nu \approx 2100 \text{ см}^{-1}$, чем в ацетонитриле. Возможным объяснением этого факта является специфическое взаимодействие молекул спирта с молекулами ДАМКТО. В качестве такого взаимодействия вероятнее всего предположить водородную связь. Совпадение спектров флуоресценции в метаноле при 77К со спектром в ацетонитриле при 293 К указывает на динамический характер образования водородной связи.

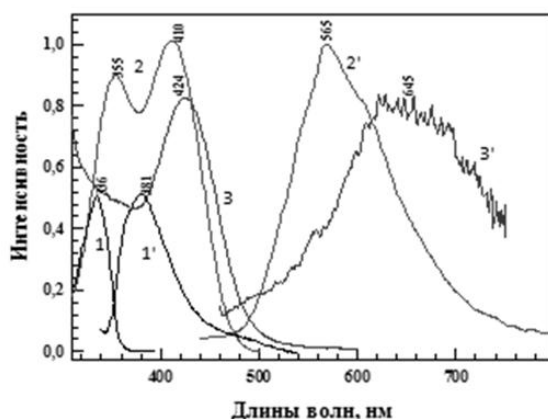


Рисунок 3 - Спектры поглощения и флуоресценции ксантона (1,1'), 2,7 – ДАМКТО (2,2') и 2,4,7-ТАМКТО (3,3') в метаноле при комнатной температуре

Специфическое взаимодействие с растворителем в виде водородной связи может проявляться также для ТАМКТО, которое обуславливает большое различие между максимумами спектров флуоресценции $\Delta\nu = 4780 \text{ см}^{-1}$ в метаноле и ацетонитриле (рис.5).

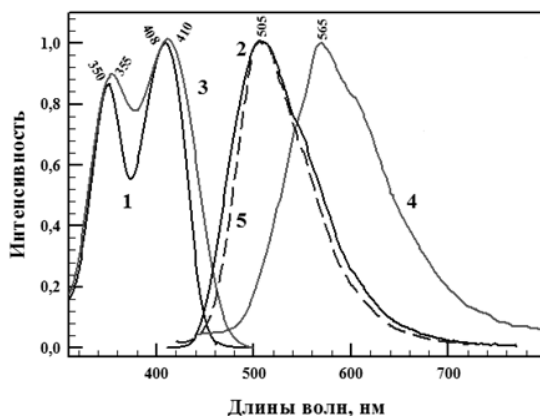


Рисунок 4 - Спектры поглощения (1,3) и флуоресценции (2,5,4) 2,7-диаминоксантона при температуре 293 К в метаноле (3,4) и ацетонитриле (1,2) и при 77К в метаноле (5).

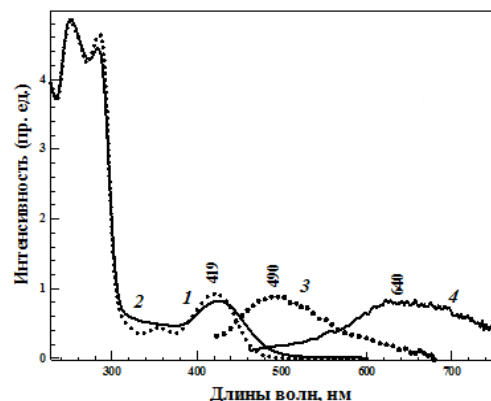


Рисунок 5 - Спектры поглощения (1,2) и флуоресценции (3,4) 2,4,7-триаминоксантона в метаноле (2,4) и ацетонитриле (1,3)

На Рис. 6 приведены нестационарные спектры поглощения ДАМКТО в ацетонитриле и метаноле во временном интервале 100 пс. В метаноле водородная связь между молекулой хромофора и растворителем образуется за время ≤ 20 пикосекунд, а в ацетонитриле устойчивое состояние достигается за единицы пикосекунд. Эти времена

хорошо согласуются с теоретическими данными по колебательной релаксации молекул ацетонитрила и метанола [13].

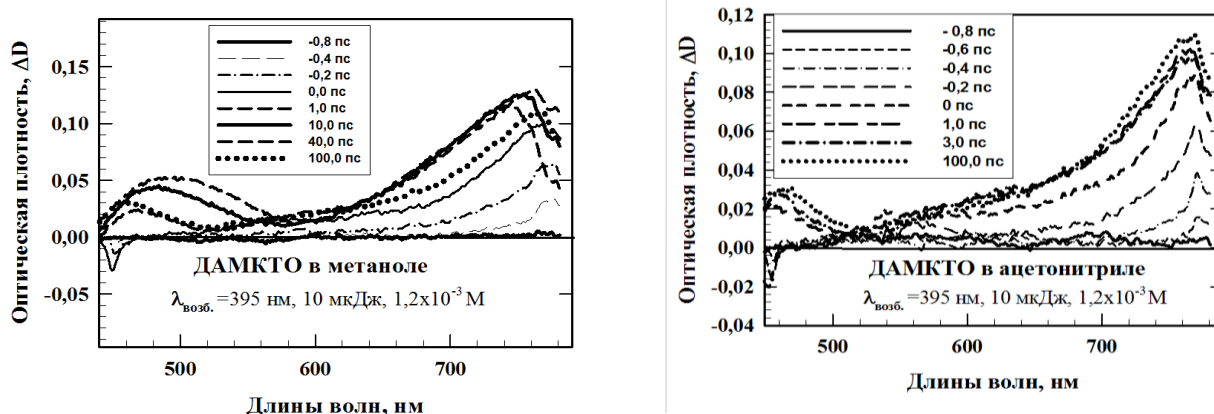


Рисунок 6 - Нестационарные спектры поглощения 2,7-диаминоксанта в метаноле и ацетонитриле

В работе также было обнаружено тушение флуоресценции аминопроизводных ксанта спиртами. Для расчета константы скорости безызлучательной дезактивации k_{nr} использовалось уравнение (1):

$$k_{nr} = \frac{1}{\tau_{fl}} - k_r \quad (1)$$

где τ_{fl} – экспериментально измеряемая длительность флуоресценции, k_r – константа скорости излучения флуоресценции. Так, для 2,7-диаминоксанта в метаноле $k_{nr}=32,4 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$, а в ацетонитриле $k_{nr} = 6,6 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$. Этот факт указывает на наличие тушения флуоресценции в спиртах.

Необходимо также отметить, что две длинноволновые полосы поглощения ДАМКТО с максимумами $\lambda_{max}=355 \text{ нм}$ и $\lambda_{max}=410 \text{ нм}$ разделены энергетическим промежутком в 4180 см^{-1} . Такое большое значение энергетического промежутка между двумя полосами не позволяет отнести коротковолновую полосу при 355 нм к колебательному спутнику полосы при 410 нм. Для установления природы полос поглощения были измерены спектры поглощения ДАМКТО в этаноле при добавлении водного раствора 0,05 М H_2SO_4 . Исчезновение двойной полосы поглощения, и последующее приближение к форме спектра поглощения ксанта при подкислении раствора этанола позволяет приписать двойной полосе поглощения один переход $l(2p_z) \rightarrow \pi^*$, который обусловлен полным или частичным переносом заряда от атома азота с неподеленной парой $2p_z$ электронов на сопряженную систему ксанта [14,15]. Вследствие понижения симметрии молекулы ДАМКТО данный переход испытывает расщепление на две полосы.

Закключение

Таким образом, спектрально-люминесцентные исследования 2,7-диаминоксанта и 2,4,7-триаминоксанта в полярных апротонных и протонсодержащих (спирты) растворителях при 293 и 77 К методами стационарной и фемтосекундной лазерной спектроскопии показали, что при включении аминогрупп в качестве заместителей в молекулу ксанта возникает дополнительная длинноволновая полоса поглощения, которая обусловлена полным или частичным переносом заряда с неподеленной пары электронов атомов азота на сопряженную систему аминоксантонов. Обнаруженный эффект тушения флуоресценции 2,7-диаминоксанта в спиртах объясняется образованием межмолекулярной водородной связи между молекулами растворителя и хромофора, вдоль которой происходит перенос заряда. На основании анализа нестационарных спектров наведенного поглощения и усиления 2,7-диаминоксанта в

метаноле сделан вывод о динамическом характере образования водородной связи в возбужденном состоянии молекулы хромофора за время ~ 20 пс, которое хорошо коррелирует с временем колебательной релаксации метанола.

Автор выражает благодарность научным руководителям Бондареву С.Л. и Тихомирову С.А, а также О.В. Буганову и Т.Ф. Райченко за постановку задачи и помощь в экспериментальных исследованиях.

Список литературы

1. Shagufta, I. Ahmad / Recent insight into the biological activities of synthetic xanthone derivatives // *Eur. J. of Med. Chem.* – 2016. – Vol.116. – P.267-280.
2. Renata Francik, Natalia Szkaradek, Dorota Oelaszczuk / Antioxidant activity of xanthone derivatives // *Polish Pharmaceutical Society.* – 2016. – Vol.73, №6. – P.1505-1509.
3. S. S. Panda, M. Chand, R. Skhuja, S. C. Jain / Xanthoness as potential antioxidants // *Current Medic. Chem.* – 2013. – Vol.20, №36. – P.4481-4507.
4. Inês Cruz, Ploenthip Puthongking, Sara Cravo, Andreia Palmeira, Honorina Cidade, Madalena Pinto / Xanthone and flavone derivatives as dual agents with acetylcholinesterase inhibition and antioxidant activity as potential anti-alzheimer agents // *Journal of Chemistry.* – 2017.– P.1-17.
5. Satzger H., Schmidt B., Root C., Zinth W., Fierz B., Kriefer F., Kieffhaber T., Gilch P. / Ultrafast quenching of the xanthone triplet by energy transfer: new insight into the intersystem crossing kinetics // *J. Phys. Chem. A.* – 2004. – Vol.148, №46. – P.10072-10079.
6. Vidisha Rai-Constapel, Mihajlo Etinski, Christel M Marian / Photophysics of Xanthone: A Quantum Chemical Perusal // *The journal of physical chemistry.* – 2013. – Vol.117, №19. – P. 3935-3944.
7. David M. Pereira, Patrícia Valentão, José A. Pereira / Phenolics: from chemistry to biology // *Journal of fluorescence.* – 2009. – Vol.14, №6. – P.93-98.
8. Lower S. K., El-Sayed M. A. /The triplet state and molecular electronic processes in organic molecules // *Chem. Rev.* – 1966. – Vol.66, №2. – P. 199-241.
9. Boruszcak Z. / Amino derivatives of xanthone-synthesis and applications for human hair dyeind // *Polish J. of Cosmetology.* – 2013. – Vol.16, №3. – P.235-240.
10. Jun-Jie Koh, Shuimu Lin, Thet Tun Aung, Fanghui Lim / Amino acid modified xanthone derivatives: novel, highly promising membrane-active antimicrobials for multidrug-resistant gram-positive bacterial infections // *J. Med. Chem.* – 2015. – Vol.58, №2. – P.739–752.
11. Pace T.C., Monahan S.L., MacRae A.I., Kaila M., Bohne C. / Photophysics of aminoxanthone derivatives and their application as binding probes for DNA // *Photochemistry and Photobiology.* – 2006. – Vol.82, №1. – P.78-87.
12. Syromyatnikov V. G., Yashchuk V. M., Ogul'chansky T. Yu., Novikova O. O., Piryatinsky Yu. P. / Nature of 2-aminoxanthone fluorescence // *Journal of Fluorescence.* – 1992. – Vol.9, №2. – P.93-98.
13. Horng M. L., Gardecki J. A., Papazyan A., Maroncelli M. / Subpicosecond measurements of polar solvation dynamics: coumarin 153 revisited // *J. Phys. Chem.* – 1995. – Vol.99, №48. – P. 17311–17337.
14. Kasha, M. Characterisation of Electronis Transitions in Complex Molecules // *Disc. Farad. Soc.* – 1950. - V. 9. – P. 14 – 19.
15. Плотников В.Г. / Теоретические основы спектрально-люминесцентной систематики молекул // *Успехи химии.* - 1980. – Т. 49, № 2. – С. 327 – 361.

Фотосенсибилизированное образование синглетного кислорода комплексом трансферрина с катионным порфирином

М.В. Пархоц^а, К.Д. Тихонов^а, С.В. Лепешкевич^а, А.Г. Гюльханданян^б

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

^б *Институт Биохимии НАН Армении, 0014, Ереван, Армения*

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

Исследовано фотосенсибилизированное образование синглетного кислорода новым фотосенсибилизатором направленного действия на основе комплекса трансферрина с катионным порфирином. Для комплекса, по сравнению со свободным порфирином, наблюдается существенное тушение люминесценции синглетного кислорода, время жизни этой активной формы кислорода сокращается более чем в 1.5 раза. Обнаруженные изменения обусловлены наличием в составе трансферрина аминокислотных остатков, являющихся эффективными тушителями синглетного кислорода.

Ключевые слова: синглетный кислород, фотосенсибилизатор, трансферрин, порфирин, фотодинамическая терапия

Введение

Изучение активных форм кислорода (АФК) и их влияния на биологические объекты является одной из актуальных задач современной биофизики. Хорошо известно, что АФК, в том числе синглетный кислород, используются во многих промышленных, а также медицинских технологиях. Так, фотодинамическая терапия, метод лечения онкологических заболеваний, основан на разрушении опухолевых клеток активными формами кислорода, при этом синглетный кислород играет в этих процессах одну из ключевых ролей. При проведении фотодинамической терапии синглетный кислород образуется путем переноса энергии с возбужденного светом фотосенсибилизатора (ФС) на молекулу кислорода – фотосенсибилизированное образование. Эффективность и динамика фотосенсибилизированного образования синглетного кислорода являются ключевыми параметрами при разработке новых ФС.

Порфирины - один из самых распространенных классов молекул, используемых в качестве фотосенсибилизаторов. Тем не менее, они не лишены недостатков. Плохая растворимость в воде, недостаточная селективность накопления в опухоли приводят к необходимости проведения дополнительных химических модификаций, а также использования различных систем доставки. В данной работе для улучшения доставки ФС в опухолевые клетки используется белок плазмы крови – трансферрин. Этот белок является основным переносчиком ионов железа внутрь клеток посредством рецептор-опосредованного эндоцитоза. Для онкологических клеток количество рецепторов трансферрина на их поверхности увеличено по сравнению с обычными клетками, поэтому этот белок является перспективным носителем для направленной доставки ФС в опухолевые клетки [1].

Целью данной работы является создание нековалентного комплекса трансферрина с катионным порфирином и исследование фотосенсибилизированного образования синглетного кислорода полученным фотосенсибилизатором.

1. Материалы и методы

В работе использовался катионный Zn-мезо-тетра-[N-оксиэтил-4-пиридил]порфирин (ZnTOEt4PyP) синтезирован в Институте биохимии НАН Армении. В качестве белка использовали трансферрин в апо- (apoTf) и голо- (holoTf) форме

производства Sigma-Aldrich. Спектры поглощения исследуемых образцов измерялись на спектрофотометре MC 122M (Proscan, Беларусь). Люминесценция синглетного кислорода регистрировалась на созданном в Институте физики НАН Беларуси лазерном кинетическом флуорометре. Возбуждение образцов осуществлялось лазерными импульсами длительностью 10 нс и энергией ≤ 1 мкДж, следующими с частотой 2.5 кГц на длине волны $\lambda = 532$ нм (Nd:YAG-лазер DTL-314QT, Laser-export Co. Ltd, Россия). Для спектральной селекции использовались полосовые интерференционные фильтры с максимумами 1270 нм (для регистрации люминесценции синглетного кислорода) и 1070 нм (для регистрации фосфоресценции порфирина). Все измерения проводились при комнатной температуре (293 ± 1) К.

2. Связывание катионного порфирина с трансферрином

Белки apoTf и holoTf растворяли в 10 мМ натрий-фосфатном буфере pH 7.2 до концентрации $5 \cdot 10^{-5}$ М. Раствор порфирина готовили в дистиллированной воде с концентрацией 10^{-4} М. Белок и порфирин смешивали в молярном соотношении 1:3 и инкубировали при температуре 283 К в течение 72 часов. Несвязанный порфирин удалялся методом гель-фильтрации на колонке Sephadex G25 fine, уравновешенной 10 мМ натрий-фосфатным буфером. Элюирование нанесенного комплекса проводили этим же буфером. Полученные спектры поглощения свободного и связанного с трансферрином порфирина представлены на Рис. 1.

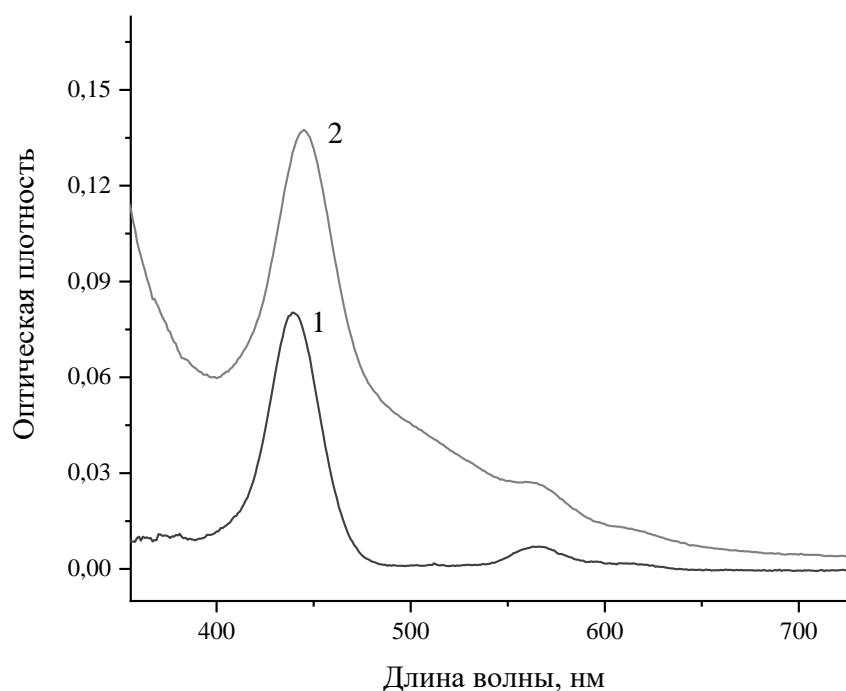


Рис. 1. Спектры поглощения свободного (1) и связанного с голотрансферрином ZnTOEPyP (2) в буферном растворе pH 7.2

Обнаружено, что при образовании комплексов с holoTf и apoTf происходит смещение полосы Core ZnTOEt4PyP в длинноволновую сторону спектра на 5-7 нм. Установлено также, что при связывании с порфирином спектр поглощения белка в области 280 нм не изменяется, что свидетельствует об отсутствии денатурации белка.

Показано, что молярные соотношения белок: порфирин для комплексов порфирина с голо- и аро-формой трансферрина составляют 13:1 и 32:1, соответственно.

3. Фотосенсиблизированное образование синглетного кислорода

На Рис. 2 представлены кинетики люминесценции синглетного кислорода фотосенсиблизированного свободным ZnTOEPyP и ZnTOEPyP в комплексе с holoTf. Аналогичные кинетики получены для аро-формы трансферрина.

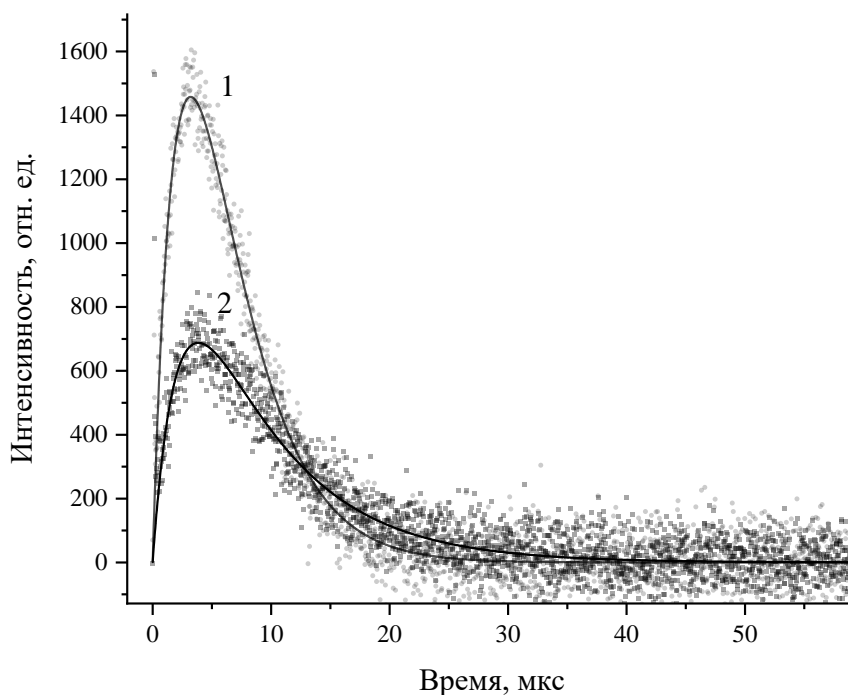


Рис. 2. Кинетики люминесценции синглетного кислорода фотосенсиблизированного свободным ZnTOEPyP (1) и ZnTOEPyP в комплексе с голотрансферрином (2)

Для обработки кинетических данных использовали следующее выражение:

$$I(t) = \frac{A}{k_1 - k_2} [\exp(-k_2 t) - \exp(-k_1 t)], \quad (1)$$

где A — коэффициент, зависящий от исходных концентраций взаимодействующих реагентов, k_1 и k_2 — константы скорости нарастания и затухания сигнала люминесценции.

Следует отметить, что в случае, когда константа скорости дезактивации триплетного состояния ФС K_T больше константы скорости дезактивации синглетного состояния молекулярного кислорода K_Δ , константа нарастания k_1 соответствует K_T , а константа затухания k_2 — K_Δ . При $K_T < K_\Delta$, происходит инвертирование кинетики люминесценции синглетного кислорода, т. е. $k_2 = K_T$, а $k_1 = K_\Delta$.

Результаты аппроксимации функцией вида (1) кинетик люминесценции синглетного кислорода представлены в Табл. 1.

Известно, что для порфиринов в буферном растворе нарастание с временем $\tau_1 = 1/k_1$ соответствует времени жизни триплетного состояния ФС $\tau_T = 2.8$ мкс для ZnTOEt4PyP, затухание с временем $\tau_2 = 1/k_2$ — времени жизни синглетного кислорода $\tau_\Delta = 3.6$ мкс [2].

Таблица 1. Кинетические параметры люминесценции синглетного кислорода фотосенсибилизированного порфиринами и их комплексами с белком.

Образец	A	$k_1, \text{мкс}^{-1}$	$k_2, \text{мкс}^{-1}$
ZnTOEt4PyP	1.24 ± 0.03	0.35 ± 0.05	0.27 ± 0.04
Комплекс с holoTf	0.49 ± 0.02	0.42 ± 0.03	0.13 ± 0.01
Комплекс с apoTf	0.26 ± 0.02	0.47 ± 0.06	0.10 ± 0.01

Показано, что для порфиринов, находящихся в комплексе с белком, происходит инвертирование кинетики люминесценции. Нарастание с временем $\tau_1 = 1/k_1$ соответствует времени жизни синглетного кислорода, 2.4 мкс для комплекса с holoTf и 2.1 мкс для комплекса с apoTf. Затухание с временем $\tau_2 = 1/k_2$ соответствует времени жизни триплетного состояния порфирина, 7.7 мкс - для holoTf и 10.0 мкс - для apoTf. Наблюдаемое увеличение времени жизни триплетного состояния порфирина связано с тем, что это состояние тушится в основном молекулярным кислородом, доступ которого к молекулам порфиринов, встроенным в белок, уменьшается, что и приводит к увеличению τ_T . Как видно из представленных данных (Рис. 2, Табл. 1), для комплексов трансферрина с катионным порфирином происходит существенное тушение люминесценции синглетного кислорода. Интегральная интенсивность падает и время жизни синглетного кислорода сокращается более чем в 1.5 раза. Обнаруженные изменения обусловлены наличием в составе трансферрина аминокислотных остатков, являющихся эффективными тушителями синглетного кислорода.

Заключение

Показано, что катионный порфирин ZnTOEt4PyP образует слабый комплекс как с апо-, так и с голо-формой трансферрина. Установлено, что при образовании комплекса происходит смещение полосы Soret в длинноволновую область спектра, а также увеличение времени жизни триплетного возбужденного состояния порфирина. Указанные изменения свидетельствуют о том, что при образовании комплекса с белком происходит изменение полярности микроокружения молекулы порфирина.

Обнаружено, что при использовании в качестве фотосенсибилизатора комплекса трансферрина с катионным порфирином происходит существенное тушение люминесценции синглетного кислорода, обусловленное наличием в составе трансферрина аминокислотных остатков, являющихся эффективными тушителями этой активной формы кислорода.

Благодарности

Исследования выполнены при финансовой поддержке БРФФИ и ГКН МОН РА в рамках совместных научных проектов Ф17АРМ-049 и АБ 16-36 соответственно.

Литература

1. The Transferrin Receptor: A Potential Molecular Imaging Marker for Human Cancer / D. Hogemann-Savellano [et. al] // Neoplasia. – 2003. – Vol. 5, №. 6. – P. 495-506.
2. Водорастворимые пиридинные порфирины с амфифильными N-заместителями: флуоресцентные характеристики и фотосенсибилизированное образование

Photosensitized singlet oxygen production by complex of transferrin with cationic porphyrin

M.V. Parkhats^a, K.D. Tsikhanau^a, S.V. Lepeshkevich^a, A. G. Gyulkhandanyan^b

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

^b*Institute of Biochemistry, National Academy of Sciences of Armenia, 0014,
Yerevan, Armenia*

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

The photosensitized singlet oxygen production by a new photosensitizer based on complex of transferrin with cationic porphyrin was studied. For the complex, in comparison with the free porphyrin, a significant quenching of singlet oxygen luminescence was observed, the lifetime of singlet oxygen being reduced by more than 1.5 times. The observed changes are due to the transferrin amino acid residues, which are effective quenchers of singlet oxygen.

Keywords: singlet oxygen, photosensitizer, transferrin, porphyrin, photodynamic therapy.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

А		Г	
Aguilo M.	97	Гаврилко Т.А.	110, 178
Andreev V.V.	20	Ганеев Р.А.	120
Д		Голубев Н.В.	107
Diaz F.	97	Гончарик С.В.	279
Н		Горбачевич А.К.	36
Haurysh V. Yu.	20	Горбачев А.А.	255
К		Грабчиков А.С.	146
Kavalenka A.I.	317	Граховская А.В.	102
Kavalenka E.A.	317	Гревцева И.Г.	120, 126, 196
М		Григорьев А.В.	132
Mateos X.	97	Гюльханданян А.Г.	339
У		Д	
Yushkevich A.M.	317	Давыдов А.С.	25
А		Давыдова Н.А.	156
Агашков А.В.	92	Данильчик А.В.	136
Ажаронок В.В.	279	Длугунович В.А.	136
Акиншев К.А.	63, 218	Дудиков В.Н.	81, 132
Альварес Родригес Р.Х.	66	Е	
Анищенко С.В.	284	Емельянова О.А.	274
Асланов С.В.	196	Ж	
Астафьев А.М.	274	Ждановский В.А.	136
Б		Железнякова Т.А.	71, 297
Бабицкий В.С.	269	Живулько В.Д.	86, 202, 207
Бабков Л.М.	110, 156, 178	З	
Балыкин И.В.	71, 297	Звягин А.И.	120, 212
Баран А.В.	15	И	
Барбарчик Е.А.	76	Игнатъева Е.С.	107
Барышевский В.Г.	284	К	
Батура Е.О.	81, 132	Казак А.В.	274
Безродная Т.В.	110, 178	Камчатная С.Н.	223
Белько Н.В.	302	Карусейчик И.Л.	31, 55
Бондарев С.Л.	102	Кашко И.	249
Бородавченко О.М.	86, 202, 207	Киндер М.М.	110
Бохан Ю.И.	191	Коваленко С.А.	114
Бриль А.	173	Ковальчук А.В.	46, 329
Буцень А.В.	183	Ковгар В.В.	218
В		Козлова Е.О.	107
Вабищевич Е.Н.	274	Комаров С.О.	36
Варанецкий А.М.	92	Кондратенко Т.С.	120, 126, 196, 212
Варнава А.А.	191	Корожан О.П.	141
Веренич К.А.	307	Кот А.М.	81, 132
Вилейшикова Е.В.	97	Котвицкая Л.А.	223
Винокур Я.А.	212	Красовский А.В.	46
Вовк Р.В.	223	Крейдич А.В.	136
Волокитина А.А.	97	Кудряшов В.В.	15
Вчерашняя А.В.	312	Кутень С.А.	323

Л			Свешников К.А.	50
Левчук Е.А.	229		Свитенков И.Е.	160
Леоненя М.С.	169		Семченко И.В.	234
Лепешкевич С.В.	339		Сигаев В.Н.	107
Лойко П.А.	97		Симончик Л.В.	269, 274
Луценко Е.В.	136		Скопцов А.М.	46, 329
Люшкевич В.А.	279		Слепенков Д.В.	253
М			Смирнов М.С.	120, 126, 196, 212
Макаревич К.О.	307, 323		Степанова О.М.	274
Манько А.Ю.	40		Степко А.А.	218
Маркевич В.Ю.	141		Сулимов М.А.	86
Мartiнович Г.Г.	312		Т	
Мartiнович И.В.	312			
Матюшевский Д.Д.	146		Тарасенко А.Н.	36
Мацукович А.С.	126		Тарасенко Н.Н.	164
Машинский В.М.	107		Татарников Н.В.	289
Механиков А.В.	151		Титоренко Д.С.	156
Миненко В.Ф.	307, 323		Тихонов К.Д.	339
Минчук В.С.	46, 329		Третинников О.Н.	255
Михалко И.С.	234		У	
Михалычев А.Б.	31, 55			
Могилевцев Д.С.	31, 55		Урманов Б.Д.	169
Мороз И.В.	284		Усачёнок М.С.	269, 289
Мудрый А.В.	86, 202, 207		Ф	
Муравицкая А.О.	244			
Н			Федоренко А.	173
Нагат В.С.	297		Филиппов В.	249
Никоненко С.В.	136		Фирсунин С.Н.	178
Новицкий А.В.	66		Х	
О				
Овчинников О.В.	120, 126, 196, 212		Хаджай Г.Я.	223
П			Ходасевич И.А.	146
Пархоц М.В.	339		Ч	
Перепелица А.С.	120, 212			
Перетоккина (Ивлиева) И.В.	156		Чайковский А.	173
Пещеренков В.	173		Чижевский В.Н.	114
Пинчук М.Э.	274		Чубрик Н.И.	279
Пресняков М.Ю.	107		Чулков Р.В.	141
Пузанова А.Д.	302		Ш	
Р				
Ржеуцкий Н.В.	136		Шабуня-Клячковская Е.В.	126
Римский Г.С.	239		Шахгильдян Г.Ю.	218
Ровба А.А.	284		Шахнович А.	249
Роечко А.А.	50		Шейпак Т.М.	255
Романенко А.А.	244		Шемрук Ю.О.	329
Рудницкая Д.	249		Шпак П.В.	81, 132
Рыжевич А.А.	71, 297		Шуба М.В.	261
С			Шуленкова В.А.	169
Сакович А.А.	31, 55		Шулицкий Б.	249
Самцов М.П.	302		Шустова Е.А.	183
Свербут В.А.	334		Ю	
			Юко Д.И.	261
			Юмашев К.В.	97
			Я	
			Якушев М.В.	86, 202, 207
			Янковская В.А.	63

Сборник научных трудов
Международной школы-конференции молодых учёных и специалистов
«Современные проблемы физики»
Минск, 13-15 июня 2018

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

Подписано в печать 22.05.2018 г.
Тип бумаги: офисная. Формат 60×90 $\frac{1}{8}$. Печать: ризография.
Объем: 20,7 уч.-изд. л., 39,9 усл. печ. л. Тираж: 85 экз.
Заказ № 4.

Институт физики НАН Беларуси
220072 Минск, пр. Независимости, 68-2
Отпечатано на ризографе ИФ НАН Беларуси
