Міністерство освіти і науки України

Ужгородський національний університет

Закарпатське фізичне товариство

НАУКОВИЙ ВІСНИК Ужгородського університету

Uzhhorod University SCIENTIFIC HERALD

Серія

Фізика

Series

Physics

Випуск **34**
Issue

2013

Журнал засновано у 1997 році та видається за рішенням Редакційно-видавничої ради Ужгородського національного університету

Ужгород – 2013

УДК 53 (08)
ББК В2/3я54
У – 34

Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. Випуск 34. – 2013

Засновником журналу „Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика" є Ужгородський національний університет, фізичний факультет та Закарпатське фізичне товариство

Журнал має передплатний індекс 89038 і щорічно включений до
„Каталогу періодичних видань Закарпатської області"

Журнал включено до нового Переліку наукових фахових видань з фізики, затвердженого Президією ВАК України (постанова президії ВАК України від 22.12.2010 р. № 1-05/8)

Редакційна колегія:

Професор, д.ф.-м.н. В.Різак (відповідальний редактор),
доцент, к.ф.-м.н. В.Біланич (заступник відповідального редактора),
професори, д.ф.-м.н. Ю.Височанський, О.Грабар, В.Лазур, М.Мар'ян, І. Небола, Ю.Попик, О.Сливка, І.Студеняк, І.Хіміч, І.Шафраньош, Л.Шимон, доцент, к.ф.-м.н. П.Гуранич (Ужгородський національний університет),
академік НАН України О.Шпеник, професор, д.ф.-м.н. В. Кельман (ІЕФ НАН України, м. Ужгород),
професори, д.ф.-м.н. П.Копчанський (Інститут експериментальної фізики Словацької АН, м. Кошіце), В.Шевелько (ФІАН, м. Москва), Р.Янєв (Євроатом, м. Юліх, Німеччина), доцент, к.пед.н. В.Шебень (Пряшівський університет, Словаччина)

Відповідальний за випуск: к.ф.-м.н., доц. М. Карбованець

Редакція:
Т. Вєтлова

*Тематика журналу **„Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика"** охоплює:*
фізику конденсованих систем,
ядерну фізику,
атомну та молекулярну фізику,
теорію поля та фізику елементарних частинок,
астрофізику,
фізичну електроніку,
прикладну фізику,
міждисциплінарну фізику
та суміжні галузі науки, техніки, історії фізики,
хроніку, персоналії та бібліографію

Рекомендовано до друку Вченою Радою Ужгородського національного університету, протокол № 3-2013/2014 від 25.11.2013 р.

Адреса редакції:
Ужгород 88000, вул Волошина, 54,
Фізичний факультет УжНУ
Тел. (факс): (03122) 3-20-24
e-mail: visnyk@univ.uzhgorod.ua

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації
Серія КВ № 7972, видане Державним комітетом телебачення і радіомовлення
від 09.10.2003 року

© Ужгородський національний університет, 2013

Ministry of Education and Science of Ukraine

Uzhhorod National University

Transcarpathian Physical Society

НАУКОВИЙ ВІСНИК Ужгородського університету

Uzhhorod University SCIENTIFIC HERALD

Серія

Фізика

Series

Physics

Випуск Issue **34**

2013

The journal was founded in 1997 and is published by
the Publishing Council of Uzhhorod National University

Uzhhorod – 2013

УДК 53 (08)
ББК В2/3я54
У – 34

Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics. Issue 34. – 2013

The journal "Scientific Herald of Uzhhorod University. Series "Physics"
is founded by Faculty of Physics, Uzhhorod National University
and Transcarpathian Physical Society

The journal has the subscription index 89038 and annually included to
„Catalogue of journals of Transcarpathian region"

The journal is included in the list of scientific editions on Physics, approved by the Higher Attestation Board of Ukraine (Decision of Presidium of the Higher Attestation Board of Ukraine from 22.12.2010 №1-05/8)

Editorial board:
Professor V.Rizak (Editor-in-Chief),
Associate Professor V. Bilanych (Deputy Editor-in-Chief),
Professors Yu.Vysochanskyi, A.Grabar,V.Lazur, M.Maryan, I.Nebola,
Yu.Popyk, O.Slyvka, I.Studeniak, I.Khimich, I. Shafranyosh, L.Shymon,
Associate Professor P.Guranych (Uzhhorod National University),
Academician of Ukrainian National Academy of Science, Professor O. Shpenyk,
Professor V. Kel'man (Institute of Electron Physics of Ukrainian National Academy of Science, Uzhhorod),
Professors P.Kopchans'kyi (Institute of Experimental Physics of Slovak Academy of Science, Košice), V. Shevel'ko (Moscow), P. Yanev (EuroAtom, Yulich, Germany),
Associate Professor V.Sheben' (University of Prešov, Slovak Republic).

Editor of the issue: Dots. M. Karbovanets

Editorial notes by
T. Vetlova

*The journal "**Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics**"*
covers the topics:
condenced matter physics,
nuclear physics,
atomic and molecular physics,
field theory and elementary-particle physics,
astrophysics,
physical electronics,
applied physics,
interdisciplinary physics
and adjacent fields of physics, engineering, history of physics,
chronicles, famous personalities and bibliography

Recommended to publication by the Scientific Council of Uzhhorod National University, record № *3-2013/2014* from November 25, 2013

The address of editorial board:
Faculty of Physics,
Uzhhorod National University,
Voloshyn Str. 54, Uzhhorod 88000, Ukraine
Phone (fax): (380-3122) 34024
e-mail: visnyk@univ.uzhgorod.ua

Certificate of State Registration of Printed Mass Media,
Series KV № 7972, issued by the State Committee of Radio and TV,
November 9th, 2003

© *Uzhhorod National University*, 2013

ЗМІСТ

Ю.О. СЕМЕРЕНКО, В.Д. НАЦИК **8**
Спектроскопія кристалів з випадковим розподілом структурних дефектів (спотворень) для випадку релаксацій Дебая та Коіви-Хасігуті

Р. ШОПА, І. ГІРНИК, Ю. КЛИМОВИЧ, О. КУШНІР, В. ЦЮМРА **13**
Нелінійна апроксимація критичної поведінки діелектричної проникності та теплоємності у сегнетоелектричних кристалах з фазовими переходами другого роду

М.М. МЕДУЛИЧ, М.М. МАЙОР, А.А. КОГУТИЧ, С.Ф. МОТРЯ **22**
Низькотемпературна діелектрична релаксація в кристалах типу $Sn_2P_2S_6$

М.И. КОЗАК, Р.М. БИЛАНИЧ, В.Н. ЖИХАРЕВ **28**
Эллипсометрическое исследование оптических параметров сегнетоэлектрических твердых растворов $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$

В.В. БІЛАНЧУК, Й.Й. РАТІ, І.П. СТУДЕНЯК, Ю. БАНІС **34**
Електрична провідність та край поглинання кристалів Cu_7SiS_5I

М.І. МАР'ЯН, Н.В. ЮРКОВИЧ **40**
Процеси самоорганізації та формування фракталів у некристалічних тілах

М.М. ПОП, І.І. ШПАК, С.І. ПЕРЕЧИНСЬКИЙ, Ю.М. ВИСОЧАНСЬКИЙ, М.Ю. РИГАН **48**
Релеївське і мандельштам-бріллюенівське розсіювання в хальконідних сплавах системи As-Sb-S

G. LOVAS ,V. MITSA, R. HOLOMB, I. ROSOLA, E. BORKACH **54**
The room temperature visible photoluminescence in g- As_2S_3 and Ge-based glasses

А.А. ГОРВАТ, В.М. КРИШЕНИК, А.Е. КРІШТОФОРІЙ, В.В. МІНЬКОВИЧ, О.А. МОЛНАР **59**
Енергія активації релаксаційних процесів у халькогенідних стеклах

О.В. КОЗУСЕНОК, О.В. ГОРІНА, В.М. МАР'ЯН, Ю.А. ГОРВАТ, І.І. ТУРЯНИЦЯ, В.М. РУБІШ **64**
Механізм кристалізації аморфних плівок Sb_2Se_3

І.І. ТРИКУР, І.І. САКАЛОШ, З.І. БАТОРІ-ТАРЦІ, О.І. КОРПОШ, Й.П. ШАРКАНЬ, М.Ю. СІЧКА, І.Й. ЦЬОМА, В.М. РІЗАК **68**
Вплив штаму галобактерій та методики очистки на оптичні характеристики плівок бактеріородопсину

Г.Т. ГОРВАТ, М.М. ПОП, В.Р. РОМАНЮК, В.М. РІЗАК **72**
Оптичні властивості плівок Ge–S(Se)–In

S. PETRETSKYI, R. HOLOMB, V. MITSA,O. KONDRAT, N. POPOVYCH, G. LOVAS, V. LOJA **80**
Structural studies of flash evaporated a-Ge_2S_3 thin films nanolayers by high resolution X-ray- and synchrotron radiation photoelectron spectroscopy

Д.В. МИРОНЮК, А.С. РОМАНЮК, В.О. СКУРАТОВ, І.І. ТІМОФЕЄВА, Г.В. ЛАШКАРЬОВ, В.Й. ЛАЗОРЕНКО, В.В. СТРЕЛЬЧУК, О.Ф. КОЛОМИС, В.В. ХОМЯК **86**
Вплив швидких важких іонів Xe^{26+} на властивості плівок оксиду цинку, осаджених на підкладки сапфіру

О.С. ШЕВЧЕНКО, Ю.Н. РАНЮК, А.Н. ДОВБНЯ, В.Т. МАСЛЮК, О.А. ПАРЛАГ, В.И. КАСИЛОВ, В.А. КУШНИР, В.В. МИТРОЧЕНКО, С.С. КАНДЫБЕЙ **92**
Исследование фотоделения ^{nat}Pb

О.С. ШЕВЧЕНКО, Ю.Н. РАНЮК, А.Н. ДОВБНЯ, В.Т. МАСЛЮК, О.А. ПАРЛАГ, И.Г. ГОНЧАРОВ **97**
Исследование долгоживущих продуктов деления ^{181}Ta

О.М. ПОП, П.С. ПЕНЯК, М.В. СТЕЦЬ **101**
Метод стандартних множин та метод ізохрон для визначення подій у зразках кераміки

И. АДАМ, Ч. БХАТИЯ, И. ГАЙСАК, С.А. ГУСТОВ, Л. ЗАВОРКА, Ю. КИШ, В. КУМАР, И.В. МИРОХИН, В.С. ПРОНСКИХ, А.А. СОЛНЫШКИН, М. СУХОПАР, Ж.Х. ХУШВАКТОВ, В.М. ЦУПКО-СИТНИКОВ, В.Ю. ЩЕГОЛЕВ **109**
Измерение скоростей реакций ^{nat}U с вторичными нейтронами, возникающими при облучении массивной свинцовой мишени протонами с энергией 660 МэВ

О.М. КАРБОВАНЕЦЬ, М.І. КАРБОВАНЕЦЬ, В.Ю. ЛАЗУР, М.В. ХОМА **115**
Двоелектронний обмін при повільних зіткненнях іонів з полярними молекулами

В.І. КЕЛЕМЕН, М.М. ДОВГАНИЧ, Є.Ю. РЕМЕТА **125**
Спінова обмінна асиметрія в пружному розсіюванні електрона на атомі європію

А.С. ЧЕТВЁРКИНА, А.Н. ГРУМ-ГРЖИМАЙЛО, Е.В. ГРЫЗЛОВА, С.И. СТРАХОВА **132**
Двойная трёхфотонная ионизация атомов с формированием промежуточного поляризованного иона

В.І. РОМАН, В.В. ГРИЦЬКО, О.О. БОРОВИК **139**
Енергетичні спектри розсіяних електронів на атомах рубідію

М.І. МИКИТА, А.М. ЗАВІЛОПУЛО, А.М. МИЛИМКО **143**
Мас-спектрометрія парів сірки

П.П. МАРКУШ **149**
Іонізація парів селену повільними електронами

Е.М. ОВСИЮК, О.В. ВЕКО, К.В. КАЗМЕРЧУК, А.И. ШЕЛЕСТ **154**
Квантовая механика частицы со спином 1 в потенциале магнитного монополя, нерелятивистское приближение

М.І. МИГОВИЧ, В.А. КЕЛЬМАН **161**
Фотолюмінесценція аланіну під дією лазерного опромінення

О.І. ГОМОНАЙ **167**
Розширення можливостей одноколірної трифотонної резонансної спектроскопії високозбуджених парних станів атома самарію

О.О. БОРОВИК **173**
Резонансне збудження автоіонізаційних станів атомів лужних металів електронним ударом

В.В. КУЛИШ, А.В. ЛЫСЕНКО, М.Ю. РОМБОВСКИЙ, В.В. КОВАЛЬ, Ю.Ю. ВОЛК **182**
К теории формирования широкого мультигармонического спектра в двухпотоковом релятивистском электронном пучке

А.М. НЕГРІЙКО, І.В. МАЦНЄВ, В.М. ХОДАКОВСЬКИЙ, Л.П. ЯЦЕНКО **189**
Вузькі оптичні резонанси у лазерній спектроскопії та метрології

Н.Г. КРЫЛОВА, Г.В. ГРУШЕВСКАЯ, И.В. ЛИПНЕВИЧ,Т.И. ОРЕХОВСКАЯ, Г.Н. СЕМЕНКОВА, Н.В. ВАСИЛЬЕВ **194**
Импедансный сенсор на эффекте экранирования для детектирования функционального состояния клеточных монослоев

S. BARSUK, L. BURMISTROV, A. VARIOLA, H. MONARD, D. ATTIE, A. CHAUS, P. COLAS, M. TITOV, O. FEDORCHUK, O. BEZSHYYKO **200**
New versatile platform based on the low energy electron beam delivered by the PHIL photoinjector

А.А. ВЕЛИГУРА, А.С. ЕГОРОВ, В.П. ЕГОРОВА, Г.В. КРЫЛОВА, И.В. ЛИПНЕВИЧ, Б.Г. ШУЛИЦКИЙ **206**
Тушение флуорофора в олигонуклеотидных слоях, самоорганизованных на углеродных нанотрубках

І.С. ПОТОКІ **211**
Радіоекологічний моніторинг ґрунтів Ужгорода

К.Ю. ГАСНИКОВА **217**
Распределенная установка для регистрации широких атмосферных ливней «Русалка»

Т.О. МАНИК, В.Р. БІЛИНСЬКИЙ-СЛОТИЛО **224**
Проектування секційних модулів на основі Bi_2Te_3 та PbTe для термоелектричних генераторів

І.І. САКАЛОШ, І.І. ТРИКУР, Й.П. ШАРКАНЬ, М.Ю. СІЧКА, О.І. КОРПОШ, І.Й. ЦЬОМА, В.В. ЯРОШ, В.М. РІЗАК **230**
Одержання плівок бактеріородопсину в органічних та неорганічних матрицях на торці оптичного волокна

УДК 534.28:539.219.2

Ю.О. Семеренко[1], В.Д. Нацик[1, 2]
[1]ФТІНТ ім. Б.І. Вєркіна НАН України, пр. Леніна, 47, 61103, Харків
e-mail: semerenko@ilt.kharkov.ua
[2]ХНУ ім. В.Н. Каразіна, пл. Свободи, 4, 61022, Харків
e-mail: natsik@ilt.kharkov.ua

СПЕКТРОСКОПІЯ КРИСТАЛІВ З ВИПАДКОВИМ РОЗПОДІЛОМ СТРУКТУРНИХ ДЕФЕКТІВ (СПОТВОРЕНЬ) ДЛЯ ВИПАДКУ РЕЛАКСАЦІЙ ДЕБАЯ ТА КОІВИ-ХАСІГУТІ

Для отримання інформації стосовно фізичних механізмів релаксації в твердих тілах зручні методи динамічної спектроскопії, що полягають в реєстрації піків поглинання, та їх аналізі з метою отримання параметрів релаксаторів. Аналіз термічно активованих релаксаційних процесів в реальних кристалах ускладнюється наявністю випадкових локальних спотворень, які призводять до статистичного розкиду параметрів релаксаторів та суттєво змінюють як положення, так і форму піків релаксаційного поглинання.

Запропоновано новий метод аналізу таких піків, що дозволяє отримати емпіричні оцінки для параметрів релаксації, який ґрунтується на аналізі форми та положення піків поглинання при одному значенні частоти.

Ключові слова: спектроскопія, релаксація Дебая, релаксація Коіви-Хасігуті, структурний дефект, релаксаційний пік поглинання.

Вступ

При збудженні твердих тіл зовнішніми полями порушена рівновага спонтанно відновлюється, однак цей релаксаційний процес відстає за часом від зміни параметра, що характеризує зовнішній вплив. Тривалість процесу у найпростіших випадках характеризується деяким часом релаксації τ, а у більш складних випадках – безліччю часів релаксації. Збудження може здійснюватися прикладанням механічного напруження, магнітного або електричного поля, а релаксація називається відповідно механічною, магнітною, діелектричною. Для отримання інформації стосовно фізичних механізмів релаксації в твердих тілах зручними є методи динамічної спектроскопії, що використовують малоамплітудні гармонічні збудження з періодом близько часу релаксації τ. В цих експериментах на тіло, що досліджується діє збудження $\alpha = \alpha_0 e^{i\omega t}$ з амплітудою α_0, круговою частотою ω та реєструється його відгук $\beta = \beta_0 e^{i(\omega t - \varphi)}$, де $\beta_0 = \beta_0(\omega)$ - амплітуда відгуку, а $\varphi = \varphi(\omega)$ - зсув по фазі відгуку від зовнішнього збудження. Лінійність відгуку та його періодичність з частотою ω забезпечується малою амплітудою α_0. Співвідношення $\frac{\beta}{\alpha} = M^*(\omega) = M_1(\omega) - iM_2(\omega)$ називається комплексною сприйнятливістю матеріалу. Для коливань конкретного фізичного типу $M_1(\omega)$ має зміст динамічного модуля пружності, динамічної магнітної або діелектричної сприйнятливості. Відношення $\frac{M_2(\omega)}{M_1(\omega)} = tg\varphi(\omega)$ характеризує дисипацію енергії відповідного коливального процесу, що обумовлена релаксацією.

Аналіз піків релаксаційного поглинання в реальних кристалах

При описі динамічного збудження реальних матеріалів як макроскопічні характеристики релаксації зручно використовувати дефект сприйнятливості

(модуля) $\frac{\Delta M(\omega)}{M_\infty}$, де M_∞ - нерелаксована сприйнятливість та зворотна добротність $Q^{-1}(\omega)$, що характеризує поглинання.

На температурній залежності зворотної добротності $Q^{-1}(T)$ в кристалічних матеріалах дуже часто спостерігаються піки, що обумовлені резонансною взаємодією зовнішнього впливу з термічно активованими релаксаторами (точковими дефектами, сегментами дислокаційних ліній, вакансіями і т.п.), для яких час релаксації $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0}{kT}\right)$, де τ_0 та U_0 - період спроб та енергія активації елементарного релаксатора, k - постійна Больцмана, T - температура. В цьому випадку температурно-частотна залежність зворотної добротності описується відомими співвідношеннями [1, 2]: $Q^{-1}(T,\omega) = C_r \Delta_0 \cdot f(\omega\tau)$; де Δ_0 та C_r - вклад окремого релаксатора та їх концентрація, ω - частота коливань, а $f(\omega\tau)$ - позитивна функція з гострим максимумом в області $\omega\tau \approx 1$. Конкретний вид цієї функції та точне положення її максимуму залежить від фізичної природи релаксаторів. Більшість відомих релаксаторів можливо розділити на два класи [2]: **1.** Релаксатори Дебая, для яких термічна активація відбувається одночасно як в прямому, так і в зворотному напрямку по відношенню до збуджуючого впливу; **2.** Релаксатори Коіви-Хасігуті, для яких термічна активація стимулює переходи тільки в прямому напрямку. Відповідні аналітичні співвідношення для функції $f(\omega\tau)$ мають вигляд:

$$f_D(\omega\tau) = \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2},$$

$$f_{K-H}(\omega\tau) = \frac{\omega^2\tau^2}{2\left(1+\omega^2\tau^2\right)}\left[1-\exp\left(-\frac{2\pi}{\omega\tau}\right)\right] \quad (1)$$

При фіксованому значенні кругової частоти ω системі однакових релаксаторів відповідає пік поглинання з температурою $T_p^{(0)} = \frac{U_0}{k\alpha}$, де параметр α має значення:

$$\alpha_D = -\ln\Omega,\ \alpha_{K-H} = \ln 2.67 - \ln\Omega,\ \Omega = \omega\tau_0.$$

Стандартний метод аналізу таких піків, що дозволяє отримати емпіричні оцінки для параметрів τ_0 та U_0, потребує реєстрації в експерименті зсуву $T_p^{(0)}$ при зміні частоти ω, що пов'язано з низкою методичних ускладнень та не забезпечує достатньо високу точність оцінок. Більш того, аналіз піків ускладнюється наявністю в структурі реальних кристалів випадкових локальних дефектів (спотворень), які призводять до статистичного розкиду параметрів τ_0 та U_0, а також суттєво змінюють як $T_p \neq T_p^{(0)}$, так і форму піків поглинання (див. рис. 1). В області низьких температур $kT << U_0$ головну роль відіграють випадкові відхилення енергії активації $U \neq U_0$ [3].

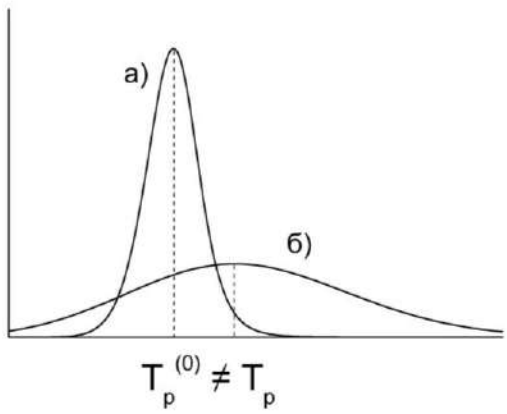


Рис. 1. Еволюція піка релаксаційного поглинання в кристалі з випадково розподіленими спотвореннями структури (дефектами): а) ідеальна модель з єдиним часом релаксації; б) реальний кристал з випадковим розподілом спотворень структури та часів релаксації.

Вплив статистичного розкиду значень енергії активації U поблизу затравочного значення U_0 будемо описувати за допомогою функції розподілу [3, 4]

$$P(U) = \left(\frac{U}{U_0 D\sqrt{2\pi}}\right)\exp\left[-\left(\frac{U-U_0}{D\sqrt{2}}\right)\right], \quad (2)$$

$$D << U_0$$

якій відповідає усереднене значення зворотної добротності:

$$\bar{Q}^{-1}(T,\omega)=C_r\Delta_0\cdot\bar{f}(T,\omega),$$

$$\bar{f}(T,\omega)=\int_0^\infty f(T,\omega)P(U)\,dU, \qquad (3)$$

Як головні характеристики піка розглянемо його температуру T_p, висоту $\bar{Q}^{-1}(T_p)$, а також точки перегинів $T_k^{(-)}$ і $T_k^{(+)}$ на залежностях $\bar{Q}^{-1}(T)$ зліва та справа від вершини піка релаксаційного поглинання (див. рис. 2).

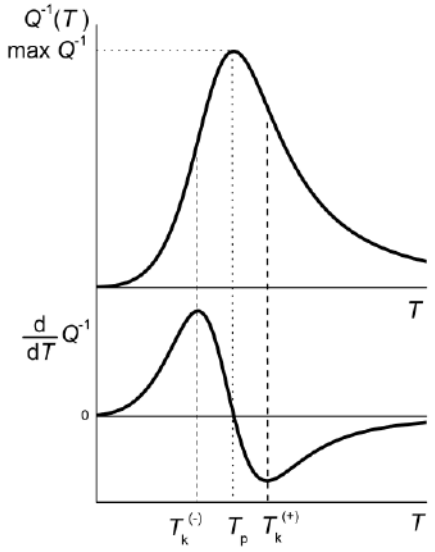


Рис. 2. Параметри піка релаксації, що зручно вимірювати експериментально: температура локалізації T_p, висота $\bar{Q}^{-1}(T_p)$, точки перегинів $T_k^{(-)}$ і $T_k^{(+)}$ на залежностях $\bar{Q}^{-1}(T)$ зліва та справа від вершини піка.

Релаксація Дебая

У випадку релаксації Дебая статистичне усереднення призводить до функції

$$\bar{f}_D(T,\omega)=\frac{\Theta^2\Omega}{\alpha_D^2 d\sqrt{\pi}}\times$$
$$\times\int_1^\infty \exp\left[-\left(\frac{\Theta\ln x-\alpha_D}{\alpha_D d}\right)^2\right]\cdot\frac{\ln x}{1+\Omega^2x^2}\cdot dx, \qquad (4)$$

де $\ln x=\dfrac{U}{kT}$, $\Theta=\dfrac{kT\alpha_D}{U_0}=\dfrac{T}{T_p^{(0)}}$, $d=\dfrac{D\sqrt{2}}{U_0}$.

Чисельний аналіз (4) дозволив отримати аналітичні апроксимації:

$$T_p=T_p^{(0)}(1+0.2\cdot d),$$

$$T_p-T_k^{(-)}=T_p^{(0)}\left(\frac{1}{\alpha_D}+0.55\cdot d\right),$$

$$T_k^{(+)}-T_p=T_p^{(0)}\left(\frac{7}{8\alpha_D}+0.55\cdot d\right),$$

$$\max\bar{f}_D(T,\omega)=0.5\cdot\exp\left(-\frac{0.3d\cdot\alpha_D}{1+1.9d}\right) \qquad (5)$$

Формули (5) еквівалентні співвідношенням:

$$U_0=\frac{k\theta_1^2}{968\theta_2},\ D=\frac{\sqrt{2}k\theta_1\theta_3}{48.4\theta_2},\ \ln\omega\tau_0=-\frac{\theta_1}{88\theta_2},$$

$$C_r\Delta_0=2\bar{Q}^{-1}(T_p)\exp\left(\frac{3\theta_1\theta_3}{44\theta_2(\theta_1+38\theta_3)}\right), \qquad (6)$$

де
$$\theta_1=71T_p-32T_k^{(+)}-28T_k^{(-)},$$
$$\theta_2=2T_p-T_k^{(+)}-T_k^{(-)},$$
$$\theta_3=8T_k^{(+)}+7T_k^{(-)}-15T_p$$

Встановлено, що параметр

$$K=-\frac{\max\dfrac{\partial\bar{Q}^{-1}(T,\omega)}{\partial T}}{\min\dfrac{\partial\bar{Q}^{-1}(T,\omega)}{\partial T}}, \qquad (7)$$

який характеризує форму піка поглинання, суттєво залежить від $\omega\tau_0$, але практично не залежить від дисперсії D та може бути аналітично апроксимований залежністю (див. рис. 4):

$$K_D(\omega\tau_0)=1+\frac{10}{(-\ln\omega\tau_0)^{1.35}} \qquad (8)$$

Це дозволяє знаходити τ_0 виходячи з аналізу тільки форми піка поглинання не застосовуючи експерименти зі зміною частоти коливань ω.

Релаксація Коіви-Хасігуті

Для релаксаторів цього класу статистичне усереднення призводить до

виразу:

$$\bar{f}_{K-H}\left(T,\omega\right)=\frac{\Theta^2\Omega^2}{2\alpha_{K-H}{}^2 d\sqrt{\pi}}\times$$
$$\times\int_1^{\infty}\exp\left[-\left(\frac{\Theta\ln x-\alpha_{K-H}}{\alpha_{K-H}d}\right)^2\right]\square \qquad (9)$$
$$\square\frac{x\ln x}{1+\Omega^2x^2}\cdot\left(1-\exp\left[-\frac{2\pi}{\Omega x}\right]\right)dx,$$

де $\ln x=\frac{U}{kT}$, $\Theta=\frac{kT\alpha_{K-H}}{U_0}=\frac{T}{T_p^{(0)}}$,. $d=\frac{D\sqrt{2}}{U_0}$

Чисельний аналіз (9) дозволяє отримати аналітичні апроксимації:

$$T_p=T_p^{(0)}\left(1+0.2\cdot d\right),$$
$$T_p-T_k^{(-)}=T_p^{(0)}\left(\frac{10}{8\alpha_{K-H}}+0.55\cdot d\right),$$
$$T_k^{(+)}-T_p=T_p^{(0)}\left(\frac{9}{8\alpha_{K-H}}+0.55\cdot d\right),$$
$$\max\bar{f}_{K-H}\left(T,\omega\right)=0.397\times$$
$$\times\exp\left(-\frac{0.7d\cdot\alpha_{K-H}}{5.6d+2}\right) \quad . \qquad (10)$$

Формули (10) еквівалентні співвідношенням:

$$U_0=\frac{k\theta_1^2}{968\theta_2}, \qquad D=\frac{\sqrt{2}k\theta_1\theta_3}{48.4\theta_2},$$
$$\ln\left(\frac{\omega\tau_0}{2.67}\right)=-\frac{\theta_1}{88\theta_2},$$
$$C_r\Delta_0=2.5\bar{Q}^{-1}\left(T_p\right)\times$$
$$\times\exp\left(\frac{3.5\cdot\theta_1\theta_3}{44\theta_2\left(\theta_1+28\theta_3\right)}\right), \qquad (11)$$

де $\theta_1=87T_p-40T_k^{(+)}-36T_k^{(-)}$,
$\theta_2=2T_p-T_k^{(+)}-T_k^{(-)}$,
$\theta_3=10T_k^{(+)}+9T_k^{(-)}-19T_p$.

Встановлено, що параметр (7), який характеризує форму піка поглинання, суттєво залежить від $\omega\tau_0$, але практично не залежить від дисперсії D та може бути аналітично апроксимований залежністю (див. рис. 4):

$$K_{K-H}\left(\omega\tau_0\right)=0.7+\frac{10}{\left(-\ln\omega\tau_0\right)^{1.43}}. \qquad (12)$$

Це дозволяє знаходити τ_0 виходячи з аналізу тільки форми піка поглинання не застосовуючи експерименти зі зміною частоти коливань ω.

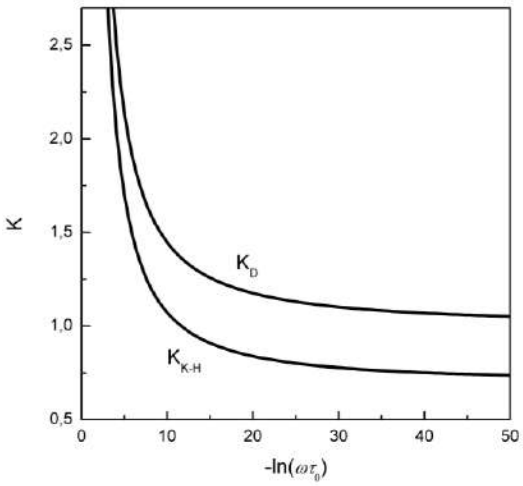


Рис. 4. Залежність параметра K, що характеризує форму піка поглинання від $-\ln\left(\omega\tau_0\right)$ у випадку релаксації Дебая та релаксації Коіви-Хасігуті.

Висновки

Виконаний нами аналіз довів, що емпіричні оцінки для параметрів релаксаторів U_0, D, τ_0 та $C_r\Delta_0$ можливо отримати за допомогою формул (6) або (11), використовуючи виміри параметрів піка поглинання T_p, $T_k^{(-)}$, $T_k^{(+)}$, та $\max\bar{Q}^{-1}=\bar{Q}^{-1}\left(T_p\right)$ при одному значенні частоти ω.

Аналіз виду функціональної залежності параметра (7), що характеризує форму піка поглинання (8), (12) дозволяє визначити тип релаксаторів (релаксатори Дебая чи релаксатори Коіви-Хасігуті), що відповідальні за виникнення піка релаксаційного поглинання.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах. - М.: Атомиздат, 1975.
2. Koiwa M., Hasiguti R.R. A theory of internal friction peak due to thermal unpinning of dislocations and its application to P_1 peak in copper // Acta Met., 13, 1219-1230 (1965).
3. Нацик В.Д., Паль-Валь П.П., Паль-Валь Л.Н., Семеренко Ю.А. Влияние пластической деформации на форму и параметры низкотемпературного пика внутреннего трения в ниобии // ФНТ 25, С. 748-757 (1999).
4. Natsik V.D., Semerenko Yu.A. Analysis of low-temperature relaxation resonances in materials containing defects // Functional materials 11, 327-333 (2004).

Стаття надійшла до редакції 18.04.2013

Yu.O. Semerenko[1], V.D. Natsik[1, 2]
[1]B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of the National Academy of Sciences of Ukraine, 47 Lenin Ave., Kharkov, 61103
[2]V.N. Karazin Kharkiv National University, Svobody Sq. 4, Kharkiv 61022

SPECTROSCOPY OF CRYSTALS WITH A RANDOM DISTRIBUTION OF STRUCTURAL DEFECTS FOR THE CASE DEBYE AND KOIWA-HASIGUTI RELAXATIONS

Dynamic spectroscopy methods based on the detection and analysis of the absorption peaks are convenient to obtain information about the physical mechanisms of relaxation in solids. Analysis of thermally activated relaxation processes in real crystals is complicated by the presence of random local defects that lead to the statistical variation of relaxators parameters and significantly change the position and shape of the absorption peaks of the relaxation. The paper proposes a new method for the analysis of such peaks, which allows to obtain empirical estimates for the relaxation parameters. This method is based on the analysis of the shape and position of the absorption peaks at the same frequency.

Keywords: spectroscopy, Debye relaxation, Koiwa-Hasiguti relaxation, structural defect, relaxation peak of absorption.

Ю.А. Семеренко[1], В.Д. Нацик[1, 2]
[1]ФТИНТ им. Б.И. Веркина НАН Украины, пр. Ленина, 47, 61103, Харьков
[2]ХНУ им. В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, 61022, Харьков, Украина

СПЕКТРОСКОПИЯ КРИСТАЛЛОВ СО СЛУЧАЙНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ (ИСКАЖЕНИЙ) ДЛЯ СЛУЧАЯ РЕЛАКСАЦИЙ ДЕБАЯ И КОИВЫ-ХАСИГУТИ

Для получения информации о физических механизмах релаксации в твердых телах удобны методы динамической спектроскопии, основанные на регистрации пиков поглощения и их анализе с целью получения параметров релаксаторов. Анализ термически активированных релаксационных процессов в реальных кристаллах усложняется наличием случайных локальных искажений, которые приводят к статистическому разбросу параметров релаксаторов и существенно изменяют как положение, так и форму пиков релаксационного поглощения. Предложен новый метод анализа таких пиков, позволяющий получить эмпирические оценки для параметров релаксации, основанный на анализе формы и положения пиков поглощения при одном значении частоты.

Ключевые слова: спектроскопия, релаксация Дебая, релаксация Коивы-Хасигути, структурный дефект, релаксационный пик поглощения.

УДК 538.935

Р. Шопа, І. Гірник, Ю. Климович, О. Кушнір[1], В. Цюмра
Львівський національний університет ім. Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005, Львів, Україна
e-mail: rshopa@yahoo.com

НЕЛІНІЙНА АПРОКСИМАЦІЯ КРИТИЧНОЇ ПОВЕДІНКИ ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОНИКНОСТІ ТА ТЕПЛОЄМНОСТІ У СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ КРИСТАЛАХ З ФАЗОВИМИ ПЕРЕХОДАМИ ДРУГОГО РОДУ

Запропоновано методику нелінійної апроксимації критичної поведінки при сегнетоелектричних фазових переходах (ФП) другого роду у кристалах. Виявлено незначні відхилення від закону Кюрі–Вейсса у нестехіометричних кристалах германату свинцю $Pb_{4,95}Ge_3O_{11}$ (НСГС) за даними температурних залежностей діелектричної проникності. Знайдено відмінності в результатах, одержаних з використанням різних програмних пакетів для розрахунків параметрів апроксимації діелектричної проникності кристалів CH_3-$(NH$-CH_2-$COOH)_3 \cdot CaCl_2$. Розглянуто програмну методику розрахунку регулярного ходу теплоємності кристалів $Rb_3D(SO_4)_2$ із використанням функцій Дебая та Ейнштейна без залучення емпіричних виразів. Застосовність усіх розглянутих моделей перевірено з використанням методики бутстреппінгу.

Ключові слова: нелінійна апроксимація, критичні явища, наближення середнього поля, сегнетоелектрики, фазові переходи, закон Кюрі–Вейсса.

Вступ

Сфера наукових досліджень матеріалів функціональної електроніки сьогодні охоплює чималу кількість фероїків з ФП 2-го роду, зокрема сенгетоелектриків. Для аналізу впливу ФП на поведінку їхніх фізичних властивостей поблизу точки Кюрі та в області “кросоверу” часто доводиться стикатися з помітними нелінійностями, які можуть мати різну природу [1, 2]. Їхні головні причини – наявність структурних дефектів, флуктуації параметра порядку ФП, нестехіометрія, дейтерування, близькість трикритичної точки тощо [3]. У температурних залежностях деяких фізичних властивостей доцільно також виокремлювати так званий “регулярний” (або нормальний) хід – гіпотетичний випадок відсутності ФП. Згадані нелінійності істотно ускладнюють цю процедуру, зокрема для належного опису нормального ходу теплоємності при сталому тиску для сегнетоелектричних кристалів, що потребує використання складних функцій [4].

Коректність врахування усіх можливих механізмів, що спричинюють нелінійності, потребує ґрунтовного теоретичного аналізу, а перевірка застосовності таких “поправок” до наближення середнього поля – якісних експериментальних даних. Звичний метод найменших квадратів (НК) в нелінійній апроксимації даних вимірювань модифікованими теоріями є доволі неоднозначним [5]: він сильно залежить від моделей НК-оптимізації, початкових параметрів апроксимації та навіть від обраного програмного пакету [6]. Однак відомий статистичний метод [7], що дає змогу перевірити застосовність теорій опису нелінійних залежностей.

Ми обрали для аналізу модифіковані моделі опису діелектричної проникності та теплоємності: у сегнетоелектриках із ФП 2-го роду: вони включають різні аспекти нелінійної апроксимації.

Нелінійні поправки до діелектричної проникності

Оскільки у вузькому околі поблизу ФП існує відмінність від класичної поведінки фізичних властивостей сегнетоелектриків, моделі врахування цієї відмінності часто включають нелінійні поправки до наближення середнього поля [5, 8]. Для аналізу нелінійностей у температурній поведінці діелектричної проникності $\varepsilon(T)$ сегнетоелектриків в парафазі ми обрали три моделі поправок до закону Кюрі–Вейсса [5], що містять доданки, лінійно, степенево та логарифмічно залежні від температури T:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 T + \frac{M}{\tau},$$
$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 T + M\tau^{-\gamma}, \qquad (1)$$
$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{M}{\tau}\left[\ln\left(\alpha + \tau_0/\tau\right)\right]^{1/3}$$

де $\tau = \left(T - T_C\right)/T_C$ – відносна температура (T_C – температура ФП), параметри $\varepsilon_0, \varepsilon_1, M, \alpha, \gamma$ не залежать від температури, $\tau_0 < 1$.

Таблиця 1

Параметри нелінійної апроксимації $\varepsilon_b(T)$ в парафазі для кристалів ТСКХ

	Дані авторів [5]	Origin 7.0	Origin 9.0	MathCad 14	Matlab 6.5	Mathematica 8.0
		Левенберг–Марквардт	Нелдер–Мід (Simplex)	Левенберг–Марквардт		
ε_0	0,81±0,29	1,83905	1,87445	1,87448	1,7667	1,87445
ε_1, K^{-1}	0,0125±0,0018	0,00681	0,00662	0,00662	0,0072	0,006621
M	0,273±0,002	0,25319	0,25241	0,25241	0,2539	0,25241
T_C	130,831±0,005	130,8973	130,9019	130,9019	130,8945	130,902

Автори [5] застосували ці моделі для апроксимації в парафазі температурних залежностей діелектричної проникності (y-зріз) кристалів трисаркозин-кальцій-хлориду CH_3-(NH-CH_2-COOH)$_3$·$CaCl_2$ (ТСКХ), одновісного сегнетоелектрика із ФП при T_C = 130 K зі зміною симетрії $Pn2_1a \to Pnma$. Для порівняння ми теж провели нелінійну апроксимацію цих даних виразами (1), застосовуючи різні програмні пакети. Варто зазначити, що вибір початкових параметрів і методики НК-оптимізації суттєво впливає на кінцеві результати розрахунків.

У таблиці 1 наведено розраховані параметри нелінійної апроксимації залежностей $\varepsilon_b(T)$ вздовж осі b для кристалів ТСКХ із застосуванням найпростішої моделі (1) для різних програмних пакетів та методів оптимізації Левенберга–Марквардта і Нелдера–Міда [9], а також результати розрахунку авторів [5]. Бачимо непогану кореляцію для усіх використаних засобів, за винятком пакету Mathlab 6.5, а також істотну відмінність розрахованих параметрів від отриманих авторами [5]. Очевидно, відсутність сучасних апаратних та програмних можливостей обмежила їх у розрахунках.

Програмний пакет Mathematica 8.0 дає змогу порівняти вплив вибору НК-оптимізації на розрахунок параметрів апроксимації. У таблиці 2 наведено результати їхнього розрахунку для складніших моделей (1) – степеневої з “фоном”, лінійно залежним від температури, а також для моделі з логарифмічною поправкою до наближення середнього поля зі сталим “фоном”. Отримані числа свідчать про те, що модифікації закону Кюрі–Вейсса (1) найкраще застосовувати із використанням саме методик оптимізації Левенберга–Марквардта і Нелдера–Міда.

Таблиця 2

Параметри нелінійної апроксимації $\varepsilon_b(T)$ в парафазі для кристалів ТСКХ

Програмний пакет	Дані авторів [5]	Origin 9.0	Mathematica 8.0		
Метод оптимізації		Нелдер–Мід (Simplex)	NMinimize	Спряжений градієнт	Левенберг–Марквардт
Модель $\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 T + M\tau^{-\gamma}$					
ε_0	2,87±0,04	2,9434	3,01883	0,99193	3,01826
ε_1, K^{-1}	0,0018±0,0002	0,00158	0,001046	0,000826	0,001048
M	0,177±0,001	0,16648	0,168815	0,908382	0,16886
T_C	130,758±0,0015	130,6828	130,751	129,993	130,752
γ	1,1045±0,0015	1,12336	1,11803	0,777157	1,11794
Модель $\varepsilon = \varepsilon_0 + M/\tau\left[\ln\left(\alpha + \tau_0/\tau\right)\right]^{1/3}$					
ε_0	3,227±0,006	3,3367		3,0172	3,30319
M	0,1877±0,0005	0,19055		0,217844	0,181486
τ_0	0,274±0,006	0,2493		1,16853	0,353374
α	1,69±0,07	0,89074		1,12079	0,874091
T_C	130,7745±0,0005	130,7274		129,169	130,800

Критерієм застосовності (1) автори [5] вважають нерівномірність, “хаотичність” температурних залежностей залишків – графіку відхилення експериментальних точок від апроксимуючої кривої (також див. [7]). На рис. 1 показано ці залежності для усіх трьох виразів, розраховані нами в Origin 9.0, а також відповідні значення середньоквадратичних відхилень (СКВ) y.

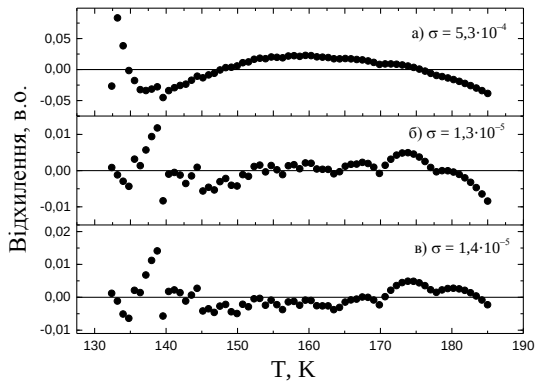


Рис. 1. Температурні залежності залишків відхилення експериментальних точок від розрахованої кривої для різних моделей апроксимації $\varepsilon_b(T)$ в парафазі у кристалах ТСКХ, а також відповідні значення СКВ y. (а) – модифікований закон Кюрі–Вейсса з “фоном”, лінійно залежним від температури, (б) – степенева залежність з “фоном”, лінійно залежним від температури, (в) – наближення середнього поля зі сталим “фоном”.

На відміну від авторів [5], які кажуть про найкращу застосовність найскладнішої моделі із логарифмічною поправкою, ми можемо говорити про непогану застосовність другого і третього виразу з (1).

У роботі [7] показано, що для коректного вираження точності розрахованих параметрів апроксимації доцільно застосовувати статистичний розподіл (бутстреппінг) замість стандартної форми запису похибки. На рис. 2 показано гістограми та середні значення отриманих в Mathematica 8.0 параметрів апроксимації для першої моделі з (1), де помітно незначну нерівномірність розподілів. Для моделей складніших ця нерівномірність може стати істотнішою.

Крім літературних даних, доцільно апробувати вирази (1) на температурних залежностях діелектричної проникності власних об’єктів. Ми обрали нестехіометричні кристали германату свинцю (ГС) $Pb_{4,95}Ge_3O_{11}$ (НСГС) – одновісні сегнетоелектрики, що зазнають ФП 2-го роду типу зміщення при температурі $T_C \approx 450$ K зі зміною точкової симетрії $\bar{6} \to 3$ [10]. Нестехіометрія використовується для покращення фоторефрактивних властивостей та збільшення провідності цих матеріалів, однак здатна послаблювати вплив ФП. З

огляду на це температурні залежності діелектричної проникності $\varepsilon_b(T)$ вздовж осі *b* кристалів НСГС було виміряно при високих частотах та прикладених напругах (Науково-технічний і навчальний центр низькотемпературних досліджень Львівського національного університету імені Івана Франка).

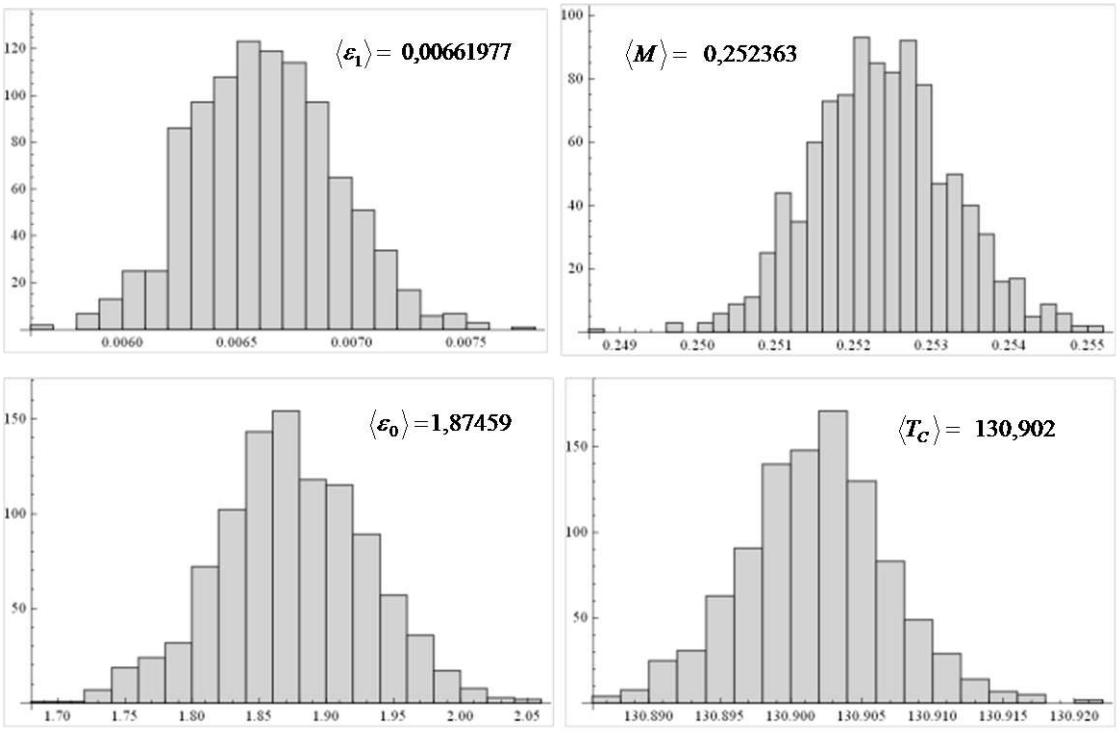


Рис. 2. Гістограми для параметрів апроксимації $\varepsilon_b(T)$ в парафазі для кристалів ТСКХ (вибірка – 1000) модифікованим законом Кюрі–Вейсса з “фоном”, лінійно залежним від температури.

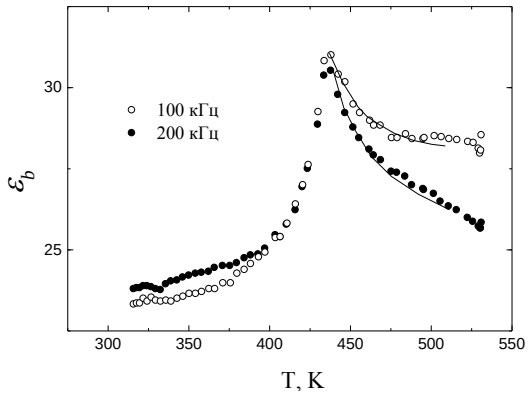


Рис. 3. Температурні залежності $\varepsilon_b(T)$ для кристалів НСГС, суцільними лініями схематично позначено області апроксимації в парафазі теоретичними моделями (1).

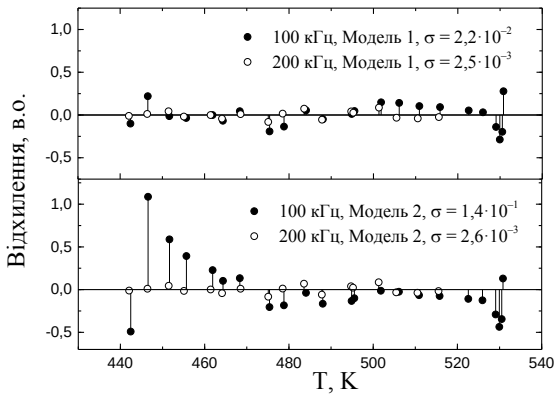


Рис. 4. Температурні залежності залишків відхилення експериментальних точок від розрахованої кривої для різних моделей апроксимації $\varepsilon_b(T)$ в парафазі у кристалах НСГС для різних частот, а також відповідні значення СКВ *y*. (а) – модифікований закон Кюрі–Вейсса з “фоном”, лінійно залежним від температури, (б) – степенева залежність з “фоном”, лінійно залежним від температури.

На рис. 3 показано залежності $\varepsilon_b(T)$ для частот 100 і 200 кГц. Добре помітно істотне “пригнічення” ФП – максимуми в точці Кюрі істотно нижчі порівняно з випадком класичного ГС [10]. Додаткова перевірка “правила двійки” показала, що воно виконується з непоганою точністю.

У таблиці 3 наведено параметри апроксимації двома першими виразами (1)

залежностей $\varepsilon_b(T)$ для частот 100 і 200 кГц у пакетах Origin 9.0 та Mathematica 8.0, а на рис. 4 – температурні залежності залишків (для апроксимації в Origin 9.0) і відповідні значення СКВ.

Найоптимальнішим видається найпростіша модель з “фоном”, лінійно залежним від температури. Тобто відхилення від закону Кюрі–Вейсса у кристалах НСГС незначне.

Таблиця 3

Параметри нелінійної апроксимації $\varepsilon_b(T)$ в парафазі для кристалів НСГС

Програмний пакет	Origin 9.0		Mathematica 8.0			
Метод оптимізації	Левенберг–Марквардт		Градієнтний спуск		Левенберг–Марквардт	
Модель $\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 T + M/\tau$						
Частота, кГц	100	200	100	200	100	200
ε_0	26,1298	37,110	–	–	30,0913	40,9687
ε_1, K^{-1}	0,00309	-0,0219	–	–	0,00378	-0,02905
M	0,12596	0,0933	–	–	0,03035	0,03877
T_C	424,748	425,370	–	–	439,873	432,137
Модель $\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 T + M\tau^{-\gamma}$						
Частота, кГц	100	200	100	200	100	200
ε_0	29,8189	38,590	0,9979	1,0070	–	–
ε_1, K^{-1}	-0,00293	-0,02429	0,04755	0,04421	–	–
M	0,07758	0,01673	0,91053	0,96771	–	–
T_C	442,274	418,717	429,995	429,193	–	–
$г$	0,435	1,649	0,7113	0,6605	–	–

Розрахунок регулярного ходу теплоємності

Відомо, що поглиблений аналіз у вивченні механізму ФП із застосуванням статистичної механіки доцільно проводити за температурними залежностями теплоємності, зокрема при сталому тиску $C_p(T)$ [11]. Такий аналіз стає актуальним з огляду на наявність сьогодні високоточних калориметрів (особливо для низькотемпературних вимірювань) та розвиток технології їхнього виробництва, а також потужних програмних засобів, як комерційних, так і вільно доступних [12]. Додамо, що висока точність вимірювань та інструментів моделювання і апроксимації додає актуальності розрахунку критичного індексу теплоємності $б$ [13].

За наявності ФП звичною практикою є розділення $C_p(T)$ на дві складові – нормальну (“регулярну”) і зумовлену ФП. Розрахунок нормальної складової потребує використання функцій Дебая та Ейнштейна, а також низькотемпературного доменного внеску [4]. Попередні спроби розрахунків [2, 3] за літературними даними для кристалів ГС [14] обмежувались можливостями програмних пакетів. Програми на зразок Origin, Matlab і Mathematica не могли проводити апроксимацію виразами, що містили інтеграли, які не беруться аналітично. Як альтернативний спосіб було вирішено створити власний алгоритм апроксимації на мові програмування Python 3.3 із використанням відомих математичних розширень *scipy* і *numpy* [15].

У праці [11] запропоновано теоретичну модель, яка описує температурну поведінку виміряної з високою точністю $C_p(T)$

у кристалах три-рубідій дейтерованого дисульфату $Rb_3D(SO_4)_2$ (ТРДС), де відбувається ФП за температури $T_C \approx 78{,}5$ K. Ця модель описується такими виразами:

$$C_{pH}(T) = C_{Ek}(\Theta_{Ek},T) + C_{Dk}(\Theta_{Dk},T) + \\ + AT\left(C_{Ek}(\Theta_{Ek},T) + C_{Dk}(\Theta_{Dk},T)\right)^2, \qquad (2) \\ C_{pL}(T) = C_{pH}(T) + R\,Ising(T_C,T),$$

де використовується набір з k функцій Ейнштейна C_{Ek} і Дебая C_{Dk}, для високотемпературного та низькотемпературного діапазону залежностей теплоємностей ($C_{pH}(T)$ та $C_{pL}(T)$, відповідно), внесок ФП описується окремою функцією $Ising(T_C,T)$ (T_C – температура Кюрі), а параметрами апроксимації є характеристичні температури Θ_{Ek}, Θ_{Dk} та константа A, R – універсальна газова стала. Функції Дебая $C_D(\Theta_D,T)$ і Ейнштейна $C_E(\Theta_E,T)$ описуються як

$$C_E(\Theta_E,T) = \frac{(\Theta_E/T)^2 \exp(-\Theta_E/T)}{(1-\exp(-\Theta_E/T))^2}, \\ C_D(\Theta_D,T) = 9Rs(T/\Theta_D)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 \exp(x)}{(\exp(x)-1)^2}\,dx, \qquad (3)$$

де s – кількість атомів на одну формульну одиницю $Rb_3D(SO_4)_2$ (s = 14).

Автори [11] не використовували в (2) безпосередній вираз функції $C_D(\Theta_D,T)$ з (3), а користувались власною громіздкою емпіричною формулою. Слід зауважити, що усі функції, присутні в (2), потребують коректного вибору ваги, пов'язаного зі структурою ґратки та її коливних ступенів вільності [4].

Ми провели власну апроксимацію для знаходження нормального ходу теплоємності $C_p(T)$ за даними авторів [11] із використанням двох моделей на основі (2). Функція $Ising(T_C,T)$ як внесок ФП при цьому опускалась. Перша модель відповідала повністю запропонованій у [11] – три функції Ейнштейна та одна Дебая, з тим самим зважуванням та емпіричним виразом для $C_D(\Theta_D,T)$, із застосуванням програмного пакету Origin 9.0 (метод оптимізації – Левенберг–Марквардт). Друга модель була нашою власною, із застосуванням програмного коду, написаного на Python 3.3, де усі параметри апроксимації були вільними (характеристичні температури $\Theta_{E1},\Theta_{E2},\Theta_{E3},\Theta_D$, константа A і коефіцієнти зважування). При цьому використано метод Нелдера–Міда для НК-оптимізації. Для зручності масштабу усі значення теплоємності нормувалися діленням на універсальну газову сталу R.

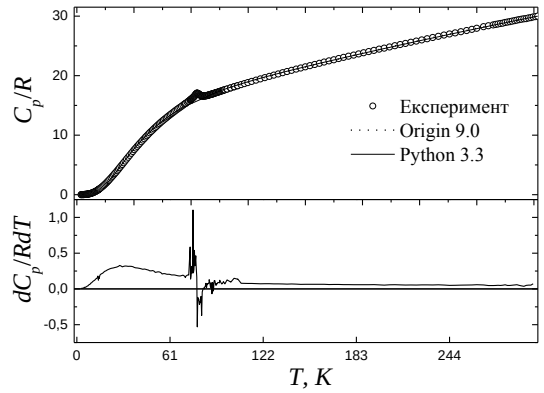


Рис. 5. Залежності $C_p(T)/R$ та її температурної похідної $dC_p(T)/RdT$ для кристалів ТРДС [11], а також розраховані двома методами за виразом (2) апроксимаційні криві.

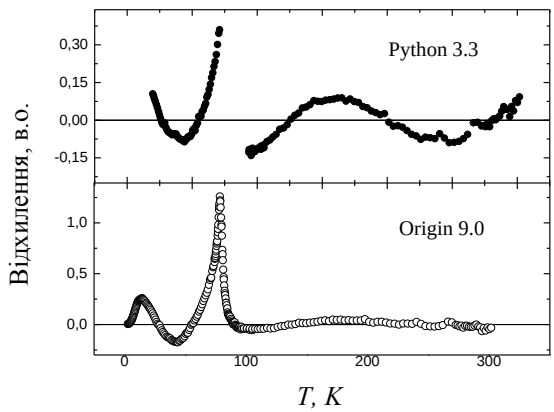


Рис. 6. Температурні залежності залишків відхилення експериментальних точок від розрахованої кривої для різних моделей апроксимації $C_p(T)/R$ кристалів ТРДС [11].

На рис. 5 показано залежність $C_p(T)/R$ для кристалів ТРДС і розраховані двома методами за виразом (2) апроксимаційні криві. Додатково наведено графік температурної похідної $dC_p(T)/RdT$, який було використано для коректного визначення області нормального ходу, у якій проводилась апроксимація. На рис. 6 наведено відповідні залежності залишків, а в таблиці 4 – зведені результати параметрів апроксимації. Варто зауважити, що при такій великій кількості параметрів вибір їхніх початкових значень суттєво впливає на кінцевий результат, тому ми задавали їх згідно отриманих в [11] розрахунків. З цих же ж міркувань немає змісту говорити про стандартну форму запису похибки.

Таблиця 4

Параметри апроксимації нормального ходу теплоємності $C_p(T)/R$ за даними [11]

Апаратний засіб	Дані авторів [11]		Origin 9.0		Python 3.3	
Метод оптимізації			Левенберг–Марквардт		Нелдер–Мід	
	Значення	Вага	Значення	Вага	Значення	Коефіцієнт ваги
Θ_{E1}, K	164,9±1,4	7	88,56	7	92,52	7,28
Θ_{E2}, K	234,6±5,7	5	152,68	5	157,41	7,97
Θ_{E3}, K	861,0±16	3	764,57	3	861,91	2,85
Θ_D, K	130,3±0,4	9	166,13	9	220,30	$9{,}69\cdot10^{-2}$
A	$(4{,}14\pm0{,}17)\cdot10^{-7}$	–	$9{,}14\cdot10^{-5}$	–	$9{,}17\cdot10^{-5}$	–

Використання бутстреппінгу для побудови статистичних розподілів вимагає значних затрат машинного часу, тому його слід проводити лише для добре апробованих моделей. Із плавного характеру кривих залишків на рис. 6 припускаємо, що вирази (2) потребують уточнення. З іншого боку, узгодження наших параметрів нелінійної апроксимації за двома методиками і даних [11] підтверджує виправданість програмного підходу із використанням математичних розширень мови Python для коректного моделювання термодинамічних властивостей фероїків із ФП 2-го роду.

Висновки

Запропоновані методи нелінійної апроксимації для вивчення критичної поведінки при сегнетоелектричних ФП можуть слугувати потужним інструментом у дослідженні властивостей перспективних матеріалів функціональної електроніки. Розглянуті в роботі теоретичні моделі загалом годяться для теоретичного опису. Існує потреба глибшого аналізу, уточнення та апробації запропонованих методик, зокрема із застосуванням бутстреппінгу.

Автори висловлюють подяку за допомогу в розрахунках і корисне обговорення результатів Н. Фтомину і В. Вістовському (Львівський національний університет імені Івана Франка), а також Р. Романишину (Фізико-механічний інститут НАН України).

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Kushnir O.S., Shopa R.Y., Polovynko I.I. Optical studies of ferroelectric phase transition in deuterated triglycine sulfate crystals // Phase Transitions, 2007 - 80, P. 89–94.
2. Кушнір О.С., Гірник І.С., Шопа Р.Я., Дзюбанський В.С., Єрмаков О.С. Особливості термічного розширення сегнетоелектричних кристалів германату свинцю з нестехіометрією // Наук. вісн.

Ужг. ун-ту. Сер. Фізика, 2011. – V. 30, P. 91–97.
3. Kushnir O., Dzyubanski O., Shopa R., Girnyk I., Romanyshyn R. Analysis for the thermal expansion of lead germanate crystals using Pippard relationship // Twelfth Internat. Young Scientists Conf. on Optics and High Technology Material Science. – Scientific works. - Kyiv, 2011. 26.
4. Буш А.А., Попова Е.А. Теплоемкость сегнетоэлектических кристаллов системы $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$ // ФТТ, 2004. – Т. 46, Вып. 5. – С. 875–880.
5. Sandvold E., Courtens E. Logarithmic correction of the electric susceptibility in paraelectric tris-sarcsine calcium chloride // Phys. Rev. B, 1983. – 27. – 5660–5668.
6. White B.D. Application of high-resolution dilatometry to the study of critical phenomena in antiferromagnetic systems. Ph D Thesis (Bozeman: Montana State University, November 2010). 341 p.
7. Johnson M.L. Nonlinear least-squares fitting methods // Methods in Cell Biology, 2008. - Vol. 84, Ch. 24, P. 781–805.
8. Molnar A.A., Vysochanskii Yu.M., Horvat A.A., Nakonechnii Yu.S. Critical phenomena in ferroelectric semiconductor crystals $Sn_2P_2S_6$: dielectric investigation // Ferroelectrics, 1997. - 192, P. 137–148.
9. Lawson C.L., Hanson R.J. Solving Least Squares Problems (SIAM, Philadelphia, 1995). 337 p.
10. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. - 736 с.
11. Matsuo T., Tanaka N., Fukai M., Yamamuro A., Inaba A., Ichikawa M. Extended least-squares analysis of heat capacities incorporating the effect of phase transitions and its application to the deuteration-induced phase transition in $Rb_3D(SO_4)_2$ // Thermochimica Acta 403, 2003. – P. 137–151.
12. Perez R.E. pyOpt: a Python-based object-oriented framework for nonlinear constrained optimization // Struct. and Multidisc. Optimiz., 2012. - 45, P. 101–118.
13. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. – М.: Наука, 1982. – 382 с.
14. Wu X., Xu J., Jin W. Thermal properties of lead germanate single crystals grown by the vertical Bridgman method // J. Cryst. Growth 2005, 282, 160–164.
15. Newmann M. Computational Physics (CreateSpace Independent Publishing Platform, Ann Arbor, 2012). 562 p.

Стаття надійшла до редакції 10.05.2013

R. Shopa, I. Girnyk, Y. Klymovych, O. Kushnir, V. Tsiumra
Ivan Franko Lviv National University
8 Kyrylo and Mefodiy Street, UA-79005 Lviv, Ukraine

NONLINEAR FITTING OF CRITICAL BEHAVIOUR OF THE DIELECTRIC SUSCEPTIBILITY AND REGULAR PART OF HEAT CAPACITY IN FERROELECTRICS WITH SECOND ORDER PHASE TRANSITIONS

Nonlinear fitting of the critical behavior of ferroelectric crystals with the second-order phase transitions is developed. A slight deviation from the Curie–Weiss law is detected in non-stoichiometric $Pb_{4.95}Ge_3O_{11}$ crystals for the temperature dependences of dielectric susceptibility. Notable differences of calculated results are noticed for different software packages used for nonlinear fitting of the dielectric susceptibility of CH_3-$(NH$-CH_2-$COOH)_3 \cdot CaCl_2$ crystals. For $Rb_3D(SO_4)_2$ crystals, a programming approach using the Debye and Einstein functions with no empirical expressions is discussed for calculations of a regular part of heat capacity. Applicability of all of the models is verified using a bootstrapping technique.

Keywords: nonlinear fitting, critical phenomena, mean-field behavior, ferroelectrics, phase transitions, Curie–Weiss law.

Р. Шопа, И. Гирнык, Ю. Климович, О. Кушнир, В. Цюмра
Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Кирилла и Мефодия, 8, 79005 г. Львов, Украина
e-mail: rshopa@yahoo.com

НЕЛИНЕЙНАЯ АПРОКСИМАЦИЯ КРИТИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ И ТЕПЛОЕМКОСТИ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ С ФАЗОВЫМИ ПЕРЕХОДАМИ ВТОРОГО РОДА

Предложен метод нелинейной аппроксимации критического поведения в кристаллах при сегнетоэлектрических фазовых переходах второго рода. Продемонстрировано незначительное отклонение от закона Кюри–Вейсса для нестехиометрических кристаллов германата свинца $Pb_{4,95}Ge_3O_{11}$ данных для температурных зависимостей диэлектрической проницаемости. Обнаружены отличия результатов, полученных с использованием различных программных пакетов для расчета параметров аппроксимации диэлектрической проницаемости кристаллов CH_3-(NH-CH_2-COOH)$_3$·$CaCl_2$. Рассмотрена программная методика расчета регулярного хода теплоемкости кристаллов $Rb_3D(SO_4)_2$ с использованием функций Дебая и Эйнштейна без привлечения эмпирических выражений. Применимость всех рассмотренных моделей проверена с использованием методики бутстреппинга.

Ключевые слова: нелинейная аппроксимация, критические явления, приближение среднего поля, сегнетоэлектрики, фазовые переходы, закон Кюри–Вейсса.

УДК 539.9; 532.11

М.М. Медулич, М.М. Майор, А.А. Когутич, С.Ф. Мотря
Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54
e-mail: mihail-mayor@rambler.ru

НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА ДІЕЛЕКТРИЧНА РЕЛАКСАЦІЯ В КРИСТАЛАХ ТИПУ $Sn_2P_2S_6$

Досліджено природу діелектричної аномалії в кристалі $Sn_2P_2S_6$, що має місце в температурному інтервалі 150-250 К. Встановлено, що діелектрична аномалія має релаксаційний характер і обумовлена переважно нелінійною складовою в діелектричному відгуку доменних стінок. Із аналізу поведінки комплексу фізичних властивостей кристала $Sn_2P_2S_6$ в даній температурній області робиться припущення, що аномальна поведінка релаксаційного відгуку доменної структури є наслідком різкого зростання ангармонізму кристалічної гратки.

Ключові слова: діелектрична проникність, сегнетоелектрики, діелектрична аномалія, нематична фаза, ангармонізм, поляризація.

Вступ

Дослідженню діелектричних властивостей кристалів типу $Sn_2P_2S_6$ в сегнетоелектричній фазі присвячено багато робіт. Однак, природа деяких явищ, що спостерігаються при низьких температурах в цих матеріалах, залишається не до кінця зрозумілою. Зокрема, це явище різкого зменшення діелектричної проникності нижче певної температури. Слід відзначити, що подібна поведінка є типовою для багатьох сегнетоелектриків: TGS [1], KDP [1], $PbTiO_3$ [2], SBN [2]. В більшості випадків вона пов'язувалася з явищем заморожування релаксаційної динаміки доменної структури. В даній роботі приведені результати досліджень природи аномальної діелектричної поведінки в кристалі $Sn_2P_2S_6$, що спостерігається в області температур 150-250 К.

Методика експерименту

Досліджувані кристали були вирощені методом хімічних транспортних реакцій [3]. Для експерименту використовувалися зразки полярного [100] зрізу (пластинки товщиною 1-2 мм і поперечними розмірами приблизно 3*3 мм). Діелектричні вимірювання проведені з допомогою вимірювача імпедансу Е7-14.

Результати і їх обговорення

Типові температурні залежності ε' і ε'' в полідоменному кристалі $Sn_2P_2S_6$ приведені на рис. 1. В цьому випадку приведені результати для високоомного зразка.

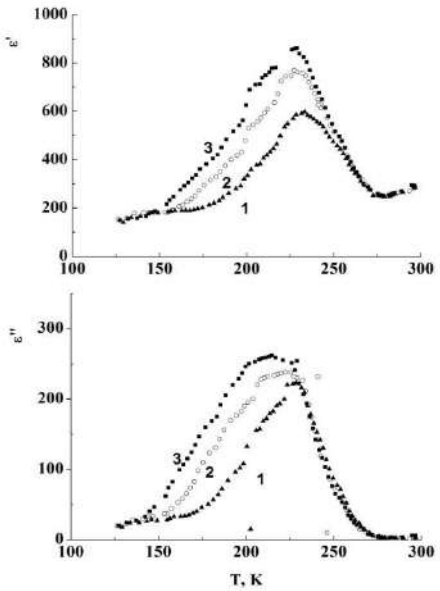


Рис. 1. Температурні залежності комплексної діелектричної проникності в кристалі $Sn_2P_2S_6$ при різних частотах вимірювального поля. 1- 10kHz, 2- 1kHz, 3 -100Hz. Напруженість вимірювального поля рівна 20V/cm

В низькоомних кристалах діелектрична поведінка якісно подібна, тільки

амплітуди максимумів ε’ і ε’’ нижчі. Вимірювання виконані через 24 години після нагріву зразків в параелектричну фазу (тобто на ”застарівших” зразках). Хоча слід зауважити, що для низькоомних кристалів різниці в діелектричній поведінці у цій області температур в залежності від часу перебування в сегнетоелектричній фазі після нагріву вище T_c не спостерігалося. Діелектричне старіння, що виражається в довготривалій релаксації (десятки годин) діелектричних властивостей, характерне тільки для високоомних зразків.

Температурні залежності ε’ і ε’’ для такого кристалу, виміряні в режимі охолодження від температур 380-390 К при двох амплітудах вимірювального поля, приведені на рис. 2.

З рисунка видно, що для температур 180-250 К, при яких в «застарівших» зразках при амплітуді вимірювального поля 20V/cm спостерігаються чіткі аномалії, у відпалених зразках (нагрітих вище T_c) ця аномалія проявляється у формі плеча як на ε’(T), так і ε’’(T) залежностях.

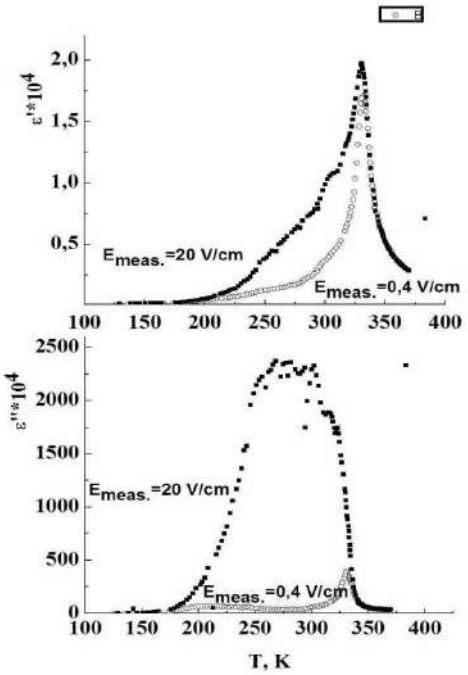


Рис. 2. Температурні залежності комплексної діелектричної проникності в кристалі $Sn_2P_2S_6$ при різних амплітудах вимірювального поля на частоті 10kHz

При цьому привертає до себе увагу той факт, що діелектрична нелінійність, яка проявляється в різних значеннях діелектричної проникності в залежності від амплітуди вимірювального поля, зникає при температурах, що відповідають низькотемпературному крилу максимуму ε’(T) (рис. 2). В поляризованих, монодоменних зразках на температурних залежностях як ε’, так і ε’’ спостерігаються значно слабші аномалії (рис. 3).

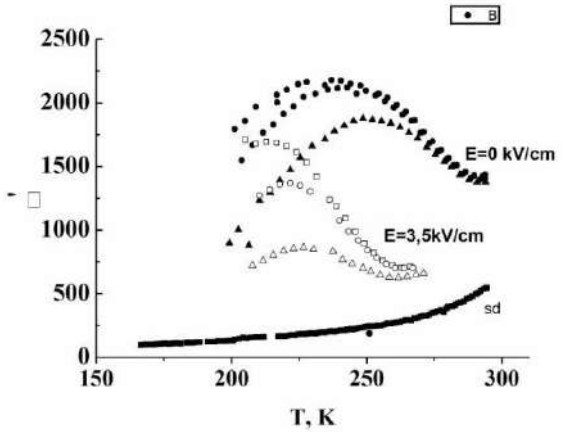


Рис. 3. Температурні залежності комплексної діелектричної проникності в кристалі $Sn_2P_2S_6$ при частотах вимірювального поля 10kHz, 1kHz, 100Hz при прикладеному постійному електричному полі, при його відсутності та для монодоменного зразка (крива sd).

Постійне електричне поле, прикладене до полідоменного зразка, викликає зменшення максимумів і їх зсув в область більш низьких температур.

Одержані результати свідчать, що спостережувані діелектричні аномалії можуть бути обумовлені нелінійним діелектричним відгуком доменної структури. Наявність чітких максимумів на температурних залежностях ε’(T) не вписується в картину типового релаксаційного ефекту. Хоча, при всьому цьому, максимуми як на залежностях ε’(T), так і ε’’(T) при збільшенні частоти вимірювального поля зсуваються вгору по температурі (рис. 1). Однак, при цьому високотемпературне крило максимумів не зсувається при зміні частоти, тобто відбувається тільки зменшення з частотою релаксаційного вкладу. Слід відзначити суттєву залежність діелектричного відгуку від амплітуди вимірювального поля (рис. 2), яка повністю зникає при температурах нижче 175 К. Очевидно, що температура, при котрій

зникає нелінійність, буде залежати від частоти вимірювального поля. В заполяризованому зразку на температурній залежності ε'' спостерігається дуже слаба аномалія, що має амплітуду на два порядки нижчу в порівнянні з полідоменним зразком.

Амплітуда аномалії в низькоомному зразку в декілька разів нижча, ніж у високоомному. Хоча в обох типах кристалів температура, при якій має місце ця аномалія, приблизно однакова.

Той факт, що діелектричні аномалії як по формі, так і по температурному положенню не залежать від якості досліджуваних зразків, свідчить про те, що роль дефектів в цьому явищі по меншій мірі незначна. Цей висновок зроблено на основі результатів дослідження кристалів з різним відхиленням від стехіометрії. Тому можна допустити, що спостережуваний ефект характерний для кристалічної структури $Sn_2P_2S_6$ і не обумовлений дефектами.

Спостережуваний в діелектричних дослідженнях ефект можна було б пов'язати з доменною структурою, однак у відзначеному температурному діапазоні спостерігаються слабі аномалії на багатьох фізичних властивостях. Зокрема, на температурній залежності піроелектричного коефіцієнту γ (рис. 4), виміряній для монодоменного зразка, починаючи від температур 180-190 К, відзначається різкий ріст. Це є свідченням про більш різке зменшення спонтанної поляризації при збільшенні температури. З цими результатами корелюють і дані про температурну поведінку головних значень показника заломлення [4]. При нагріванні вище цих температур різко збільшуються ширини ліній в низькочастотній області спектру комбінаційного розсіювання світла, включаючи м'яку моду [5], що свідчить про аномальне зростання ангармонізму кристалічної структури.

На температурній залежності теплоємності при температурах 240-245 К відмічається слаба аномалія у формі розмитого скачка [6, 7]. Сукупність згаданих експериментальних результатів свідчить, що в даному температурному діапазоні мають місце деякі структурні зміни (або зміни в

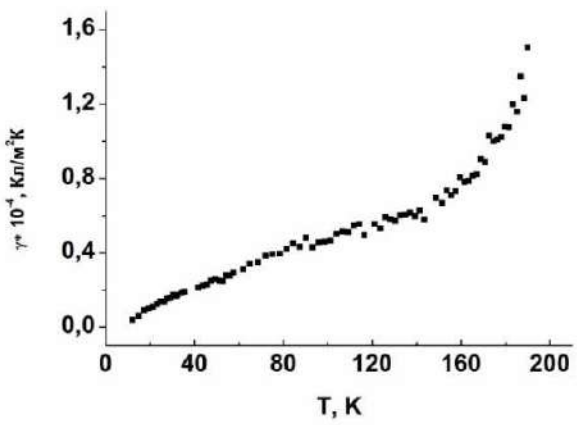


Рис. 4. Температурна залежність піроелектричного коефіцієнту в кристалі $Sn_2P_2S_6$ при низьких температурах.

динаміці кристалічної гратки). Можна вважати, що спостережувана діелектрична аномалія, яка проявляється як ефект заморожування релаксаційної динаміки, є тільки супроводжуючим ефектом змін, що відбуваються на структурному рівні.

Розрахунки, виконані в роботі [8], свідчать про те, що динаміка параметра порядку в кристалі $Sn_2P_2S_6$ імовірно є складнішою, ніж передбачалося раніше. Авторами робиться висновок, що завдяки нелінійній взаємодії мод енергетичний рельєф для динаміки параметра порядку приймає трьохямну форму. Внаслідок цього передбачається прояв ефекту заморожування "freezing effect" і наявність неполярних областей в сегнетофазі. Тому при інтерпретації результатів не слід відкидати можливість вкладу в діелектричний відгук в неполяризованих зразках збуджень, характерних для дипольних стекол. А релаксаційний ефект, що проявляється в діелектричних дослідженнях як ефект заморожування, може бути пов'язаний саме з виключенням («заморожуванням») «glassy dynamic", що співіснує з сегнетоелектричним станом. Слід згадати, що саме така ситуація реалізується в шаруватих сегнетоелектриках $CuInP_2S_6$ і $CuInP_2Se_6$. Тому, на сам кінець, слід сказати, що обидва класи матеріалів, як кристали типу $Sn_2P_2S_6$, так і типу $CuInP_2S_6$, характеризуються тією особливістю в динаміці параметра порядку, яка приводить до можливого співіснування сегнетоелектричного порядку зі станом типу

дипольного скла.

Поведінка фізичних властивостей кристалу $Sn_2P_2S_6$ в сегнетоелектричній фазі при наближенні до фазового переходу якісно узгоджується зі згаданою моделлю. Так, аномальне збільшення ангармонізму кристалічної гратки, що супроводжується більш різким зменшенням поляризації при збільшенні температури вище 180-190 К, можна зрозуміти як перехід в стан, в якому кристалічна структура в своїй динаміці набуває додаткові ступені вільності: стає імовірним знаходження структури в центросиметричному стані. Внаслідок, цього області кристалу з нульовою поляризацією можуть служити центрами закріплення доменних стінок. Коли при зменшенні температури час перебування структури в таких станах з нульовою поляризацією стає більшим, доменні границі закріплюються, що проявляється у зникненні діелектричної нелінійності і появі на температурній залежності діелектричних властивостей характерних аномалій. Тому природнім виглядає різке збільшення піроелектричного коефіцієнта при T>160 К в монодоменному зразку як наслідок більш різкого зменшення поляризації зразка за рахунок того, що з'являється імовірність для певної частини елементарних комірок знаходитися в стані з нульовою поляризацією. В спектрах комбінаційного розсіювання цей ефект проявляється як аномальне розширення ліній в низькочастотній області спектру. Таким чином можна зробити висновок, що спостережувана аномальна поведінка фізичних властивостей в області температур 180-245 К може бути пов'язана з активаційною динамікою параметра порядку в трьохямному потенціалі, що узгоджується з передбаченнями, зробленими в роботі [8].

Причиною спостережуваної аномальної поведінки багатьох фізичних властивостей, в тому числі і спостережуваного ефекту заморожування релаксаційної динаміки в діелектричному відгуку в $Sn_2P_2S_6$ глибоко в сегнетофазі, може бути поява так званої нематичної фази. В роботі [9] передбачається, що в сильно ангармонічних кристалах внаслідок теплових флуктуацій виникають локальні області з деформованою структурою, названі high temperature structure precursors (HTPS). Починаючи з деяких температур внаслідок зменшення відстані між HTPS вони починають взаємодіяти між собою, демонструючи таким чином самоорганізовану поведінку. Температура, при якій це відбувається, асоціюється з появою в сегнтетофазі нематичної фази. На користь цієї ідеї свідчить ряд експериментальних результатів. Зокрема, аномальне збільшення ангармонізму кристалічної гратки, що проявляється в різкому розширенні ліній в спектрах комбінаційного розсіювання, починається вище температури приблизно 170 К. В результаті спектри КР з наближенням до сегнетоелектричного фазового переходу трансформуються в спектри, характерні для сильно розупорядкованих структур [10].

Прямим доказом того, що монодоменізований кристал $Sn_2P_2S_6$, починаючи від температур ~150К, починає частково деполяризовуватися, є результат піроелектричних вимірювань (рис. 4).

Оскільки нематична фаза є нерівноважним станом, то слід очікувати, що її прояви будуть залежати від багатьох факторів, таких, як умови вимірювання, і очевидно, дефектності зразків. Так, у твердих розчинах $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ з невеликим заміщенням сірки на селен (x=0.1-0.2) практично зафіксувати діелектричну аномалію в сегнетоелектричній фазі не вдається. Це при тому, що ангармонізм кристалічної гратки з наближенням до точки Лівшиця з x=0.28 на T-x фазовій діаграмі зростає [4]. Можна припустити, що дефекти кристалічної гратки, індуковані заміщеннями в аніонній підгратці, перешкоджають формуванню нематичної фази.

Той факт, що амплітуда діелектричних аномалій в монодоменізованих зразках на порядок менша, ніж в неполяризованих зразках, дозволяє припустити, що локальній неполярній області нематичної фази енергетично вигідно формуватися на доменній стінці, змінюючи її профіль – найбільш імовірно розширюючи її. В загальних рисах, в обох згаданих моделях як наслідок сильного ангармонізму кристалічної гратки є співіснування в широкому

температурному інтервалі сегнетоелектричної фази і неполярної фази. Прямим доказом існування неполярних областей в сегнетоелектричній фазі в $Sn_2P_2S_6$ служать результати спостереження доменної структури з допомогою п'єзоелектричного мікроскопа [11].

Слід сказати, що в кристалі $Sn_2P_2Se_6$ аномальна поведінка властивостей [12] в сегнетоелектричній фазі відмічається при температурі приблизно 75 К. В загальних рисах аномалії фізичних властивостей подібні до виявлених в $Sn_2P_2S_6$, за винятком того, що для селеніда в діелектричних властивостях аномалії значно слабші.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Huang Y.N., Wang X. Li, Y.N., Shen H.M., Zhang Z.F., Fang C.S., Zhuo S.H., Fung P.C.W. Domain freezing in potassium dihydrogen phosphate, triglycine sulphate, and CuAlZnNi // Phys.Rev.B. – 1997. – 55. – P. 16159-16166.
2. Hegenbarth E. Proceeding 6-th International symposium "High-Purity materials in Science and Technology" // Dresden. – 1985. – P. 94.
3. Гурзан М.И., Корда Н.Ф., Высочанский Ю.М., Майор М.М. Получение и некоторые свойства кристаллов $Sn_2P_2S_6$ и $Sn_2P_2Se_6$ // Всесоюзная конференция по материаловедению халькогенидных и кислородосодержащих полупроводников. – Черновцы. – 1986. – Т.1. – С. 199.
4. Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю. Сегнетоелектрики семейства $Sn_2P_2S_6$ в окрестности точки Лифшица. – Львов. – 1994. – 264 с.
5. Eijt S. Structure and dynamics of type 2 incommensurate crystals. A study of the $Sn_2P_2Se_6$ group // PhD dissertation. Nijmegen. – 1997. – 170 p.
6. Moriya K., Kumiyoshi H., Tashita K., Ozaki Y., Jano Sh. and Matsuo T. Ferroelectric phase transition in $Sn_2P_2S_6$ and $Sn_2P_2Se_6$ crystals // J.Phys.Soc.Japan. – 1998. – V.67. – P. 3505-3511.
7. Майор М.М., Коперльос Б.М., Савченко Б.А., Гурзан М.И., Морозова О.В., Корда Н.Ф. Теплоемкость и линейное расширение кристаллов $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ в области фазовых переходов // ФТТ. – 1983. – Т.25. – С. 214-223.
8. Rushchanskii K.Z., Vysochanskii Yu.M., Strauch D. Ferroelectricity, nonlinear dynamics and relaxation effects in monoclinic $Sn_2P_2S_6$ // Phys. Rev. Lett. – 2007. – V.99. – P. 207601-1 -207601-4.
9. Fu J. On the Landau theory of phase transition: a hierarchical dynamic model // J. Phys: Condens. Matter. – 2013. – 25. – P. 075903-075909.
10. Loosderecht van P.H.M., Maior M.M., Molnar S.B., Vysochanskii Yu.M., Bentum van P.J.M., Kempen van H. Raman study of the ferroelectric semiconductor $Sn_2P_2Se_6$ // Phys. Rev.B. – 1993. – V.48, N9. – P. 1070-1077.
11. Kiselev D.A., Rushchanskii K.Z., Bdikin I.K., Malinkovoch M.D., Parkhomenko Y.N. and Vysochanskii Yu.M. Theoretical Prediction and Direct Observation of Metastable Non-Polar Regions in Domain Structure of $Sn_2P_2S_6$ Ferroelectrics with Triple-Well Potential // Ferroelectrics. – 2012. – 438. – P. 55-67.
12. Різак В.М., Різак І.М., Семак Д.Г. Функціональні халькогенідні напівпровідники / Різак В.М., Різак І.М., Семак Д.Г. – Ужгород: Закарпаття, 2001. - 210 с.

Стаття надійшла до редакції 19.06.13

M.M. Medulych, M.M. Maior, A.A. Kohutych, S.F. Motrja
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

LOW-TEMPERATURE DIELECTRIC RELAXATION IN CRYSTALS OF $Sn_2P_2S_6$

The nature of dielectric anomaly observed in $Sn_2P_2S_6$ crystal in the temperature range 150-250 K was studied. It has been found that the anomaly has relaxation character and it is predominantly caused by non linear contribution in dielectric response of domain walls. Analyzing behavior of physical properties of $Sn_2P_2S_6$ crystal in the given temperature range it is suggested that the anomalous behavior of the dielectric response of the domain structure resulted from sharp increase in unharmonicity of the crystal structure.

Keywords: permittivity, ferroelectrics, dielectric anomaly, nematic phase, anharmonicity, polarization.

М.М. Медулич, М.М. Майор, А.А. Когутич, С.Ф. Мотря
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ ТИПА $Sn_2P_2S_6$

Исследовано природу диэлектрической аномалии в кристалле $Sn_2P_2S_6$, которая наблюдается в температурном интервале 150-250 К. Установлено, что аномалия имеет релаксационный характер и обусловлена преимущественно нелинейной составляющей в диэлектрическом отклике доменных стенок. Из анализа поведения комплекса физических свойств кристалла $Sn_2P_2S_6$ в данной температурной области делается вывод, что аномальное поведение релаксационного отклика доменной структуры есть следствие резкого увеличения ангармонизма кристаллической структуры.

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость, сегнетоэлектрики, диэлектрическая аномалия, нематическая фаза, ангармонизм, поляризация.

УДК 536.424.5:538.913

М.И. Козак, Р.М. Биланич, В.Н. Жихарев
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54
e-mail: kozakmi@ukr.net

ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$

В работе впервые произведены измерения показателей преломления эллипсометрическим методом для сегнетоэлектрических кристаллов моноклинной сингонии $Sn_2P_2S_6$ и $Pb_2P_2S_6$, а также некоторых их твердых растворов. В связи с тем, что один из кристаллографических углов только незначительно отличается от прямого угла (91.15°), то расчет для моноклинного кристалла производится с незначительной потерей точности, как для орторомбического кристалла. Показана также особенность отклонения твердых растворов от строгой оптической анизотропии, проявляющейся в неоднозначности определения главных значений диэлектрического тензора, показателей преломления, что, по-видимому, связано с отсутствием трансляционной симметрии в подрешетках замещающихся атомов Pb и Sn.

Ключевые слова: $Sn_2P_2S_6$, сегнетоэлектрик, твердый раствор, эллипсометрия.

Введение

Твердые растворы с общей химической формулой $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ интересуют исследователей своими нелинейными оптическими [1, 2] и сегнетоэлектрическими свойствами [3]. В практических целях они используются в пиро- и пьезоэлектрических преобразователях [4], тепловых и акустических приемниках, поскольку имеют хорошую пироэлектрическую добротность и пьезоэлектрическую чувствительность [5], выступают как перспективные материалы динамической голографии [6] и нелинейной оптики в инфракрасной области.

Гексатиогиподифосфат олова $Sn_2P_2S_6$, а также его химические аналоги $Pb_2P_2S_6$ и совместные твердые растворы $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$ являются ионно-ковалентными кристаллами, которые похожи по природе химических связей и параметрам кристаллической решетки. При комнатной температуре кристалл $Sn_2P_2S_6$ относится к моноклинной сингонии и описывается пространственной группой *Pc*. Подробно кристаллическая структура описана в работах [7, 8]. Рассматриваемые объекты можно вырастить как методом Бриджмена, так и методом химических газотранспортных реакций. Для кристаллов, полученных как первым, так и вторым методами существует разброс диэлектрических и электрофизических свойств, который возникает из-за отклонений от стехиометрии при росте [9] диэлектрической проницаемости очень желательно производить для каждой из партий выращенных образцов.

Твердые растворы $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$ являются фотосегнетоэлектрическими полупроводниками и для них представляет интерес исследование не только диэлектрических, но и оптических свойств. Определение показателей преломления (ПП) света для моноклинного кристалла в кристаллооптике само по себе представляет интересную непростую задачу. С другой стороны, значения ПП необходимы при применении таких мощных спектроскопических методов, как например, метод рассеяния Мандельштама-Бриллюэна. Традиционно для измерений ПП используется так называемый метод призмы. В настоящей работе предложено с этой целью использовать эллипсометрический метод, являющийся по сути не только альтернативным, но и таким, что привносит множество преимуществ. Преимущества данного метода, во-первых, заключаются в трудоемкости. Для измерения показателя преломления методом призмы необходимо

изготовить соответственно три образца для двухосного кристалла. В то время, как для метода эллипсометрии достаточно одного образца. Во-вторых, из эллипсометрических измерений можно получать не только главные значения ПП, а и значения ПП при различных углах падения лазерного пучка. Из подобных оптических исследований можно делать некоторые выводы о структуре, что особенно важно для твердых растворов.

В данной работе исследовались образцы кристаллов: чистые $Sn_2P_2S_6$, $Pb_2P_2S_6$ и твердые их растворы $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$ для y=20, 30 и 45 % свинца. Образцы изготовлялись в виде куба с длиной ребра около 1 см, вырезанного нормально к кристаллографическим осям. Измерения производились при помощи эллипсометра ЛЭФ-3М-1, оборудованного He-Ne лазером с длиной волны 6328 Å. Расчеты проводились при помощи разработанной компьютерной программы.

Теория и эксперимент

Выберем систему координат таким образом, чтобы ось *z* была направлена по нормали в среду кристалла, оси *x* и *z* образовывали плоскость падения луча, а ось *y* так, чтобы Декартова система координат *xyz* была правой.

Будем использовать электро-динамическую систему уравнений Максвелла в системе единиц Гаусса таким образом, чтобы все эффекты от действия внешнего светового поля на заряды (связанные и свободные) в среде кристалла были учтены в комплексном диэлектрическом тензоре (ДТ) **ε**, связывающем поле электрической напряженности **E** и поле электрической индукции **D**:

$$\mathbf{D} = \boldsymbol{\varepsilon}\mathbf{E}. \qquad (1)$$

Кроме того, пусть в ДТ будут «зашиты» эффекты вследствие отклонения от единицы магнитной проницаемости μ. Положив μ = 1, а значит и **H** ≡ **B**, мы считаем поля магнитной напряженности и магнитной индукции неразличимыми [10]. Таким образом, возьмем вихревые уравнения [10]

$$\operatorname{rot}\mathbf{H} = \frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \qquad (2)$$

$$\operatorname{rot}\mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, \qquad (3)$$

где *c* – скорость света в вакууме.

Будем предполагать зависимость всех полей от времени гармонической – **E**, **D**, **H** ~ exp(*i*ω*t*), ω – круговая частота, *t* – время.

Диэлектрический тензор для моноклинного кристалла

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & \varepsilon_{xz} \\ 0 & \varepsilon_{yy} & 0 \\ \varepsilon_{zx} & 0 & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix}, \qquad (4)$$

заменим с небольшой потерей точности (~ 1° отклонения оси) диэлектрическим тензором для орторомбического кристалла: **ε** = [$\delta_{ij}\varepsilon_{ij}$], δ – символ Кронеккера. Тогда уравнения (2), (3) совместно с материальным уравнением (1) дают скалярную систему шести дифференциальных уравнений относительно неизвестных функций E_x, E_y, E_z, H_x, H_y, H_z. Для падающей на плоскость раздела кристалла с воздухом волны единичной амплитуды exp(−*i***kr**), **k** – волновой вектор, **r** – радиус-вектор, если волновой вектор в плоскости падения, можем положить $\partial/\partial y \equiv 0$ в виду симметрии задачи по оси *y*, а $\partial/\partial x \equiv -ik_x$, как изложено в теории 4×4-матричного формализма [11]. Выразив E_z через H_y, а H_z через E_y в результате получим систему только четырех уравнений:

$$\begin{pmatrix} ik_0\varepsilon_{xx} & 0 & 0 & -\partial/\partial z \\ 0 & (i/k_0)(k_0^2\varepsilon_{yy} - k_x^2) & \partial/\partial z & 0 \\ 0 & \partial/\partial z & ik_0 & 0 \\ -\partial/\partial z & 0 & 0 & (i/k_0\varepsilon_{zz})(k_0^2\varepsilon_{zz} - k_x^2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ H_x \\ H_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}^T \qquad (5)$$

где $k_0 = \omega/c = 2\pi/\lambda$ – абсолютное значение волнового вектора в вакууме, λ – длина волны в вакууме, символ «T» обозначает транспонирование. Система (5) раскладывается на две независимые системы двух уравнений:

$$\begin{pmatrix} (i/k_0)(k_0^2\varepsilon_{yy} - k_x^2) & \partial/\partial z \\ \partial/\partial z & ik_0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} E_y \\ H_x \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad (10)$$

$$\begin{pmatrix} ik_0\varepsilon_{xx} & -\partial/\partial z \\ -\partial/\partial z & (i/k_0\varepsilon_{zz})(k_0^2\varepsilon_{zz} - k_x^2) \end{pmatrix}\begin{pmatrix} E_x \\ H_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad (11)$$

Первая система (10) дает волновое уравнение для s-волны:

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}z^2} + (k_0^2\varepsilon_{yy} - k_x^2)\right]F = 0 \qquad (12)$$

где $F = \{E_y$ или $H_x\}$, а вторая (11) – для p-волны:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\varepsilon_{xx}}{\varepsilon_{zz}}(k_0^2\varepsilon_{zz} - k_x^2)\right]F = 0, \qquad (13)$$

где $F = \{E_x$ или $H_y\}$.

Решая волновые уравнения для среды, из которой падает волна, вакуум (воздух), и среды кристалла, а далее сшивая соответствующие решения на границе данных сред, мы получаем коэффициенты отражения для s- и p-поляризаций – r_s и r_p, соответственно [12]. Как известно [13], через коэффициенты отражения выражаются эллипсометрические углы Ψ и Δ, а именно:

$$r_p/r_s = \mathrm{tg}\Psi\cdot\exp(i\Delta). \qquad (14)$$

Уравнение (14) называется основным эллипсометрическим уравнением. В него неявно, через коэффициенты отражения входят диэлектрические проницаемости, а значит и показатели преломления: $n=\varepsilon^{1/2}$. Мы строим алгоритм определения ПП следующим образом. Из экспериментальной части работы нам известно эллипсометрические углы Ψ_i^*, Δ_i^* для углов падения лазерного пучка ϕ_i, i=1,…, M, где M – количество точек измерения. Далее мы строим функцию среднеквадратического отклонения экспериментальных углов Ψ_i^*, Δ_i^* и теоретически предполагаемых Ψ_i, Δ_i, рассчитанных для пробных значений $n_x = \varepsilon_{xx}^{1/2}$, $n_y = \varepsilon_{yy}^{1/2}$, $n_z = \varepsilon_{zz}^{1/2}$ из некоторой доверительной области:

$$\sigma = \sigma[\Psi_i^*, \Delta_i^*, \Psi_i(n_x, n_y, n_z), \Delta_i(n_x, n_y, n_z)].$$

В методологическом плане мы наводим на рис. 1 измеренные эллипсометрические углы для рассматриваемых кристаллов в широкой области изменения угла падения. Как видно из рис. 1, кривые сливаются при увеличении угла Ψ. Эти значения соответствуют углу падения в сторону уменьшения и в сторону увеличения от угла Брюстера. Таким образом, наиболее информативными являются эллипсометрические данные, измеренные около псевдоугла Брюстера.

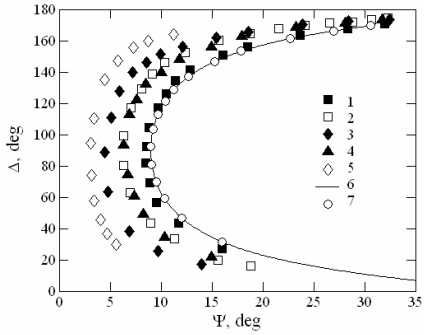


Рис. 1. Экспериментально измеренные эллипсометрические углы для: 1 – $Sn_2P_2S_6$, 2 – $(Pb_{20}Sn_{80})_2P_2S_6$, 3 – $(Pb_{30}Sn_{70})_2P_2S_6$, 4 – $(Pb_{45}Sn_{55})_2P_2S_6$, 5 – $Pb_2P_2S_6$, 6 – расчет с мелким шагом (0.1 °), 7 – расчет в точках измерения для $Sn_2P_2S_6$.

Численный эксперимент показывает, что достаточно использовать в принципе три точки около главного угла, а то и одну точку, максимально приближенную к $\Delta = \pi/2$. На рис. 2 приведены значения эллипсометрических углов для канонического кристалла $Sn_2P_2S_6$ в окрестности главного значения угла падения.

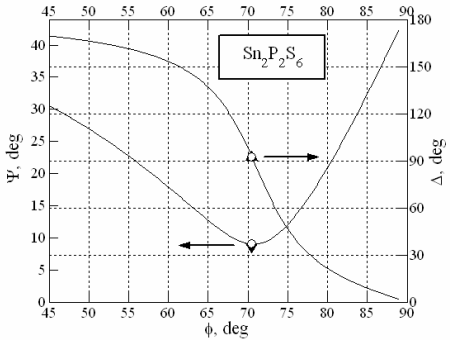


Рис. 2. Эллипсометрические углы кристалла $Sn_2P_2S_6$ около главного значения угла падения. Темный маркер – эксперимент, светлый маркер – расчет, линия – расчет экстраполированных

значений для других углов падения.

Теоретически решение задачи должно отвечать минимальному значению функции σ. Однако, как показал численный эксперимент положиться на чисто программное определение решения нельзя. Как видно из графиков функции σ для кристалла $Sn_2P_2S_6$, приведенных на рис. 3, минимум функции невязки может давать ложное решение.

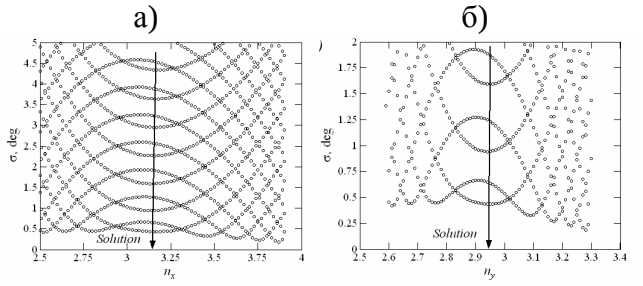


Рис. 3. Графики зависимостей σ от ПП: а) n_z и б) n_y. Точки решения, указанные стрелками.

В связи со сказанным сделаем еще одно методологическое замечание – поиск решения следует осуществлять, как давно называлось, «машинно-ручным методом». Из рис. 3 видно, что распределение σ относительно пробных значений ПП имеет довольно четкую структуру, из которой разумно предположить положения точек решения. Подтверждением справедливости настоящих рассуждений служит отличное согласование значений ПП для хорошо изученного кристалла $Sn_2P_2S_6$, полученных в данной работе и измеренных методом призмы [14,15] – $n_x = 3.088$, $n_y = 2.928$, $n_z = 3.133$.

Результат и обсуждения

В результате эллипсометрических измерений мы получили ПП чистых кристаллов $Sn_2P_2S_6$ и $Pb_2P_2S_6$, а также некоторых их твердых растворов $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$ (y=0.2, 0.3 и 0.45), которые приведены на рис. 4. Кроме этого мы провели небольшой опыт по оценке изменений в структуре твердых растворов. Для этого были произведены измерения не в одной из четырех эллипсометрических идеальных зон [13], а в двух таких зонах. Оптически это значит, что электрический вектор зондирующего линейно поляризованного света колеблется вдоль двух ортогональных направлений. Для «правильного» кристалла результат, естественно, не должен зависеть от зоны измерения, т.е. от направления колебания вектора **E**. Однако, для твердого раствора, как следовало ожидать, такая зависимость будет, если расположение атомов Sn и Pb не является взаимно упорядоченным. Результат, приведенный на рис. 4, показывает истинность данных рассуждений. Возможность проведения подобного анализа демонстрирует преимущества метода эллипсометрии над другими методами.

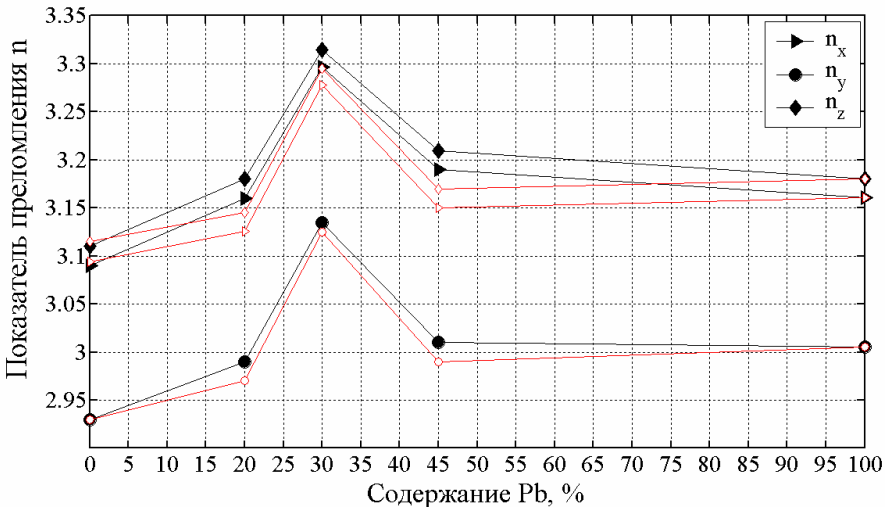


Рис. 4. Показатели преломления твердых растворов $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$ (y=20, 30 и 45 % содержания свинца), измеренных в двух различных идеальных эллипсометрических зонах (светлый и темный маркер).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гомоннай А.В., Грабар А.А., Высочанский Ю.М. и др. Расщепление фазового перехода в сегнетоэлектрических твердых растворах // ФТТ. – 1981. – Т. 23, № 12. – С. 3602–3607.
2. Высочанский Ю.М., Фурцев В.Г., Хома М.М. и др. Расщепление сегнетоэлектрического фазового перехода в поле лазерного излучения и его самофокусировка // ЖЭТФ. – 1985. – Т. 89, № 9. – С. 939–945.
3. Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю., Ворошилов Ю.В. и др. Модель фазового перехода в сегнетополупроводнике $Sn_2P_2S_6$ и динамика его решетки // ФТТ. – 1979. – Т. 21, № 8. – С. 2402–2408.
4. Ворошилов Ю.В., Сливка В.Ю. Анoксидные материалы для электронной техники. – Львов: Выща шк., 1989. – 200 с.
5. Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю. Сегнетоэлектрики семейства $Sn_2P_2S_6$. Свойства в окресности точки Лифшица. – Львов: Выща шк., 1994. – 264 с.
6. Grabar A.A., Jazbinšek M., Shumelyuk A.N. et al. Photorefractive effects in $Sn_2P_2S_6$ // Springer Series in Optical Sciences. – 2007. – V. 114. – P. 327-362.
7. Nitshe R., Wild P. Crystal growth of metal – phosphorus-sulfur compounds by vapor transport // Mat. Res. Bull. – 1970. – V. 5, № 6. – P. 419–424.
8. Becker R., Brockner W. Kristallstruktur und Schwingungsspektren des Di-Blei-Hexathiohypodiphosphates $Pb_2P_2S_6$ // Z. Naturforsch. – 1983. – K. 38a. – S. 874 – 879.
9. Майор М.М. Диэлектрические свойства кристаллов $Sn_2P_2S_6$ в зависимости от условий их получения // ФТТ. – 1999. – Т. 41, № 8. – С. 1456-1461.
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. – М.: Наука, 1982. – 624 с.
11. Berreman D.W. // J. OSA. – 1972. – Vol. 62. – P. 502-510.
12. Козак М.И., Жихарев В.Н., Студеняк И.П., Сейковский И.Д. Эллипсометрическое определение оптических констант тонких пленок стеклообразного As_2S_3 в области слабого поглощения // Опт. и спектр. – 2006. – Т. 101, №4. – С.604-606.
13. Аззам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. – М.: Мир, 1981. – 584 с.
14. Грабар А.А., Высочанский Ю.М., Перечинский С.И. и др. // ФТТ. – 1984. – Т. 26, № 11. – С. 3469.
15. Haertle D., Caimi G., Haldi A. et al. Electro-optical properties of $Sn_2P_2S_6$ // Opt. commun. – 2003. – Vol. 215. – P. 333-343.

Стаття надійшла до редакції 10.06.2013

M.I. Kozak, R.M. Bilanich, V.N. Zhickarev
Uzhhorod State University, 88000, Uzhhorod, Voloshina Str., 54

ELLIPSOMETRY STUDY OF OPTICAL PARAMETERS OF FERROELECTRIC SOLID SOLUTIONS $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$

For the first time measured the refractive indices of the ellipsometric method for ferroelectric crystals monoclinic $Sn_2P_2S_6$ and $Pb_2P_2S_6$, and their solid solutions. Due to the fact that one of the corners of the crystallographic differs only slightly from a right angle (91.15°), the calculation for the monoclinic crystal is produced with negligible loss of accuracy for both the orthorhombic crystal. Also shown is the feature of the solid solutions deviation from strict optical anisotropy, which manifests itself in the ambiguity of determining the principal values of the dielectric tensor and the refractive index, which apparently is due to the lack of translational symmetry in the subgrates substitutable Pb and Sn.

Keywords: $Sn_2P_2S_6$, ferroelectric solid solution, ellipsometry.

М.І. Козак, Р.М. Біланич, В.М. Жихарєв
Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

ЭЛІПСОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$

В роботі вперше виконані вимірювання показників заломлення еліпсометричним методом для сегнетоелектричних кристалів моноклінної сингонії $Sn_2P_2S_6$ і $Pb_2P_2S_6$, а також деяких їх твердих розчинів. В зв'язку з тим, що один із кристалографічних кутів лише незначно відрізняється від прямого кута (91.15°), то розрахунок для моноклінного кристала проводився з незначною втратою точності, як для орторомбічного кристала. Показана також особливість відхилення твердих розчинів від строгої оптичної анізотропії, що проявляється в неоднозначності визначення головних значень діелектричного тензора, показників заломлення, що напевно зв'язано з відсутністю трансляційної симетрії в підгратках заміщуваних атомів Pb и Sn.

Ключові слова: $Sn_2P_2S_6$, сегнетоелектрик, твердий розчин, еліпсометрія.

УДК 538.9

В.В. Біланчук[1], Й.Й. Раті[1], І.П. Студеняк[1], Ю. Баніс[2]
[1]Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46
[2]Вільнюський університет, Литва, LT-2040, Вільнюс, алея Саулетіко, 9

ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ ТА КРАЙ ПОГЛИНАННЯ КРИСТАЛІВ Cu_7SiS_5I

В роботі наведено результати експериментальних досліджень частотної та температурної поведінки електропровідності суперіонного кристала Cu_7SiS_5I в частотному діапазоні $1.0\cdot10^6$–$1.2\cdot10^9$ Гц та температурному інтервалі 100-300 К. За результатами досліджень спектральних залежностей коефіцієнта поглинання показано, що в інтервалі температур 77-300 К край поглинання має експоненціальну форму, а його температурна поведінка описується правилом Урбаха. Встановлено, що температурні залежності таких параметрів урбахівського краю поглинання як оптична псевдощілина та урбахівська енергія описуються в рамках моделі Ейнштейна.

Ключові слова: суперіонний кристал, електропровідність, край поглинання, правило Урбаха, оптична псевдощілина.

Вступ

Дослідження нових технологічних суперіонних провідників є важливим завданням у час зростаючої необхідності в додаткових джерелах енергії. Суперіонні кристали Cu_7SiS_5I належать до сполук зі структурою аргіродиту, характеризуються високою іонною провідністю та власною структурною невпорядкованістю [1]. На практиці такі матеріали використовуються для виготовлення акумуляторних батарей, паливних комірок, газових сенсорів та інших електрохімічних пристроїв [2]. Деякі фізичні властивості суперіонних провідників системи Cu_7GeS_5I–Cu_7SiS_5I вивчалися в роботі [3]. Особливості хімічної взаємодії в системі Cu_7GeS_5I – Cu_7SiS_5I досліджувалися за допомогою рентгеноструктурного, мікроструктурного та денсиметричного аналізів. При заміщенні атомів Ge атомами Si виявлено короткохвильове зміщення спектрів дифузного відбивання в кристалах $Cu_7(Ge_{1-x}Si_x)S_5I$ [3].

Метою роботи є температурні дослідження електропровідності та краю оптикного поглинання, природи електрон-фононної взаємодії, а також вивчення впливу температурного та структурного розупорядкування на процеси оптичного поглинання в суперіонних кристалах Cu_7SiS_5I.

Експериментальна частина

Кристали Cu_7SiS_5I вирощувалися методом хімічних транспортних реакцій. Для проведення синтезу розраховані у стехіометричній кількості Cu, Si, S та CuI поміщалися у кварцеві ампули. У ролі транспортуючого агента використовувався CuI. Дослідження комплексної електричної провідності проводилися у діапазоні частот $1.0\cdot10^6$–$1.2\cdot10^9$ Гц у температурному інтервалі 100–300 К за допомогою коаксіального імпедансного спектрометра [4]. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання вивчалися в інтервалі температур 77-300 К за допомогою граткового монохроматора МДР-3; для низькотемпературних досліджень використовувався кріостат типу “Утрекс” [5].

Результати та обговорення

Слід зазначити, що вимірювання реальної об’ємної електричної провідності обмежувалися низькими частотами (до МГц-діапазону) із-за наявності контактних ефектів. У зв’язку з цим на частотних залежностях електричної провідності σ' спостерігаються внески від проявів об’ємної електричної провідності та контактного ефекту (рис. 1). Встановлено, що з ростом температури величина σ' лінійно збільшується, слідуючи закону

Арреніуса, що свідчить про термоактиваційну природу електричної провідності.

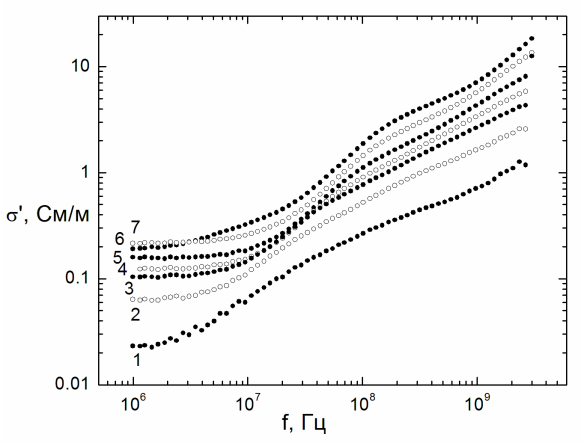


Рис. 1. Частотні залежності дійсної частини електропровідності σ' кристала Cu_7SiS_5I при різних температурах *T*, К: 1 – 141, 2 – 164, 3 – 184, 4 – 200, 5 – 222, 6 – 261, 7 – 298.

Ізоабсорбційні дослідження краю оптичного поглинання кристалів Cu_7SiS_5I показали, що в інтервалі температур 77–300 К не спостерігається ніяких особливостей, що вказує на відсутність фазових переходів у досліджуваному температурному інтервалі. На відміну від Cu_6PS_5I, у кристалі Cu_7SiS_5I, як і в кристалі Cu_7GeS_5I, при низьких температурах на краю поглинання екситонні смуги не спостерігаються, а край поглинання (рис. 2) в області прямих оптичних переходів має експонентціальну форму, що описується емпіричним правилом Урбаха [6]:

$$\alpha(h\nu,T) = \alpha_o \cdot \exp\left[\frac{\sigma(h\nu - E_0)}{kT}\right], \quad (1)$$

де $E_U = kT/\sigma$ – урбахівська енергія, σ – параметр крутизни краю поглинання, α_0 та E_0 – координати точки збіжності урбахівського "віяла". Координати точки збіжності урбахівського краю поглинання α_0 та E_0 для кристала Cu_7SiS_5I наведено в табл. 1.

Оцінка енергії ефективного фонона $\hbar\omega_p$, який бере участь у формуванні краю поглинання, проводилася за допомогою температурної залежності параметра σ (див. вставку на рис. 2), що характеризує нахил краю поглинання, та за відомою формулою Мара [7]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \left(\frac{2kT}{\hbar\omega_p}\right) \cdot th\left(\frac{\hbar\omega_p}{2kT}\right), \quad (2)$$

де $\hbar\omega_p$ – енергія ефективного фонона в одноосциляторній моделі, що описує електрон-фононну взаємодію (ЕФВ); σ_0 – параметр, зв'язаний з постійною ЕФВ g співвідношенням σ_0=2/3g. За допомогою (2) також отримано параметр σ_0, який характеризує величину ЕФВ. Для кристала Cu_7SiS_5I, як і для кристала Cu_7GeS_5I, значення параметра σ_0<1, що свідчить про сильну ЕФВ. Значення параметрів $\hbar\omega_p$ та σ_0 наведено в табл. 1.

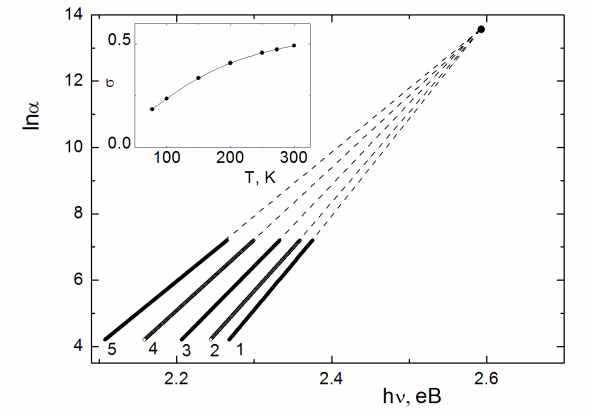


Рис. 2. Спектри краю поглинання кристала Cu_7SiS_5I при різних температурах *T*, К: 1 – 77, 2 – 150, 3 – 200, 4 – 250, 5 – 300. На вставці наведено температурну залежність параметра σ.

Поява урбахівських ділянок на довгохвильових "хвостах" краю поглинання в твердих тілах пояснюється проявом ефектів ЕФВ. Для кристалів родини аргіродитів найбільш придатною для пояснення правила Урбаха з позиції ЕФВ виявляється модель Доу-Редфілда [8]. Згідно з моделлю Доу-Редфілда урбахівська форма краю поглинання, виникає внаслідок взаємодії електрона з мікроелектричними полями LO–фононів в іонних кристалах та заряджених домішок у напівпровідниках [9].

Таблиця 1

Параметри урбахівського краю поглинання та параметри ЕФВ кристалів Cu_7GeS_5I та Cu_7SiS_5I

Кристал	Cu_7GeS_5I	Cu_7SiS_5I
α_0, см$^{-1}$	1.1×10^6	7.8×10^5
E_0, еВ	2.371	2.593
$\hbar\omega_p$, меВ	28.7	43.1
σ_0	0.81	0.60
θ_E, К	333	511
$(E_U)_0$, меВ	17.8	35.9
$(E_U)_1$, меВ	35.1	75.1
E_g^* (300K), еВ	2.125	2.250
E_U (300K), меВ	35.0	52.0
$E_g^*(0)$, еВ	2.247	2.365
S_g^*	8.5	12.3

Для підтвердження застосовності моделі Доу-Редфілда для опису ЕФВ використано підхід, запропонований у [10]. В рамках цього підходу було побудовано графічну залежність між $E_g^*(T)th(\hbar\omega_p/2kT)$ та $\left[1-th(\hbar\omega_p/2kT)\right]$ (рис. 3). Її лінійний характер підтверджує ефективність застосування моделі Доу-Редфілда до опису ЕФВ у кристалі Cu_7SiS_5I.

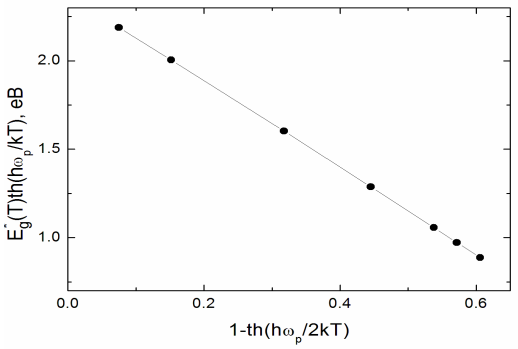


Рис. 3. Залежність між $E_g^*(T)th(\hbar\omega_p/2kT)$ та $\left[1-th(\hbar\omega_p/2kT)\right]$ для кристала Cu_7SiS_5I.

За результатами аналізу краю поглинання було отримано температурні залежності ширини оптичної псевдощілини E_g^* та урбахівської енергії E_U (рис. 4), які добре описуються в рамках моделі Ейнштейна за допомогою співвідношень [11, 12]:

$$E_g^*(T) = E_g^*(0) - S_g^* k\theta_E\left[\frac{1}{\exp(\theta_E/T)-1}\right], \quad (3)$$

$$(E_U) = (E_U)_0 + (E_U)_1\left[\frac{1}{\exp(\theta_E/T)-1}\right], \quad (4)$$

де $E_g^*(0)$ та S_g^* – відповідно ширина оптичної псевдощілини при 0 К та безрозмірна константа; $(E_U)_0$ та $(E_U)_1$ – постійні величини, θ_E – температура Ейнштейна, яка відповідає усередненій частоті фононних збуджень системи невзаємодіючих гармонічних осциляторів. Слід зазначити, що експериментальні залежності E_g^* та E_U добре описуються за допомогою співвідношень (3) та (4) з параметрами підгонки, значення яких наведено в табл. 1. Розраховані за допомогою (3) та (4) температурні залежності E_g^* та E_U наведено на рис. 4 у вигляді суцільної та штрихованої ліній.

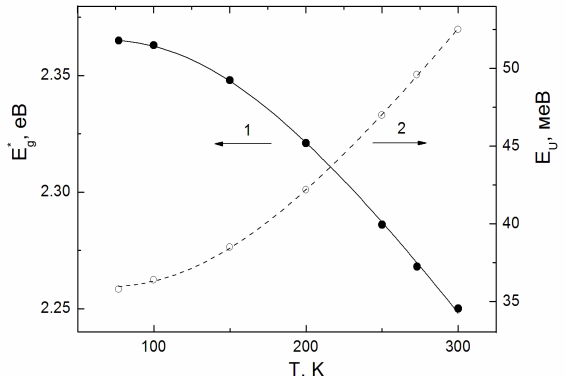


Рис. 4. Температурні залежності ширини оптичної псевдощілини E_g^* (1) та урбахівської енергії E_U (2) кристала Cu_7SiS_5I.

В роботі [13] було показно, що енергетична ширина урбахівського краю поглинання визначається температурним і структурним розупорядкуванням:

$$E_U = k_0(W_T^2 + W_X^2) = (E_U)_T + (E_U)_X, \quad (5)$$

де k_0 – константа, W_T^2 – середньоквадратичне відхилення від електричного потенціалу ідеально впорядкованої структури, викликане температурним розупорядку-

ванням, W_X^2 – середньоквадратичне відхилення, що характеризує структурне розупорядкування. Згідно з роботою [13], температурний $(E_U)_T$ та структурний $(E_U)_X$ внески в E_U є незалежними, еквівалентними та адитивними. Температурне розупорядкування відбувається за рахунок теплових коливань гратки, що веде до розмиття краю поглинання за рахунок ЕФВ. Структурне розупорядкування за своєю природою може бути власним та індукованим. Вплив обох типів розупорядкування на урбахівську поведінку краю поглинання кристалічних та аморфних напівпровідників теоретично обґрунтовано в роботі [14].

Слід зазначити, що в кристалі Cu_7SiS_5I розмиття краю поглинання визначається не тільки тепловими коливаннями гратки, але й структурним розупорядкуванням. В роботі [15] було показано, що внесок структурного розу порядкування $(E_U)_X$ в суперіонних провідниках складається з двох частин – внесків статичного $(E_U)_{X,stat}$ та динамічного $(E_U)_{X,dyn}$ структурного розупорядкування. Як і в Cu_7GeS_5I, причиною статичного структурного розупорядкування $(E_U)_{X,stat}$ є висока концентрація неупорядкованих вакансій міді, яка веде до виникнення локальних неоднорідних електричних полів, що, в свою чергу, приводять до додаткового розмиття країв дозволених енергетичних зон.

Причиною виникнення динамічного структурного розупорядкування $(E_U)_{X,dyn}$ в кристалі Cu_7SiS_5I, як і у випадку кристала Cu_7GeS_5I, є наявність мобільних іонів міді, які беруть участь в іонному транспорті і забезпечують високу іонну провідність. Розрахунки показали, що внесок структурного розупорядкування в урбахівську енергію E_U при T=300 К для кристала Cu_7SiS_5I складає 69%, тоді як для кристала Cu_7GeS_5I – 51%.

Висновки

В даній роботі вивчено частотну поведінку електричної провідності σ' суперіонного кристала Cu_7SiS_5I в інтервалі частот $1.0\cdot10^6$–$1.2\cdot10^9$ Гц та інтервалі температур 100–300 К. На частотних залежностях електричної провідності виявлено дві дисперсійні області, викликані проявом об’ємної електричної провідності та контактного ефекту. З ростом температури встановлено лінійне збільшення електричної провідності відповідно до закону Арреніуса, що свідчить про її термоактиваційну природу.

Дослідження краю поглинання у кристалі Cu_7SiS_5I показали, що в досліджуваному інтервалі температур 77-300 К край поглинання має експоненціальну форму, а його температурна поведінка описується правилом Урбаха. За температурними залежностями параметру нахилу краю поглинання отримано параметр електрон-фононної взаємодії (ЕФВ), величина (σ_0 <1) якого вказує на сильну ЕФВ в досліджуваному кристалі. Показано, що для кристала Cu_7SiS_5I найбільш придатною для пояснення природи ЕФВ виявляється модель Доу-Редфілда.

Встановлено, що температурні залежності таких параметрів урбахівського краю поглинання як оптична псевдощілина і урбахівська енергія добре описуються в рамках моделі Ейнштейна. Розраховано внески структурного та температурного розупорядкування в урбахівську енергію, які при Т=300 К складають відповідно 69% та 31%.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites – a new family of the tetrahedrally close-packed srtuctures // Mater. Res. Bull. – 1979. – Vol. 14. – P. 241–248.
2. Студеняк І.П., Краньчец М. Процеси розупорядкування в суперіонних провідниках зі структурою аргіродита. – Ужгород: Говерла, 2007. – 208 с.

3. Studenyak I.P., Kokhan O.P., Kranjčec M., Hrechyn M.I., Panko V.V. Crystal growth and phase interaction studies in Cu_7GeS_5I–Cu_7SiS_5I superionic system // J. Cryst. Growth – 2007. – Vol. 306. – P. 326–329.
4. Orliukas A.F., Kezionis A., Kazakevicius E. Impedance spectroscopy of solid electrolytes in the radio frequency range // Solid State Ionics – 2005. – Vol. 176. – P. 2037-2043.
5. Studenyak I.P., Kranjčec M., Kovacs Gy.Sh., Panko V.V., Desnica D.I., Slivka A.G., Guranich P.P. The effect of temperature and pressure on the optical absorption edge in Cu_6PS_5X (X=Cl, Br, I) crystals // J. Phys. Chem. Solids – 1999. – Vol. 60. – P. 1897–1904.
6. Urbach F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and electronic absorption of solids // Phys. Rev. – 1953. – Vol. 92. – P. 1324–1326.
7. Kurik M.V. Urbach rule (Review) // Phys. Stat. Sol. (a) – 1971. – Vol. 8, №1. – P.9-30.
8. Studenyak I.P., Kranjcec M., Kovacs Gy.Sh., Panko V.V., Azhnyuk Yu.M., Desnica D.I., Borets O.M., Voroshilov Yu.V. Fundamental optical absorption edge and exciton-phonon interaction in Cu_6PS_5Br superionic ferroelastic // Mat. Sci. & Engin. – 1998. – Vol.B52. – P.202-207.
9. Dow J.D., Redfield D. Toward a unified theory of Urbach's rule and exponential absorption edge // Phys. Rev. B – 1972. – Vol.5. – P. 594-610.
10. Samuel L., Brada Y., Burger A., Roth M. Urbach rule in mixed single crystals of $Zn_xCd_{1-x}Se$ // Phys. Rev. B – 1987. – Vol. 36. – P. 1168-1173.
11. Beaudoin M., DeVries A.J.G., Johnson S.R., Laman H., Tiedje T. Optical absorption edge of semi-insulating GaAs and InP at high temperatures // Appl. Phys. Lett. – 1997. – Vol.70. – P. 3540–3542.
12. Yang Z., Homewood K.P., Finney M.S., Harry M.A., Reeson K.J. Optical absorption study of ion beam synthesized polycrystalline semiconducting $FeSi_2$ // J. Appl. Phys. – 1995. – Vol.78. – P. 1958–1963.
13. Cody G.D., Tiedje T., Abeles B., Brooks B., Goldstein Y. Disorder and the optical-absorption edge of hydrogenated amorphus silicon // Phys. Rev. Letters – 1981. – Vol.47. – P. 1480–1483.
14. Grein C.H., John S. Effects of acoustic- and optical-phonon sidebands on the fundamental optical-absorption edge in crystals and disordered semiconductors // Phys. Rev. B – 1990. – Vol.41. – P.7641-7646.
15. Studenyak I.P., Kranjčec M., Kurik M.V. Urbach rule and disordering processes in $Cu_6P(S_{1-x}Se_x)_5Br_{1-y}I_y$ superionic conductors // J. Phys. Chem. Solids – 2006. – Vol.67. – P. 807–817.

Стаття надійшла до редакції 19.04.2013

V.V. Bilanchuk[1], Y.Y. Rati[1], I.P. Studenyak[1], J. Banys[2]
[1]Uzhhorod National University, Pidhirna Str. 46, 88000, Uzhhorod
[2]Vilnius University, Saulėtekio al. 9, LT-2040 Vilnius, Lithuania

ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND ABSORPTION EDGE IN Cu_7SiS_5I CRYSTALS

Experimental results of frequency and temperature studies of electrical conductivity in Cu_7SiS_5I superionic crystal in frequency range of $1.0\cdot10^6$–$1.2\cdot10^9$ Hz and temperature interval of 100-300 K are discussed. It is shown that in the temperature interval 77–300 K the optical absorption edge has an exponential shape, the temperature behave of which is described by the Urbach rule. It should be noted that the temperature dependences of such parameters of Urbach absorption edge as optical pseudogap and Urbach energy are well described in the framework of the Einstein model.

Keywords: superionic crystal, electrical conductivity, absorption edge, Urbach rule, optical pseudogap.

В.В. Биланчук[1], И.И. Рати[1], И.П. Студеняк[1], Ю. Банис[2]
[1]Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Пидгирна, 46
[2]Вильнюский университет, Литва, LT-2040, Вильнюс, аллея Саулетико, 9

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И КРАЙ ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ Cu_7SiS_5I

В роботе приведены результаты экспериментальных исследований частотного и температурного поведения электропроводности суперионного кристалла Cu_7SiS_5I в частотном диапазоне $1.0\cdot10^6$–$1.2\cdot10^9$ Гц и температурном интервале 100-300 К. Результаты исследований спектральных зависимостей коэффициента поглощения показали, что в интервале температур 77-300 К край поглощения имеет экспоненциальную форму, а его температурное поведение описывается правилом Урбаха. Установлено, что температурные зависимости таких параметров урбаховского края поглощения как оптическая псевдощель и урбаховская энергия описываются в рамках модели Эйнштейна.

Ключевые слова: суперионный кристалл, электропроводность, край поглощения, правило Урбаха, оптическая псевдощель.

УДК 536.759, 537.312

М.І. Мар'ян, Н.В. Юркович
Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54
e-mail: marjan@univ.uzhgorod.ua

ПРОЦЕСИ САМООРГАНІЗАЦІЇ ТА ФОРМУВАННЯ ФРАКТАЛІВ У НЕКРИСТАЛІЧНИХ ТІЛАХ

Встановлено, що формування фрактальної дисипативної структури в некристалічних твердих тілах пов'язане із самоузгодженим створенням областей м'яких атомних конфігурацій і такої температурної поведінки структурно-чутливих характеристик, що відповідають мінімуму дисипації енергії при заданих зовнішніх параметрах – швидкості охолодження та технологічних режимах одержання. Показано, що ця обставина дає змогу визначити некристалічну структуру через процеси самоорганізації з формуванням фракталів.

Ключові слова: фрактал, процеси самоорганізації, м'які атомні конфігурації, некристалічні тіла, дисипативні структури.

Вступ

Авторами [1] отримана самоузгоджена система рівнянь, яка дає можливість дослідити динамічну стійкість та температурну поведінку системи при нерівноважних фазових перетвореннях, зокрема при переході в некристалічний стан через процеси самоорганізації та формування дисипативних структур. В даній частині роботи представлено аналіз утворення фрактальної структури, яка є результатом втрати динамічної стійкості основного рівноважного стану при пониженні температури. Дана структура формується через самоузгоджене підсилення флуктуацій (середньоквадратичних зміщень атомів, їх частки у м'яких атомних конфігураціях), котрі досягають мезоскопічного рівня та роблять стійкою нову структуру.

1. Процеси самоорганізації та формування дисипативних структур

Розв'язок системи рівнянь [1]

$$F_1(\sigma) = -\tilde{a}_0 \tilde{q}\eta + c\eta^2 + b\eta^3, \quad F_2(y_l) = \frac{\eta_{y_l}}{\tau_{y_l}}, \quad F_3(y_t) = \frac{\eta_{y_t}}{\tau_{y_t}} \tag{1}$$

отримано чисельно з використанням ітераційної процедури. Результати розрахунку температурної залежності частки атомів у м'яких атомних конфігураціях σ, приведених середньоквадратичних зміщень атомів вздовж зв'язку y_l та y_t нецентральної взаємодії y_t у випадку різних швидкостей охолодження ($q = (5 \div 20)q_c$, q – швидкість охолодження) представлено на рис. 1-3.

Проаналізуємо особливості зміни динамічної стійкості стану системи зі зміною зовнішнього керуючого параметру – швидкості охолодження q, зокрема при $\tilde{q} \to \tilde{q}_c$. Розв'язки системи рівнянь для частки атомів у м'яких конфігураціях, яка пов'язана з фрактальною розмірністю, мають при одному значенні керуючого параметру та температури (тиску) по крайній мірі два стійких стани, які відрізняються ступенем динамічної стійкості та впорядкування (рис. 1-3). Перша область охоплює стан системи при швидкостях охолодження $\tilde{q} < \tilde{q}_c$, яка містить перехід від динамічно нестійкого до динамічно стійкого твердого (кристалічного, квазікристалічного) стану та супроводжується аномальним збільшенням

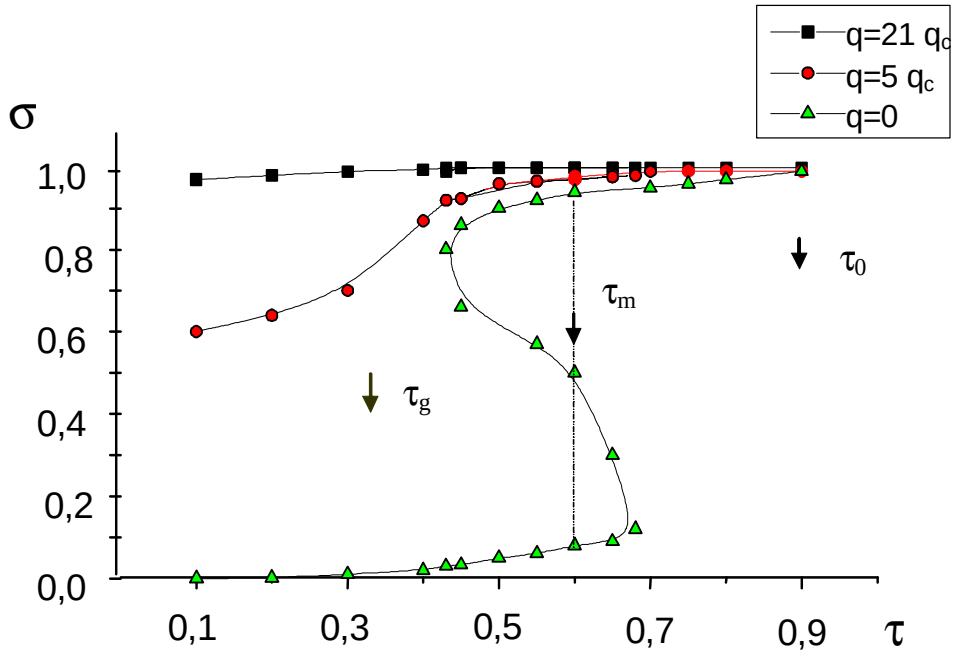


Рис. 1. Температурна залежність частки атомів у м'яких конфігураціях σ при різних швидкостях q охолодження ($P^* = 0.5$).

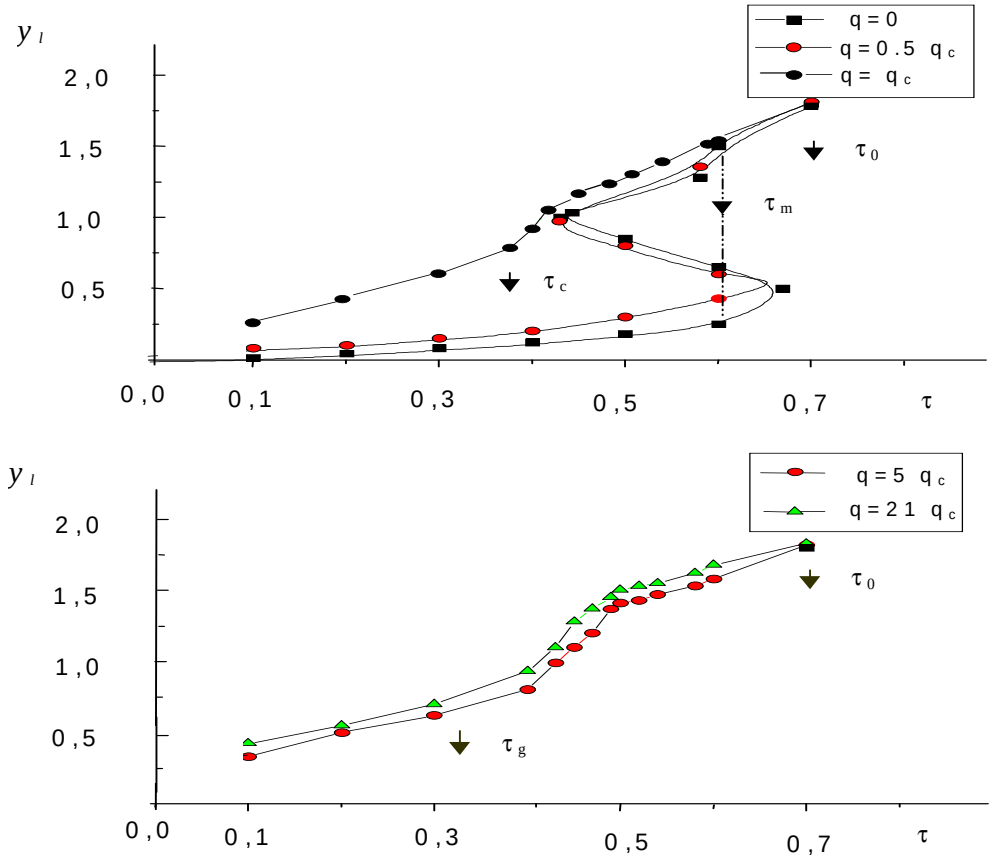


Рис. 2. Температурна залежність приведених середньоквадратичних зміщень атомів вздовж зв'язку y_l при різних швидкостях охолодження q.

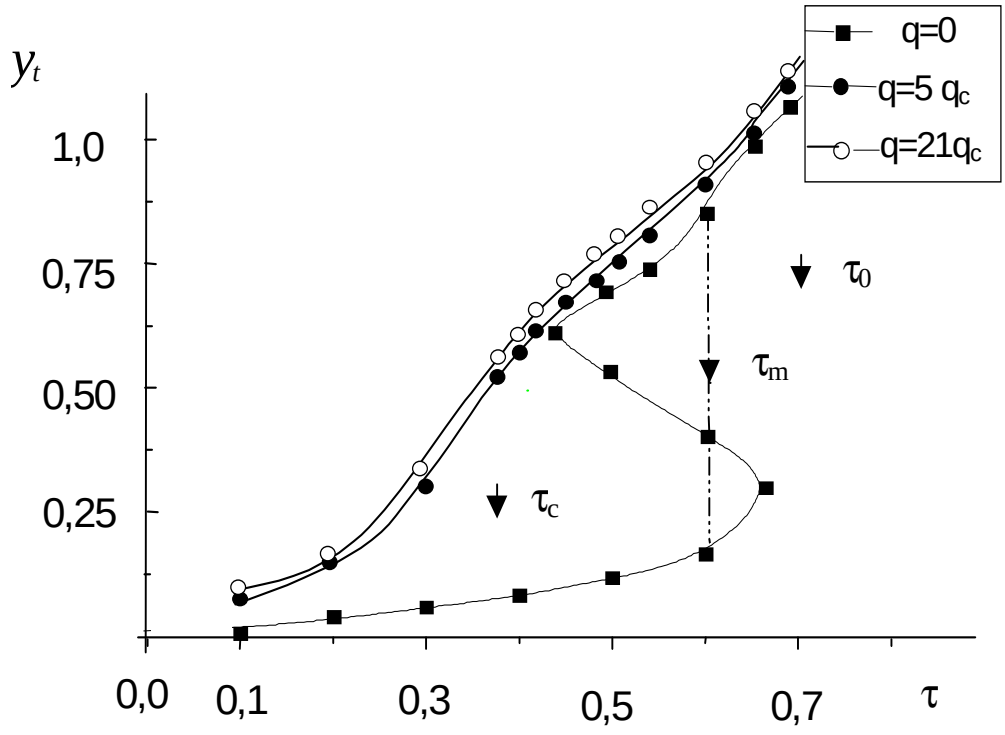


Рис. 3. Температурна залежність приведених середньоквадратичних зміщень атомів y_t нецентральної взаємодії при різних швидкостях *q*.

пружних констант з одночасним стрибкоподібним зменшенням частки атомів у м'яких атомних конфігураціях та амплітуди середньоквадратичних зміщень при пониженні температури. Слід відмітити, що дана область зменшується з ростом $\tilde{q}$ (рис. 1). Відхилення середньоквадратичних зміщень атомів від аналогічних значень у рівноважному стані $\Delta y_l(\tilde{q}) = y_l(\tilde{q}) - y_l(\tilde{q} = -1)$ з ростом $\tilde{q}$ збільшується. Як видно з рис. 1, ступінь статистичного розупорядкування в твердому тілі зростає при $\tilde{q} \to \tilde{q}_c$ (різка зміна спостерігається при переході у квазікристалічний стан з боку метастабільного стану – переохолодженої рідини) і, таким чином, збільшується температурний інтервал переходу переохолодженої рідини. Спостерігається квазілінійна залежність параметрів системи у розглядуваному інтервалі зміни $\tilde{q}$ для динамічно стійкої кристалічної вітки (рис. 1, вітка *a*-*b*). При $\tilde{q} < \tilde{q}_c$ в області температур переходу $\tau = \tau_m$ частка атомів у м'яких атомних конфігураціях та середньоквадратичні зміщення атомів змінюються стрибкоподібно (величина даної зміни зменшується з ростом $\tilde{q}$). Отже, макроскопічні властивості системи, пропорційні σ, y_l (наприклад, об'єм), та їх похідні $\sigma'(\tau)$, $y_l'(\tau)$, (наприклад, коефіцієнт лінійного розширення, теплоємність) володіють аномалією при $\tilde{q} \to \tilde{q}_c$. Друга область, яка реалізується при $\tilde{q} > \tilde{q}_c$, характеризується неперервним аномальним зростанням жорсткості каркасу та пружних постійних, неперервним зменшенням σ, y_l при пониженні температури. Отже, крива $\sigma(\tau, \tilde{q})$, при $\tilde{q} = \tilde{q}_c$ розмежовує в області температур $\tau \geq \tau_c$ існування метастабільної переохолодженої рідини та динамічно стійкої некристалічної системи. Вона визначає нижню границю можливого в області температур від τ_0 до τ_c при охолодженнях $\tilde{q} < \tilde{q}_c$ (τ_o – температура гартування) існування переохолодженого стану. Темпе-

ратура τ_c на кривій $\sigma(\tau,\tilde{q})\big|_{\tilde{q}=\tilde{q}_c}$, для якої вироджуються метастабільні стани, є температурою співіснування при заданому тиску трьох станів – кристалічного, рідкого та некристалічного: $\left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial\tau^2}\right)_{\tau_c}=0$. Дослідження особливостей поведінки термодинамічних властивостей системи в околі $\{\tau_c, q_c\}$ викликає самостійний інтерес [2].

2. Фрактальний підхід при моделюванні некристалічних тіл

Слід відмітити, що скорельоване зменшення інтенсивності коливань атомів, їх амплітуди та зростання силових постійних при переході від метастабільного переохолодженого розплаву до некристалічного твердого стану свідчить про наявність макроскопічних процесів на

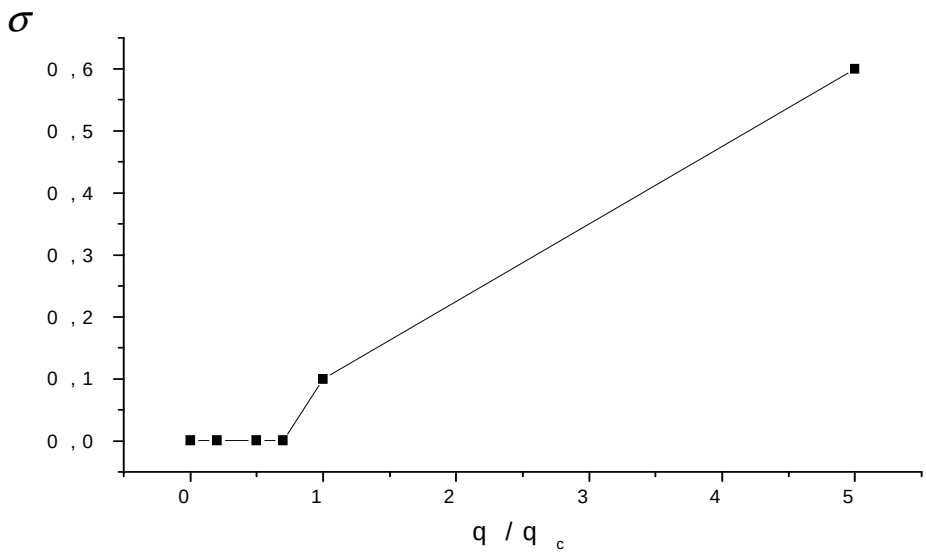


Рис. 4. Залежність частки атомів у м'яких конфігураціях σ при температурі $\tau = 0.1$ від швидкості охолодження q/q_c.

рівні мікроструктурної перебудови, для яких в залежності від значень керуючого параметру $\tilde{q}$ формується некристалічна структура з параметром порядку η. Використовуваний нами параметр порядку визначається спонтанною появою ненульових значень модуля зсуву (рис. 4) та залежить від ступеня відхилення системи від рівноважного стану. Утворена при $\tilde{q} > \tilde{q}_c$ фрактальна структура є результатом втрати динамічної стійкості основного рівноважного стану при пониженні температури в області $\tau \le \tau_m$. Дана структура виникає через самоузгоджене підсилення флуктуацій (середньоквадратичних зміщень атомів, їх частки у м'яких атомних конфігураціях), котрі досягають мезоскопічного рівня та роблять стійкою нову структуру.

Цей метод організації структури відповідає та визначає фрактальну дисипативну структуру [2, 3]. Формування фрактальної дисипативної структури в некристалічних твердих тілах при охолодженні системи пов'язане із самоузгодженим створенням областей м'яких атомних конфігурацій і такої температурної поведінки структурно-чутливих характеристик, що відповідають мінімуму дисипації енергії при заданих зовнішніх параметрах – швидкості охолодження та технологічних режимах одержання. Ця обставина має істотне значення для некристалічної системи та дає змогу визначити некристалічну структуру через самоорганізацію. Під самоорганізацією у даному випадку розуміють макроскопічний прояв процесів, які відбуваються на мікроскопічному рівні – полях динамічних та статичних зміщень атомів, що обумовлює спонтанне формування ненульової компоненти модуля зсуву [4, 5].

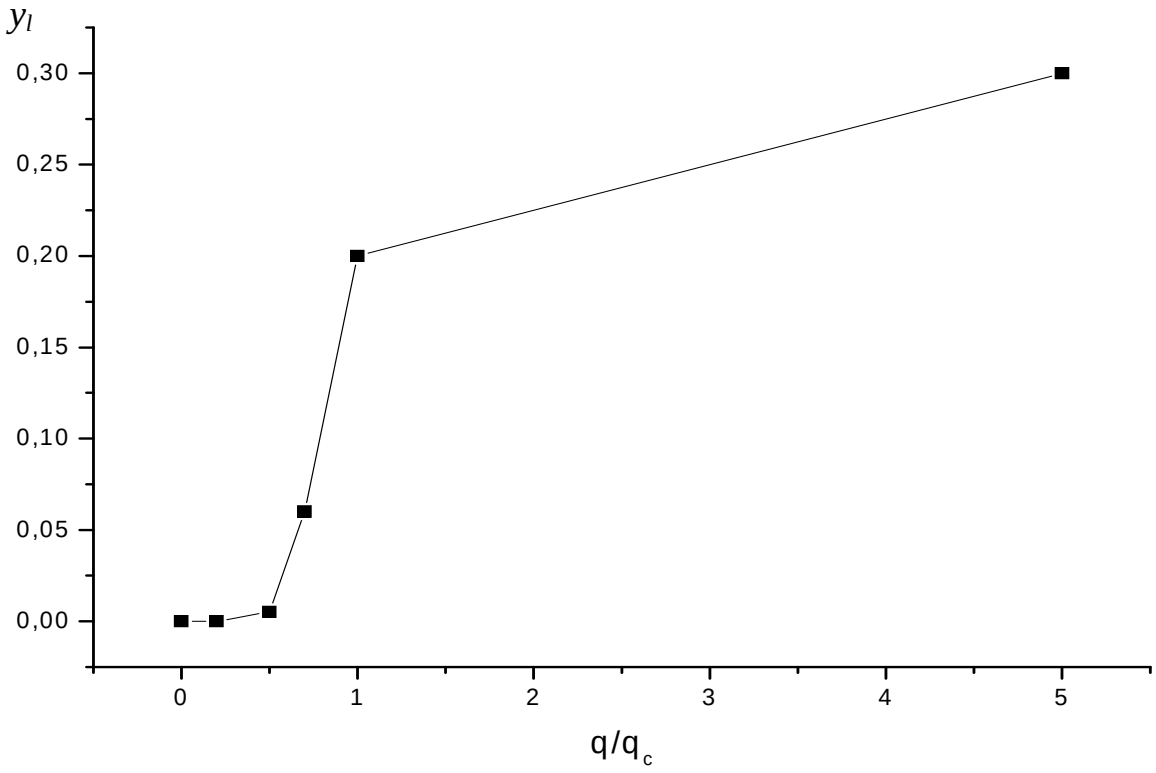


Рис. 5. Залежність приведеного середньоквадратичного зміщення атомів y_l при температурі $\tau = 0.1$ від швидкості охолодження q / q_c.

Необхідно наголосити, що характер залежності ступеня розупорядкування некристалічних тіл від $\tilde{q}$ корелює зі зміною пружних постійних $\tilde{f}/f$, $\tilde{g}/g$ при заданій температурі, коли з ростом $\tilde{q}$ відбувається їх зменшення та каркас матеріалу стає більш лабільним та здатним до перебудови під дією зовнішніх факторів (рис. 6).

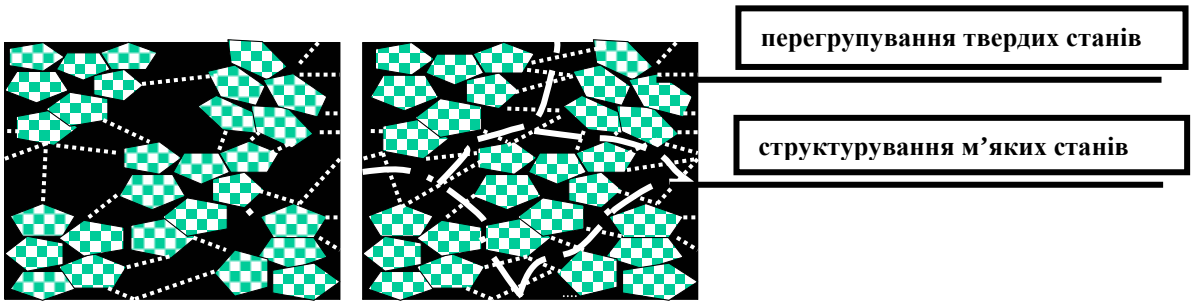


Рис. 6. Схематичне зображення структурування м'яких станів та перегрупування твердих станів при переході в некристалічний стан.

Фрактальна розмірність визначається співвідношенням $d_f \propto 3Ln(\sigma^{-1}) \approx 2.4 \div 2.7$ (рис. 7). Отриманий фрактал відповідає фракталу Кантора, приведеному до тривимірного випадку та узгоджується з результатами моделювання структури некристалічних тіл в рамках теорії нейронних мереж з алгоритмом самоорганізації Хебба [3, 6]. При формуванні НКТ не просто механічно об'єднуються м'які та

тверді стани, входять в незмінному вигляді. Вони певним чином синергетично трансформуються: отримують нові властивості, які були відсутні у вихідному рівноважному стані, частина ж попередніх властивостей станів відпадає (має місце перекриття із дефектом енергії [3, 4]). М'які та тверді стани отримують нові властивості при $q \geq q_c$, які відсутні при $q < q_c$: м'які стани структуруються (розміщуються впорядковано на рівні середнього порядку), тверді стани отримують можливість дифундувати (схематичне зображення перекриття із дефектом енергії – м'які стани структуруються, тверді стани дифундують, представлено на рис. 6). Саме це є проявом синергетичного ефекту при формуванні НКТ. Таке функціональне впорядкування обумовлює зменшення енергії, а саме за рахунок якісної частини енергії $\Delta E_{qwality}$: $\Delta E = \Delta E_{qwaulity} + \Delta E_{qwauntity}$, порівняно з чисто структурним підходом. Хаос у формі термодифузійних процесів сприяє синхронізації темпів розвитку процесів в системі; вони починають відбуватись з однаковою швидкістю. Дефект енергії перекриття означає, що частина енергії м'яких станів іде на дифузію областей твердих станів (завдяки м'яким станам вони отримують можливість дифундувати), частина енергії твердого стану іде на структурування м'яких станів (структуровані тверді стани виступають як фон для м'яких станів).

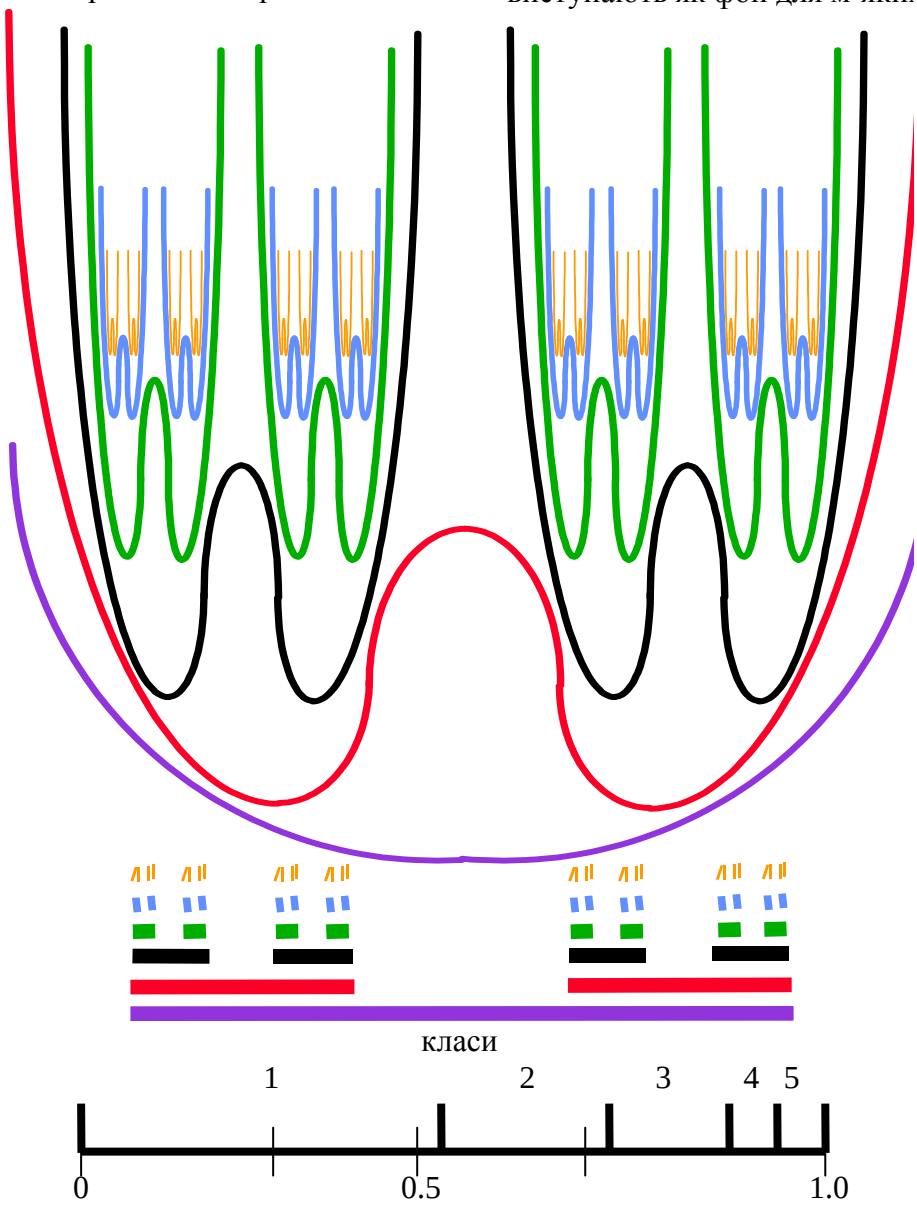


Рис. 7. Рівні структурування станів НКТ з використанням фрактала Кантора [3]..

Висновки

Проведено розрахунок температурної залежності частки атомів у м'яких конфігураціях, середньоквадратичних зміщень в залежності від швидкості охолодження в середовищі Delphi та їх комп'ютерне моделювання. Визначено температурну зміну частки атомів в м'яких конфігураціях, їх взаємозв'язок з фрактальною структурою і фрактальною розмірністю. Показано, що фрактальна розмірність наближено може бути описана співвідношенням Кантора

$$d_f = 3Ln(\sigma^{-1}) \approx 2.4 \div 2.7,$$

приведеним до тривимірного випадку.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Мар'ян М.І., Юркович Н.В. Фрактальний підхід до формування некристалічного стану // Науковий вісник УжНУ. – 2013. – № 33. – С. 25-32.
2. Yurkovych N.V., Mar'yan M.I. The processes formation of thin-film heterogeneous structures based on Ge_2S_3 glass in dependence of the technologies conditions of their preparation // Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics. Issue 28. – 2010, P. 64-69.
3. Yurkovych N.V., Mar'yan M.I. Dissipative Structures And Self-Organizing Processes In Non-Crystalline Materials // Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics. Issue 29. – 2011. – P. 79-86.
4. Mar'yan M.I., Szasz A. Self-organizing processes in non-crystalline materials: from lifeless to living objects. – Budapest: OncoTherm, 2000. – 304 p.
5. Popescu M. Self-organization in non-crystalline solids // Journal of Opto-electronics and Advanced Materials. – 2003. – Vol. 5. - № 5. – P. 1059-1068.
6. Фракталы в физике. Труды 6-го Международного симпозиума по фракталам в физике. – Триест(Италия). – 1985. – 680 с.

Стаття надійшла до редакції 24.05.2013

M.I. Mar'yan, N.V. Yurkovych
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54
e-mail: marjan@univ.uzhgorod.ua

THE PROCESSES OF SELF-ORGANIZATION AND THE FORMATION OF FRACTALS IN NON-CRYSTALLINE SOLIDS

Found that the formation of fractal dissipative structures in non-crystalline solids associated with the creation of self-consistent fields of soft atomic configurations and thermal behavior of such structure-sensitive characteristics that meet the minimum energy dissipation for a given external parameters - speed cooling and process modes receipt. It is shown that this fact makes it possible to determine the non-crystalline structure through the processes of self-organization.

Keywords: fractal, self-organization processes, soft atomic configurations, non-crystalline materials, the dissipative structures.

М.И. Марьян, Н.В. Юркович
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ И ФОРМИРОВАНИЕ ФРАКТАЛОВ В НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕЛАХ

Установлено, что формирование фрактальной диссипативной структуры в некристаллических твердых телах связано с самосогласованным образованием областей мягких атомных конфигураций и такого температурного поведения структурно-чувствительных характеристик, которые соответствуют минимуму диссипации энергии при заданных внешних параметрах – скорости охлаждения и технологических режимах получения. Показано, что это обстоятельство дает возможность определить некристаллическую структуру через процессы самоорганизации с формированием фракталов.

Ключевые слова: фрактал, процессы самоорганизации, мягкие атомные конфигурации, некристаллические тела, диссипативные структуры.

УДК 535.36

М.М. Поп[1], І.І. Шпак[1], С.І. Перечинський[1], Ю.М. Височанський[1], М.Ю. Риган[2]

[1]Ужгородський національній університет, 88000, Україна, Ужгород, вул. Підгірна, 46
e-mail: misha_pop@i.ua

[2]Ужгородський науково-технічний центр ІПРІ НАН України, 88000, Україна, Ужгород, вул. Замкові сходи, 4

РЕЛЕЇВСЬКЕ І МАНДЕЛЬШТАМ-БРІЛЛЮЕНІВСЬКЕ РОЗСІЮВАННЯ В ХАЛЬКОНІДНИХ СПЛАВАХ СИСТЕМИ As-Sb-S

Досліджено релеївське і мандельштам-бріллюенівске розсіювання світла (РМБР) в халькогенідних стеклах системи As-Sb-S по розрізу $(As_2S_3)_{100-x}$ $(Sb_2S_3)_x$, ($x = 0 \div 30$). Визначені швидкості поздовжнього гіперзвуку, відношення Ландау-Плачека $R_{ЛП}$, адіабатичні пружньооптичні постійні $(p_{12})_{ad}$ і розраховані втрати на розсіювання. Проведено аналіз концентраційної поведінки вказаних структурно-чутливих параметрів.

Ключові слова: халькогенідні стекла, релеївське розсіювання, відношення Ландау-Плачека, оптичні втрати.

Вступ

Мандельштам-бріллюенівска спектроскопія (РМБР) є одним з сучасних методів дослідження мікронеоднорідної будови халькогенідних напівпровідників, який дає змогу оцінювати вклади флуктуацій різної природи в розсіювання світла. Крім того, вона є метрологічним методом контролю оптичних, пружних та пружньооптичних постійних склоподібних напівпровідників [1-4]. Так як найбільш дослідженими цим методом є оксидні стекла SiO_2, Ba_2O_3 і т.д., то доцільно було б застосувати мандельштам-бріллюенівску спектроскопію для халькогенідних стекол.

В даній роботі наведені результати дослідження спектрів РМБР склоподібних напівпровідників $(As_2S_3)_{100-x}$ $(Sb_2S_3)_x$ для $x = 0 \div 30$.

Методика експерименту

Склоподібні взірці системи As-Sb-S одержані із попередньо синтезованих сполук As_2S_3 і Sb_2S_3 у евакуйованих (0,01 Па) кварцових ампулах протягом 24-48 годин.

Температура гомогенізації розплавів As_2S_3 та Sb_2S_3 складала 780 та 870 К, відповідно. Час гомогенізації розплавів – 48 год. Розплави періодично перемішували. Охолодження розплавів проводилось на повітрі.

Дослідження спектрів МБР проводились на установці, типова схема якої наведена в [5]. В якості диспергуючого елемента використовувався трьохпрохідний скануючий тиском інтерфереометр Фабрі-Перо з різкістю інтерференційної картини 35, область дисперсії 2,51 см$^{-1}$. Розсіювання збуджувалось одномодовим гелій-неоновим лазером (потужність ~ 50 мВт) з поляризацією променя вертикально площині розсіювання. Аналізувалося світло обох поляризацій. Всі виміри проводилися в 90°-градусній геометрії розсіювання. Похибка визначення $(p_{12})_{ad}$ та $\alpha_{МБ}$ не перевищувала 2 %, відношення $R_{ЛП}$ ~ 10 % і швидкості гіперзвуку ± 1,5 %.

Результати ї обговорення

Для склоподібних речовин спектр РМБР включає в себе компоненту релеївського розсіювання та симетрично розташований відносно нього дублет мандельштам-бріллюенівського розсіювання світла зі зсувом $\Delta\nu$, що визначається із співвідношення [6]:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = 2n\left(\frac{\upsilon}{c}\right)\cdot\sin\frac{\theta}{2}, \qquad (1)$$

де ν – частота падаючого світла, n – показник заломлення на довжині хвилі падаючого світла, θ – кут розсіювання, υ – швидкість розповсюдження повздовжньої гіперзвукової хвилі, c – швидкість світла у вакуумі. З врахуванням відсутності дисперсії швидкості звуку в стеклах при кімнатній температурі в області гіперзвукових частот виявляється можливим визначити за допомогою (1) високочастотний поздовжній пружній модуль $M = \rho\upsilon_\infty^2$. В інтенсивність незміщеної компоненти в спектрі розсіяного світла вносять вклад флуктуації показника заломлення $<\delta n^2>$, які зв'язані з неоднорідностями, що повільно розсмоктуються, та «замороженими» неоднорідностіми. До перших відносяться ізобарні флуктуації ентропії (температурні хвилі), які для твердих тіл є незначними; до других – флуктуації густини $<\delta\rho^2>$, флуктуації концентрації $<\delta c^2>$ та флуктуації ентропії. Мірою розвитку цих флуктуацій служить співвідношення Ландау-Плачека [7]. Компоненти Мандельштам-Бріллюена зв'язані з адіабатичними флуктуаціями тиску (звуковими хвилями), не можуть «замерзнути» при переході від рідкого до склоподібного стану, так як вони не можуть залишаються статичними, а «біжать» по склу зі швидкістю гіперзвуку. Модуляція світла гіперзвуком і призводить до появи чіткої тонкої структури в спектрі розсіювання світла.

Співвідношення Ландау-Плачека можна представити у вигляді суми вкладів від ізобарних флуктуацій густини і флуктуацій концентрації [7]:

$$R_{ЛП} = \frac{I_P}{2I_{МБ}} = R_\rho + R_c, \qquad (2)$$

$$R_\rho = \frac{T_f}{T}(\beta_{T_f,0}\rho\upsilon_{T,\infty}^2 - 1), \qquad (3)$$

де T – температура вимірювання (кімнатна), $T_f \sim T_g$–«фіктивна» (структурна) температура, тобто температура, при якій швидкість структурної перебудови буде нижча швидкості охолодження склоутворюючого розплаву, $\beta_{T_f,0}$ – статична (рівноважна) ізотермічна стисливість при T_f, $\upsilon_{m,\infty}$ - швидкість гіперзвуку при кімнатній температурі і екстраполяції в область нескінченно високих частот; у випадку скла υ_∞ може бути визначена з $\Delta\nu$ за допомогою виразу (1).

Значення швидкості поздовжніх і поперечних гіперзвукових хвиль в склі можна визначити з (1), знаючи частотні зсуви $\Delta\nu_L$ і $\Delta\nu_T$ поздовжніх і поперечних компонент спектра МБР. Вимірюючи відношення інтенсивностей МБР $R=I_{МБ}/I_{МБ}^0$ досліджуваного взірців і деякого еталонного з відомою пружньо-оптичною постійною $(p_{12})_0$ можна визначити адіабатичні значення пружньо-оптичних постійних $(p_{12})_{ad}$ та порівняти їх з ізотермічними:

$$(p_{12})_{ad} = (p_{12})_0 \cdot \sqrt{R\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)} \cdot \left(\frac{n_0}{n}\right)^4 \cdot \left(\frac{n+1}{n_0+1}\right)^2 \cdot \left(\frac{\nu_L}{\nu_{L0}}\right). \qquad (5)$$

Таблиця

Показник заломлення *n*, частота гіперзвуку *ν*, адіабатична постійна $(p_{12})_{ad}$, коефіцієнт екстинкції $\alpha_{МБ}$ та миттєвий поздовжній пружній модуль M_∞ сплавів системи $(As_2S_3)_{100-x}(Sb_2S_3)_{100}$

Склад	n(6328 Å)	ν, ГГц	$(p_{12})_{ad}$	$\alpha_{МБ}$, 10^{-3} см$^{-1}$	$M_\infty\cdot10^{-10}$, Дж/м^3
0	2,6107	14,6	0,22	11,11	2,43
3	2,622	14,6	0,19	8,52	2,34
15	2,646	15,3	0,17	6,92	2,51
20	2,654	15,6	0,19	8,16	2,53
25	2,660	15,8	0,23	11,88	2,45
30	2,671	16,1	0,36	28,93	2,55

В якості еталона був обраний плавлений кварц, для якого всі необхідні параметри добре відомі: ρ = 2,20 г/см^3, n (6328Å) = 1,457, $(p_{12})_0$ = 0,270 [5]. Спектри РМБР досліджуваних стекол системи $(As_2S_3)_{100-x}$ $(Sb_2S_3)_x$ представлені на рис. 1. Інтенсивність поздовжніх компонент $I_{МБ}$ в стеклах пропорціональна коефіцієнту екстинкції $\alpha_{МБ}$ і для однієї компоненти МБР дається наступним співвідношенням:

$$\alpha_{МБ} = \left(\frac{8\pi^3}{3}\right)\cdot\left(\frac{kT}{\lambda^4}\right)\cdot\left(\frac{p_{12}^2}{\rho v_L^2}\right)\cdot n^8 . \qquad (6)$$

Експериментально одержавши відношення $\eta = I_P/I_{МБ}$ можна знайти коефіцієнт екстинкції для релеєвської компоненти розсіювання в стеклах $\alpha_P=\eta\cdot\alpha_{МБ}$ (в см$^{-1}$). Експериментальні дані наведені в таблиці.

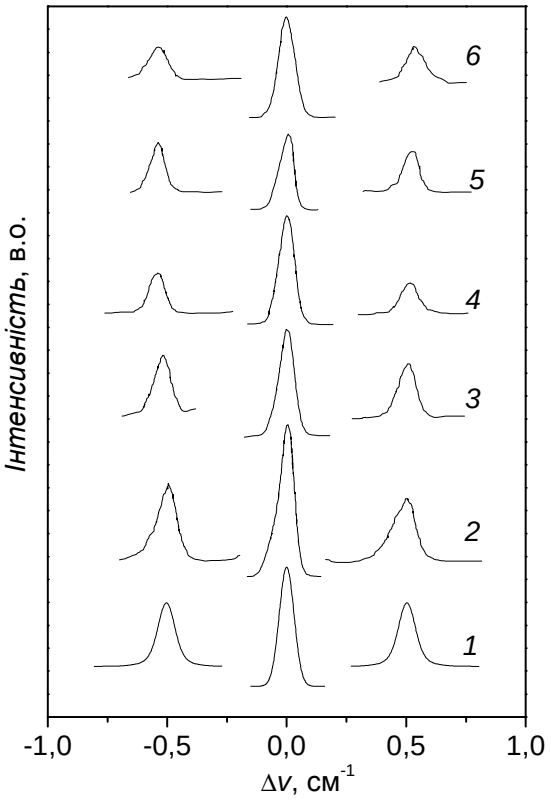


Рис. 1. Спектри РМБР стекол $(As_2S_3)_{100-x}(Sb_2S_3)_{100}$, для x: *1*-0, *2*-0.03, *3*-0.15, *4*-0.2, *5*-0.25, *6*-0.3

Результати досліджень спектрів РМБР стекол по розрізу $(As_2S_3)_{100-x}\times(Sb_2S_3)_x$ показують, що спектр розсіяного світла складається з центральної компоненти з інтенсивністю I_P і пари поздовжніх гіперзвукових хвиль з інтенсивністю $I_{МБ}$ (рис. 1). По відношенню цих інтенсивностей можна визначити структурно-чутливі параметри (спів відношення Ландау-Плачека, швидкість гіперзвукових хвиль, адаіабатичну пружньооптичну постійну $(p_{12})_{ad}$, високочастотний поздовжній пружній модуль M_∞ і втрати на розсіювання ($\alpha_{МБ}$), концентраційні залежності яких приведені в таблиці та на рис. 2. Характерною особливістю цих залежностей є незначна їх зміна при невеликих концентраціях сурми та з подальшим зростанням параметрів $R_{ЛП}$, $(p_{12})_{ad}$, $\alpha_{МБ}$ при зміні складу, починаючи зі складу $(As_2S_3)_{80}(Sb_2S_3)_{20}$. Аналіз розрахунку швидкостей поздовжніх гіперзвукових хвиль по величинам мандельштам-бріллюенівських зсувів $\Delta\nu$ за допомогою співвідношення (1) з даними акустичних вимірювань, вказує на їх різницю, що не перевищує межі похибок, тобто на відсутність дисперсії швидкості гіперзвуку при кімнатній температурі на частотах 14-16 ГГц. При збільшенні вмісту сульфіду сурми проходить лінійне зростання величини поздовжнього гіперзвуку, що пов'язано як з різницею силових постійних зв'язків As-Sb(S) [4], так із зміною (збільшенням) жорсткості структурно-хімічного каркасу вихідного складу вже при незначних концентраціях сурми в складі сплавів і, як наслідок, повинна збільшуватись швидкість звуку в них, що і спостерігається на експерименті.

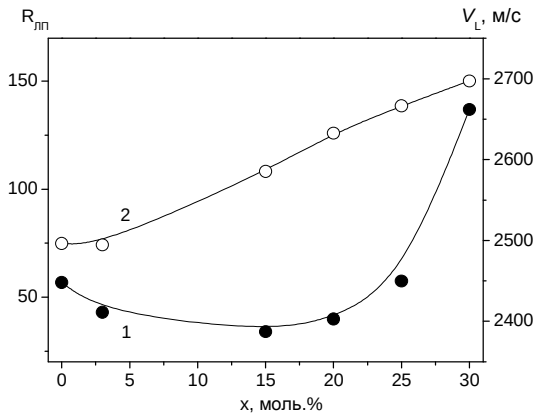


Рис. 2. Концентраційна залежність співвідношення $R_{ЛП}$ (1) і V_L (2) стекол $(As_2S_3)_{100-x}$ $(Sb_2S_3)_x$.

Незначна залежність $R_{ЛП}$ і втрат на розсіювання $\alpha_{МБ}$ від $x \leq 20$ моль.% змінюється більш різкою при наближенні до Sb_2S_3. Це може бути пов'язане з топологічними змінами в структурі яке приводить до посилення зв'язності матриці сплавів при заміщенні атомів Sb на As.

Дійсно, структурно-оптичні дослідження показали [9-14], що вже незначні добавки сурми приводять до порушення зв'язності структурно-хімічного каркасу вихідного скла, утворюються обриви зв'язків, кінці яких насичуються сурмою. Це, очевидно, приведе при значному вмісту Sb до диспергування неперервної трьохмірної сітки скла з утворенням ліквуючих ділянок, які слабко утримуються між собою вандервальсівськими зв'язками.

Симботна концентраційна поведінка співвідношення Ландау-Плачека $R_{ЛП}$ та коефіцієнтів екстинкції $\alpha_{МБ}$ вказують на визначальну роль флуктуацій концентрації в релеїське розсіювання досліджуваних стекол. При цьому слід враховувати, що флуктуації густини, «заморожені» при $T=T_g$ при подальшому охолодженні посилюються за рахунок мікроскопічних внутрішніх напружень або за рахунок взаємодії з мікродомішками, тобто існування неоднорідностей технологічного походження також впливає на величину співвідношення Ландау-Плачека і, відповідно, вкладів $\alpha_{МБ}$ та α_P [15]. Дійсно, якщо підсилення статичних флуктуацій концентрації зв'язане з внутрішніми напруженнями, то воно повинно залежати від охолодження і відпалу. Підтвердженням цьому служать результати дослідження впливу технологічних режимів синтезу, чистоти і способів отримання на оптичні і рефрактометричні параметри халькогенідних стекол [16]. Очевидно, що слід враховувати також і той факт, що більша нерівноважність структури, що виникає при охолодженні розплаву зі значними швидкостями, призводить до зростання не тільки структурного, але й хімічного розупорядкування [11].

Висновки

Таким чином, результати дослідження спектрів РМБР халькогенідних стекол $(As_2S_3)_{100-x}(Sb_2S_3)_x$ вказують на відсутність дисперсії швидкості гіперзвуку до 16 ГГц. Суттєві зміни $R_{ЛП}$, $(p_{12})_{ad}$ та $\alpha_{МБ}$ спостерігаються в області значного вмісту сульфіду сурми в сплавах і досягають мінімуму при x = 15 моль.% Sb_2S_3. Концентраційна зміна структурно-чутливих параметрів, визначених із спектрів РМБР, в цілому відображає ступінь розвитку флуктуаційних неоднорідностей густини та концентрації досліджуваних стекол.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Teteris J., Reifelde M. Application of amorphous chalcogenide semiconductors thin films in optical recordig technologies // J. of Optoelektronics and Advenced Materials. – 2003. – V. 5. – No. 5. – P. 1355 - 1360.
2. Pedlikova J., Zavadil J., Prochazkova O., Lezal D. Special glasses for infrared applications // J. of Optoelektronics and Advenced Materials. – 2007. – V.9. – No.6. – P. 1679-1682.
3. Венгер Е.Ф., Мельничук А.А., Стронский А.В. Фотостимулированные процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и их практическое применение. – Киев. Академпериодика, 2007. – 283 с.
4. Мельниченко Т.М., Феделеш В.І., Юркін І.М., Рубіш В.М. Залежність енергії утворення і об'єму мікропорожнин від структури скла в потрійних системах As-S(Se)-I // Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Фізика. – 1998. – № 2. – С. 27-30.
5. Ритус А.И. Исследование мандельштам-бриллюэновского рассеивания света в кристаллах и стеклах. – Метод МБР в квантовой электронике и лазерное разрушение. (Труды

ФИАН; Т. 137): (Сборник статтей). – Москва. Наука, 1982. – 192 с.
6. Фабелинский М.Л. Молекулярное рассеяние света. – Москва. Наука, 1965. – 362 с.
7. Карапетян Г.О., Максимов Л.В. Мандельштам-бриллюэновская спектроскопия стекла // Физика и химия стекла. – 1989. – Т.15. – №3. – С. 346–365.
8. Thorpe M.F, Cai Y. Mechanical and vibrational properties of networks structures // J. Non-Grryst. Sol. – 1989. – V.114. – P. 19-24.
9. Idrissi Radhni M.A., Lippens P.E., Oliver-Foursade J., Junas J.C. Local structure of glasses As_2S_3-Sb_2S_3 system // J. Non-Gryst. Solids. – 1995. – V.182-193. – №1. – P. 191–194.
10. Sava F. Structure and properties of chalcogenide glasses in the system $(As_2S_3)_{1-x}(Sb_2S_3)_x$ // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2001. – V. 3. – №2. – P. 425 – 432.
11. Шпак А.П., Рубиш В.М. Склоутворення і властивості сплавів в халькогенідних системах на основі миш'яку та сурми – Київ: Академперіодика, 2006. – 124 с.
12. Kato M., Onari S., Arai T. Far infrared and Raman spectra in $(As_2S_3)_{1-x}(Sb_2S_3)_x$ glasses // Jap. J. Appl. Phys. – 1983. – V.22. – P. 1382–1387.
13. Kamitsos E.I., Kapoutsis J.A., Culeac I.P., Iovu M.S. Structure and bonding in As-Sb-S chalcogenide glasses by infrared reflectance // J. Phys. Chem. B. – 1997. – V.101. – P. 11061–11067.
14. Pop M.M., Shpak I.I. Optical absorption edge of $As_{40-x}Sb_xS_{60}$ glassy alloys // Journal of Applied Spectroscopy. – 2011. – V.79. – N.2. - P. 248-253.
15. Шпак И.И., Росола И.И., Евич Р.И., Перечинский С.И., Высочанский Ю.М. Рэлеевское и мандельштам-бриллюэновское рассеяние света в халькогенидных стеклах системы $(As_2S_3)I_{1-x}$ // ЖПС. – 2008. – Т.75. – №6. – С. 814–818.
16. Росола И.И., Зацаринная Т.А., Боранова Л.П., Химинец В.В. Влияния условий синтеза на физико-химические свойства стеклообразного As_2S_3 // УФЖ. – 1987. – Т.32. – №18. – С. 1256 – 1261.

Стаття надійшла до редакції 03.06.13

M.M. Pop[1], I.I. Shpak[1], S.I. Perechinskii[1], Yu.M. Vysochanskii[1], M.Yu. Rigan[2]
[1]Uzhhorod National University, 88000, Ukraine, Uzhhorod, Pidgirna Str., 46
e-mail: misha_pop@i.ua
[2]Uzhhorod Sceintific-Techological Center of IIR NAS of Ukraine, 88000, Ukraine, Uzhhorod, Zamkovi Schodi Str., 4

RAYLEIGH–BRILLOUIN SCATTERING IN CHALCOGENIDE GLASSES OF THE As-Sb-S SYSTEM

The rayleigh light scattering in chalcogenide glasses of the $(As_2S_3)_{100-x}$ $(Sb_2S_3)_x$ system for x = 0 ÷ 30. The velocities of longitudinal hypersound, Landau–Placzek ratios, adiabatic elastooptical constants, elasto-optical constants, extinction coefficients, and scattering losses have been determined. The concentration behaviors of these parameters were carried out.

Keywords: chalcogenide glass, Raleigh scattering, Landau-Placzek ratio, optical losses.

М.М. Поп[1], И.И. Шпак[1], С.И. Перечинський[1], Ю.М. Височанський[1], М.Ю. Риган[2]
[1]Ужгородський национальный университет, 88000, Украина, Ужгород, ул. Пидгирна, 46
e-mail: misha_pop@i.ua
[2]Ужгородський научно-технический центр ИПРИ НАН Украины, 88000, Украина, Ужгород, ул. Замковые сходы, 4

РЕЛЕЕВСКОЕ И МАНДЕЛЬШТАМ-БРИЛЛЮЭНОВСКОЕ РАССЕЯНИЕ В ХАЛЬКОНИДНЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ As-Sb-S

Исследовано релеевское и мандельштам-бриллюэновское рассеяния света (РМБР) в халькогенидных стеклах системы *As–Sb–S* по разрезу $(As_2S_3)_{100-x}$ $(Sb_2S_3)_x$, $x = 0 \div 30$. Определены скорости продольного гиперзвука, отношение Ландау-Плачека $R_{Л\text{-}П}$, адиабатические упругооптические постоянные $(p_{12})_{ad}$, и рассчитаны потери на рассеяние. Проведен анализ концентрационного поведения указанных структурно-чувствительных параметров.

Ключевые слова: халькогенидные стекла, релеевское рассеяния, отношение Ландау-Плачека, оптические потери.

УДК 539.213;535.21

G. Lovas[1] ,V. Mitsa[1], R. Holomb[1], I. Rosola[1], E. Borkach[2]
[1]Uzhhorod National University, Institute for Solid State Physics and Chemistry, Uzhhorod, Ukraine
e-mail: v.mitsa@gmail.com
[2]II. Rákóczi Ferenc Transcarpathian Hungarian Institute, Beregovo, Ukraine

THE ROOM TEMPERATURE VISIBLE PHOTOLUMINESCENCE IN g- As_2S_3 AND Ge-BASED GLASSES

PL radiation from long term aged fractured surfaces of GeS_2-based glasses was assigned to the surface contaminant effect from native oxidized layer, which might have formed in the air. When have been used for PL measuring the freshly fractured surface of g-GeS_2(T_3V_2) all PL peaks which was connected with GeO_x species where disappeared in PL spectrum.

Keywords: visible photoluminescence, chalcogenide glass, oxide phase, edge absorption, GeS_2.

Introduction

Wide band chalcogenide glassy semiconductors (ChGS) have been studied as host materials for different types of ions due to potential applications as optical amplifiers for the telecommunications window and nonlinear optical media for high-speed all-optical signal processing [1-4]. Nowadays optical and electronic properties of nanostructured ChGS have attracted much attention because they exhibit useful phenomena and have potentials for becoming novel media for future photonic devices [5]. Earlier we have measured low temperature photoluminescence (PL) in nanostructured wide band ChGS by using a projector lamp as excitation light source [6]. The position of peak energies near 1.1-1.3 eV in measured PL spectra in this case were corresponding to so called “half-gap” rule [7-9]. During last decades for exiting PL and Raman spectra of ChGS a different laser lines were intensively used [2-4, 10-18] and some deviation from above mentioned rule in PL spectra of some ChGS was found [11, 12]. The low temperature PL spectrum of g-GeS_2 obtained with two different excitation energies at 2.7 and 2.81 eV each has two peaks with position of main peak energies at 2.20 and 2.28 eV correspondingly. The shape of this luminescence bands was dependent on the excitation wavelength [11]. The low temperature PL spectrum of nanostructured $(GeS_2)_{100-x}(GeO_2)_x$ glasses exited by 3.1 eV laser line is blue shifted from 1.3 to 2.1 eV when x increases from x=0 to x=80 [12]. Room temperature PL in the visible range of nanocrystalline (nc) nc-Ge was reported in literature and attributed to different origins [15-18]. From chemically etched Ge the 2.3-2.3 eV visible PL (exited photon energy, E_{ex}=2.8 eV) was assigned to GeO_x species [16]. The PL results presented in [17] shows that visible luminescence (E_{ex}=3.81 eV) of the porous Ge thin films originated from the germanium oxide. A number of mentioned above results show that exact mechanism of luminescence in nc-Ge is still under discussion. Nanostructured ChGS are known to be susceptible to oxide impurities [19]. Presented here new results of experimental investigation of Ge-free binary g-As_2S_3, g-GeS_2 glass and ternary $(GeS_2)_x(As_2S_3)_{100-x}$ glasses at high energy of PL excitation might add new information about the nature of luminescence in nanostructured materials.

Materials and methods

Glasses were prepared from the mixture of high-purity germanium (99.999 wt. %), elemental sulfur and arsenic refined by vacuum distillation. The mixture was synthesized in the evacuated (~10^{-3} Pa) quartz ampoules by step-wise gradual heating up to 973 K for g-As_2S_3 sample and 1223 K for Ge-containing samples in a rocking furnace.

The g-GeS_2 samples for PL measuring were synthesized by melt quenching from different temperatures ranging from 1173 K (T_1) to 1473 K (T_4) and quenching rate from 100 K/s (V_1) and 150 K/s (V_2) (hereafter be denoted T_iV_j). The long term aged (9 years) of samples fractured surfaces were excited by cw laser illumination of 3.03 eV. From comparison of PL spectra a fresh fractured surfaces was used. An exiting diode laser scattering was filtering by cut-off filter at E>2.75 eV. To study the light absorption of these glasses by convenient method, transmittance and reflectance spectra from polished samples have been used to extract the absorption coefficient (α).

Results and discussion

When the fresh fractured surface of bulk glass of g-As_2S_3 with inclusion of realgar-type As_4S_4 molecules was chosen[13] it gives in PL spectrum an intensive narrow symmetric PL signal which maximum is centered at E_1=2.43 eV with low energy side band at E_2=1.7 eV (Figure 1). The excitation energy (3.03 eV) was higher than optical band-gap energy (E_0) of g-As_2S_3 (E_0=2.4 eV). The position of PL maximum E_1 is in good agreement with value of optical band-gap edge absorption E_0 in region of Tauc-rule absorption (Figure1), LUMO-HOMO energy width of 12-member rings based on $AsS_{3/2}$ pyramids (ΔE=2.41 eV) [13] and earlier found in this region the "hot luminescence" of g-As_2S_3 [14]. But from compare with the theoretical consideration of luminescence [15] in our case energy dependent intensity of luminescence (Fig.1) is not proportional of α = α(E) of edge absorption and not clear is high energy PL the surface contaminant or photostructural effect. It needs further investigations and detail analysis will be further performed.

The position of a good separated low intensive wide band near E_2=1.7 eV is in excellent agreement with the position of intensive PL band in PL spectrum of natural crystal realgar β-As_4S_4 [20]. Raman scattering measuring by varying of excitation photon energy combined with computer simulation experiments in order to obtain detailed images of structure of g-As_2S_3 has shown existing of realgar-type molecules As_4S_4 in g-As_2S_3 [4, 13]. Therefore, we consider in first approximation that E_2 maximum could be connected with realgar-type As_4S_4 molecules inclusions in g-As_2S_3. [13].

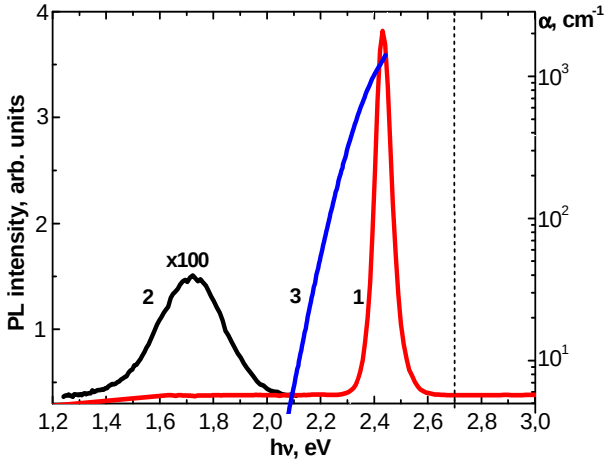


Fig. 1. PL and edge absorption spectra of g-As_2S_3: 1,2 - PL; 3 - edge absorption.

PL spectra g-$GeS_2(T_iV_j)$ are shown in Figure 2. They have on high energy side of wide band almost the same peak position near E^*_1=2.6-2.7 eV, shoulder near E^*_2=2.2-2.3 eV and the tail of each the spectrum is extending beyond 2 eV. The peak position will be indicated E^*_1 and E^*_2 hereafter. In general, depending on the excitation wavelength the PL energy in GeO_x shows variations. Usually a blue PL band (2.8 -3.1 eV) is observed when the PL is excited in the near UV [21], and when the excitation wavelength is longer than the blue wavelengths, the other PL bands (i. e. 1.6-1.9 eV, 2.1-2.3 eV bands) are observed [21]. From the variety of oxygen-deficient defects the theoretical modeling shows that $X_3Ge–GeX_2$ (X=OH, OAH_3, A=Ge) defect gives only a red/orange PL band at 2.0–2.1 eV [22].

In order to determine the origin of the low energy E^*_2 photoluminescence spectra of $GeS_2(T_iV_j)$ glasses the luminescence spectra from ternary $(As_2S_3)_x(GeS_2)_{1-x}$ glasses having various Ge to As ratios were examined (Figure 3). With the shift of the optical band gap of $(GeS_2)_x(As_2S_3)_{100-x}$ to lower energy by decreasing x, E^*_2=2.2-2.3 eV peak did not change position (Figure 3). The intensity of the luminescence E^*_2 peak decreased with increasing arsenic content in ternary glasses, which indicates that the E^*_2 luminesc in

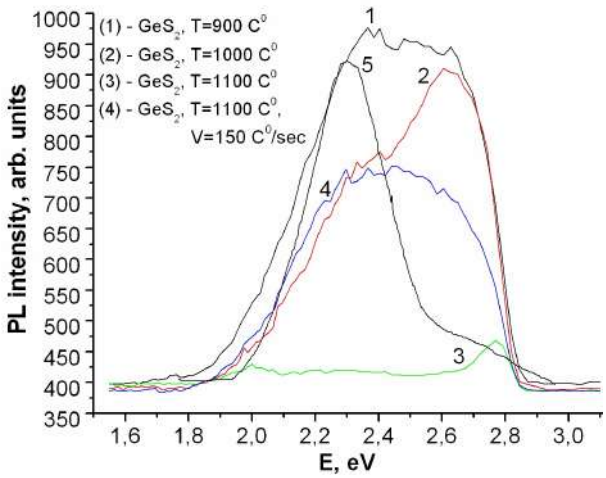


Fig. 2. PL spectra g-$GeS_2(T_iV_j)$ (curves 1-4), curve 5 for PL of GeO_x was taken from [21].

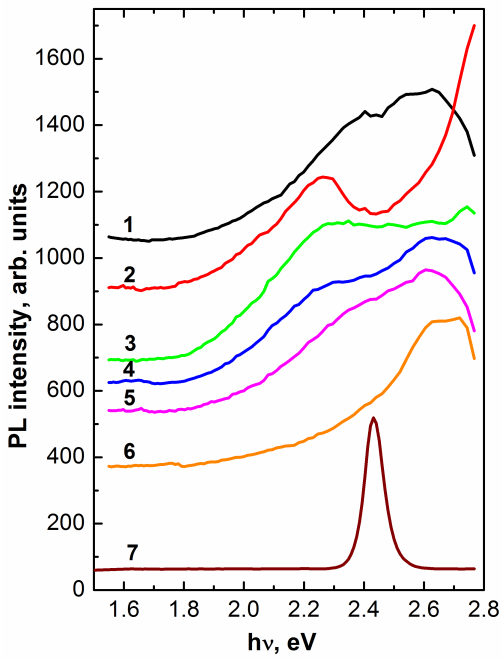


Fig. 3. PL spectra of $(As_2S_3)_x(GeS_2)_{1-x}$ glasses: 1) x=0.1; 2) x=0.2; 3) x=0.3; 4) x=0.4; 5) x=0.6; 6) x=0.7; 7) x=0.

GeS_2-based glasses could be associated with Ge-containing centers. Oxygen related bands in the PL spectrum of an as-synthesized GeO_x nanowire (fig. 2, curve 5) which was excited at the O K-edge (536.5 eV), showed during fitting procedure four components at 1.90, 2.17, 2.42, and 2.70 eV [21]. Thermal annealing of the GeO_x nanowire leads to the disappearance of the high energy bands at 2.42 and 2.70 eV and decreasing intensity of PL yield [21]. It would be more reasonable to ascribe this peaks (Fig. 2 and Fig.3) like previous PL studies of nc-Ge [15-17, 21] to presence of GeO_x species. We consider the possibility that the PL radiation in GeS_2-based glasses is a surface contaminant effect from native oxidized layer, which might have formed in the air. Argument for this conclusion is fact when we have used for PL measuring the freshly fractured surface of g-$GeS_2(T_3V_2)$ all PL peaks which we connected with GeO_x species where disappeared in PL spectrum of g-$GeS_2(T_3V_2)$ (Figure 2, curve 3).

Luminescence of unknown origin peaking near 2.8 eV from the freshly fractured surface of g-$GeS_2(T_3V_2)$ (Figure 2, curve 3) is lying in the region of exponentional part of edge absorption. We suggest that this high-energy emission could be due to the presence some types of Ge_nS_m clusters in native matrix of GeS_2-based glasses. This suggestion based on our findings of increasing intensity of bands connected with 4-member rings in resonant Raman spectra of g-GeS_2 [23]. LUMO-HOMO energy gap for four-member ring is near 3 eV and it is very close to energy of excitation PL of investigated wide band glasses. Role of closed clusters in processes of luminescence in ChGS was theoretically analyzed in [24].

Conclusion

We observed visible photoluminescence in wide band gap binary and ternary chalcogenide glasses. The position of PL maximum E_1=2.43 in g-As_2S_3 is in good agreement with early found [14] g-As_2S_3 “hot luminescence in this region”. PL radiation from long term aged fractured surfaces of GeS_2-based glasses was assigned to the surface contaminant effect from native oxidized layer. Argument for such assigned is PL spectrum of g-GeS_2 freshly fractured surface where PL peaks connected with GeO_x centers are disappeared.

REFERENCES

1. Zalkovsij M., Bisgaard C. Zoffman, Novitsky A., Malureanu R., Savastru D., Popescu A., Jepsen P.U., Lavrinenko A.V. Ultraboardband terahertz spectroscopy of

chalcogenide glasses // Applied Physics Latters. 2012. - vol. 100. - P. 031901-1-031901-6.

2. Mitsa V., Holomb R., Veres M., Marton A., Rosola I., Fekeshgazi I., Koós M. Non-linear optical properties and structure of wide band gap non-crystalline semiconductors // Phys. Stat. Sol. C. - vol. 8. - № 9. – 2011. - P. 2696-2700.
3. Liu X., Naftaly M., Iha A. Spectroscopic evidence for oxide dopant sites in GeS_2-based glasses using visible photoluminescence from Pr3+ probe ions // Journal of Luminescence. - vol. 96. - 2002. - P. 227-238.
4. Gamulin O., Ivanda M., Mitsa V., Balarin M., Kosovic M. Monitoring structural phase transition of $(Ge_2S_3)_x(As_2S_3)_{1-x}$ chalcogenide glass with Raman spectroscopy // Journal of Molecular Structure. - vol. 993. - 2011. – P. 264–268.
5. Eggleton B.J., Luther-Davies B., Richardson K. Chalcogenide photonics // Nature Photonics. - vol. 5. – 2011. - P. 141-148.
6. Mitsa V., Babinets Y., Gvardionov Y. and Yermolovich I. Photoluminescence in $Ge_xAs_yS_{1-x-y}$ by varying the average coordination number // J. of Non-Crystalline Solids. - vol. 137&138. – 1991. - P. 959-962.
7. Popescu M. Non-Crystalline Chalcogenides // KluwerAcademic Publishers. – New York. – 2000.
8. Kolobov A.V. Photo-induced metastability in amorphous semiconductors // Wiley-VCH. - 2003.
9. Fairman R. and Ushkov B. Semiconducting Chalcogenide Glass. P.I–III. P.I. Glass formation,structure, and simulated transformations inchalcogenide glass; P. II. Properties of glasses // Elsevier. - 2004.
10. Davydova N.A., Bondar N.V., Tyschenko V.V. Photoiduced effects in luminescent spectra of chalcogenide glasses // Journal of Applied Spectroscopy. - vol. 69. – 2002. - P. 258-262.
11. Nakanishi 3.T., Tomii Y., Hachiya K. Temperature dependence of the photoinduced fatigue-recovery phenomena of photoluminescence under prolonged irradiation in GeS_2 chalcogenide glass // J. of Non-Crystalline Solids. - vol. 354. – 2008. - P. 1627-1632.
12. Terakado N., Tanaka K. Does the charged defect exist in nano-structured chalcogenide glass? // Applied Physics Express. - vol. 1. – 2008. - P. 081501-1-081501-3.
13. Holomb R., Mitsa V., Petrachenkov O., Veres M., Stronski A. and Vlček M. Comparison of structural transformations in bulk and as-evaporated optical media under action of polychromatic or photon-energy dependent monochromatic illumination // Phys. Stat. Sol. *C*. - vol. 8. - № 9. – 2011. - P. 2705-2708.
14. Murayama K., Bösch M.A. Radiative recombination in crystalline As_2S_3 // Physical Review B. - vol. 23. – 1981. - P. 6810-6812.
15. Tanaka K. Excitation-energy-dependent photoluminescence in glassy As–S and crystalline As_2S_3 // Phys. Status Solidi B. - vol. 1–6. – 2013. - DOI 10.1002/pssb.201248519.
16. Kartopu G., Bayliss S.C., Karavanskii V.A., Curry R.J., Turan R., Sapelkin A.V. On the origin of the 2.2-2.3 photoluminescence from chemically etched germanium // J of Luminescence. - vol. 101. – 2003. - P. 275-283.
17. Ko T.S., Shieh J., Yang M.C., Lu T.C., Kuo H.C., Wang S.C. Phase transformation and optical characteristics of porous germanium thin films // This Solid Films. - vol. 516. – 2008. - P. 2934-2938.
18. Sun K.W., Sue S.H., Liu C.W. Visible luminescence from Ge quantum dots // Physica E. - vol. 28. – 2005. - P. 525-530.
19. Lezal D. Chalcogenide glasses – survay and progress // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. - vol. 5. -2003. - P. 23–34.
20. Bishop S.G., Shanabrook B.V., Strom U. and Taylor P.C. Comperison of optically induced localized states in chalcogenide glasses and their crystalline counterparts //

J. De Phisique E. - vol. 42. – 1981. - P. C4-383-C4-386.

21. Mingfa Peng, Yang Li, Jing Gao, Duo Zhang, Zheng Jiang, Xuhui Sun. Electronic Structure and Photoluminescence Origin of Single-Crystalline Germanium Oxide Nanowires with Green Light Emission // J. Phys. Chem. C. - vol. 115. – 2011. - P. 11420–11426.
22. Zyubin A.S., Mebel A.M., Lin S.H. Photoluminescence of oxygen-deficient defects in germanium oxides: A quantum chemical study // The Journal of Chemical Physics. - vol. 125. – 2006. - P. 064701-0647011.
23. Holomb R., Johansson P., Mitsa V., Rosola I. Local structure of technologically modified g-GeS2: resonant Raman and absorption edge spectroscopy combined with ab initio calculations // Philosophical Magazine. - 2005. - vol. 85.- P. 2947-2960.
24. Banik I. On photoluminescence in chalcogenide glasses based on barrier-cluster model // J. of Non – Oxide and Photonic Glasses. - vol. 1. – 2009. - P. 29-33

Стаття надійшла до редакції 03.06.2013

Г. Ловас[1], В. Міца[1], Р. Голомб[1], І. Росола[1], Є. Боркач[2]
[1]Ужгородський національний університет, Ужгород, Україна
e-mail: v.mitsa@gmail.com
[2]Закарпатський угорський інститут ім. Ф.Ракоці ІІ, м. Берегово, Україна

ВИДИМА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ПРИ КІМНАТНІЙ ТЕМПЕРАТУРІ В g- As_2S_3 ТА В СТЕКЛАХ НА ОСНОВІ Ge

Фотолюмінесцентне випромінювання, що спостерігалося зі сколу стекол на основі GeS_2 при старінні, віднесено до окисної фази, що утворилася на поверхні стекол під час тривалого зберігання зразків на повітрі. Усі ФЛ максимуми пов'язані з центрами GeO_x, зникли з фотолюмінесцентного спектру, коли фотолюмінесцентний спектр був знятий зі свіжесколотої поверхні з об'ємного скла g-GeS_2(T_3V_2).

Ключові слова: видима фотолюмінесценція, халькогенідне скло, окисна фаза, край поглинання, GeS_2.

Г. Ловас[1], В. Мица[1], Р. Голомб[1], И. Росола[1], Е. Боркач[2]
[1]Ужгородский национальный университет, Ужгород, Украина
e-mail: v.mitsa@gmail.com
[2]Закарпатский венгерский институт им. Ф. Ракоци II, Берегово, Украина

ВИДИМАЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ В g- As_2S_3 И СТЕКЛАХ НА ОСНОВЕ Ge

Фотолюминесцентное излучение которое наблюдалось со скола стекол на основе GeS_2 при старении, отнесено к окисной фазе, которая образовалась на поверхности стекол в течении длительного хранения образцов на воздухе. Все ФЛ максимумы, связанные с центрами GeO_x, исчезли с фотолюминесцентного спектра, когда фотолюминесцентный спектр был снят со свежесколотой поверхности объемного стекла g-GeS_2(T_3V_2).

Ключевые слова: видимая фотолюминесценция, халькогенидное стекло, окисная фаза, край поглощения, GeS_2.

УДК 537.213

А.А. Горват, В.М. Кришеник, А.Е. Кріштофорій, В.В. Мінькович, О.А. Молнар
Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54
e-mail: ahorvat@mail.ru, kristofori@mail.ru, mink_vv@bigmir.net

ЕНЕРГІЯ АКТИВАЦІЇ РЕЛАКСАЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ У ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СТЕКЛАХ

Розглянуто спосіб визначення енергії активації релаксаційного процесу, обумовленого елементарним актом переміщення структурного елементу скла, з урахуванням її можливої температурної залежності. За результатами дослідження внутрішнього тертя проведена оцінка величини енергетичного бар'єру та частоти локальних переходів "частинок" у найбільш типічних халькогенідних стеклах As_2S_3 та As_2Se_3.

Ключові слова: релаксаційні процеси, енергія активації, внутрішнє тертя, халькогенідні стекла.

Вступ

Халькогенідні стекла мають складну структуру переохолодженого розплаву, що перейшов у твердий агрегатний стан. Структура стекол характеризується ближнім порядком у розташуванні складових частинок, як у рідкій фазі, а за рухливістю ці частинки скла відповідають твердому стану речовини. Хімічний склад стекол не визначає однозначно їх поведінку у різних режимах експлуатації та методах дослідження, серед яких одним із найбільш чутливих є вивчення в'язкопружних фізико-механічних характеристик у динамічних режимах навантаження в широких діапазонах змін температури та частоти періодичного деформування. Розсіювання енергії в халькогенідних стеклах при їх деформуванні, яке обумовлює внутрішнє тертя, є важливим фактором, що визначає особливості поведінки матеріалів при зовнішній механічній дії. Вивчення температурних і частотних залежностей в'язкопружних характеристик стекол дозволяє одержати інформацію про різноманітні релаксаційні процеси, які відбуваються в цих матеріалах.

Особливий інтерес представляє вивчення високотемпературних релаксаційних процесів. Це обумовлено тим, що інтервал температур, в якому відбувається перехід від розплаву до метастабільної рівноваги у склоподібному стані здійснює найбільший вплив на фізичні властивості стекол. В експериментах з дослідження релаксаційних процесів вимірюються залежності від температури різноманітних фізичних характеристик. Вивчення високотемпературних релаксаційних процесів халькогенідних стекол механічними динамічними методами показало [1-6], що ці процеси характеризуються максимумами внутрішнього тертя. При цьому в найбільш простому наближенні релаксаційний максимум внутрішнього тертя описується виразом

$$G'' = \frac{\Delta G \omega \tau}{2(1+\omega^2\tau^2)} \qquad (1)$$

і в припущенні, що час релаксації має арреніусівський характер типу

$$\tau = \tau_0 \exp(E_A / kT) \qquad (2)$$

за умови $\omega\tau>1$ кутовий нахил графіку залежності lnG'' від $1/T$ дає можливість визначити енергію активації та постійну τ_0, або частоти коливань $\nu_0=1/\tau_0$ атомів (молекул, структурних груп) навколо положень рівноваги. Однак, одержані при цьому значення вказаних параметрів, зокрема енергія активації не співпадає з енергією активації в'язкої течії [7], а одержані значення τ_0 чи ν_0 взагалі позбавлені фізичного змісту. В цій роботі розглядається

метод обробки та аналізу залежностей *G''(T)*, який пояснює підвищені значення нахилу залежностей *ln[G''(1/T)]* і може привести до більш реалістичних значень τ_0 і, відповідно, ν_0.

Фізичне обґрунтування

У рівноважному стані в склі відбуваються оборотні локальні переходи "частинок" між їх положеннями рівноваги з частотою

$$\nu \cong \tau^{-1} \cong \nu_0 \exp(-\frac{E_A}{kT}), \qquad (3)$$

що обумовлено флуктуацією енергії "частинки". Таким чином, релаксаційні процеси, що проявляються у поведінці фізичних параметрів (у тому числі і внутрішнього тертя) безпосередньо зв'язані і характеристиками E_A і τ_0 чи ν_0 елементарного акту переміщення структурного елементу скла. Якщо у досліджуваному інтервалі температур енергетичний бар'єр елементарного акту залишається постійним (E_A=*const*), то залежність *ln[ν(1/T)]* і, відповідно, пов'язана з нею фізична величина, наприклад, внутрішнє тертя *G''*, повинна мати вигляд, показаний лінією 1 на рис. 1, тобто представляти пряму, екстраполяція якої до *1/T=0* має дати значення $\nu_0 \sim 10^{12}$с$^{-1}$, що співпадає з частотою коливань атомів навколо положень рівноваги у твердих тілах. Нахил цієї прямої $\frac{d\ln\nu}{d\left(1/T\right)}$ відповідає відношенню E_A/k. Подібні залежності неодноразово фіксувались при дослідженні металічних і оксидних стекол причому із екстраполяцією до значень $\nu_0 \sim 10^{12}\ldots 10^{13}$с$^{-1}$ при *1/T=0*. При цьому одержувані значення E_A дійсно можуть розглядатися як висота потенціального бар'єру в елементарному акті зміни положення "частинки" і відображають енергетичні характеристики міжмолекулярних зв'язків у склі.

Як вже вказувалось вище, для халькогенідних стекол, а також ряду полімерів [8], одержані експериментальні значення енергії активації E_A сягають значень до 10 *еВ*, що значно перевищує енергію міжмолекулярної (міжатомної) взаємодії. Інтерпретація таких високих значень E_A може ґрунтуватись на тому факті, що перебудова атомної структури скла носить складний кооперативний характер і складається із послідовності елементарних актів, при цьому значення E_A представляє собою суму бар'єрів, які долаються при зміни конфігурації структурної одиниці скла. Ідея кооперативності елементарних актів, безумовно, є оправданою і привальною.

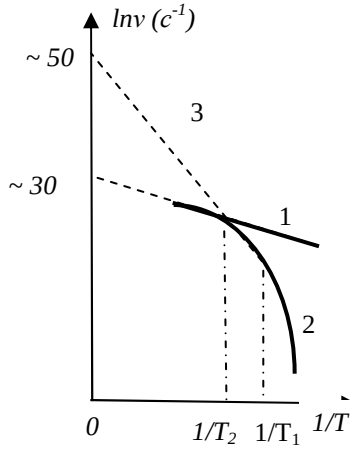


Рис. 1. Схематичне зображення температурної залежності частоти зміни конфігурації структурних одиниць у процесах релаксації з незалежним від температури енергетичним бар'єром E_A для елементарних актів (лінія 1), і з урахуванням зменшення E_A від росту температури (крива 2) та їх апроксимація (пунктирні прямі 3) для знаходження параметру ν_0.

Однак припущення проте, що E_A є сумою елементарних бар'єрів, є досить сумнівним а одержані значення $\nu_0 \sim 10^{20}$с$^{-1}$ позбавлені фізичного змісту. В іншому підході можна вважати, що E_A не має фізичного змісту енергії активації елементарного акту та енергії міжмолекулярної взаємодії, а представляє собою деяку величину, що характеризує інтенсивність релаксаційного процесу. Тому ця величина часто називається уявною енергією активації.

Між тим у цих підходах ігнорується можливість температурної залежності енергії активації E_A, хоча кооперативний характер процесів релаксації допускає, що в них приймає участь декілька атомів або їх угрупувань із великою кількістю

внутрішніх ступеней вільності. При цьому можна очікувати, що з пониженням температури структурна група, відповідальна за релаксацію, стає більш жорсткою, кількість її ступеней вільності зменшується, а, отже енергія її активації зростатиме. Допускаючи і надалі арреніусовський характер поведінки часу релаксації τ, нахил залежності $ln[\nu(1/T)]$ можна представити у вигляді

$$\frac{d\ln\nu}{d(1/T)} = -\frac{d(E_A(T)/kT)}{d(1/T)} = -\frac{E_A(T)}{k} - \frac{1}{kT}\cdot\frac{dE_A(T)}{d(1/T)} = -\frac{E_A(T)}{k} + \frac{T}{k}\cdot\frac{dE_A(T)}{dT}. \quad (4)$$

Таким чином, нахил залежності $ln[\nu(1/T)]$ пов'язаний не тільки із величиною енергетичного бар'єру активації елементарного акту руху структурної одиниці $E_A(T)$, але й з похідною по температурі для величини цього бар'єру. Якщо вважати, що, як і пропонувалось вище, $dE_A(T)/dT<0$ (бар'єр зростає з пониженням температури), то стає зрозумілим одержання з експериментів підвищених значень E_A, обумовлених впливом температури на зміну величини бар'єру. Залежність $ln[\nu(1/T)]$ у цьому випадку можна зобразити кривою 2 на графіку рис. 1. Кривизна залежності $ln[\nu(1/T)]$ відображає підвищення бар'єру з пониженням температури, а лінійна апроксимація малої квазілінійної ділянки кривої $ln[\nu(1/T)]$ у температурному інтервалі $T_1...T_2$ до точки $1/T=0$ (пунктирна лінія 3 на рис. 1) дає значно більші ніж 10^{12}… $10^{13}c^{-1}$ значення частот ν_0, що не має фізичного змісту.

Експерементальні результати

Для експериментальної перевірки приведених вище міркувань нами виконані дослідження внутрішнього тертя (уявної частини комплексного модуля зсуву G''), які проведені за допомогою крутильного маятника на інфранизьких частотах і аналогічні до приведених в [6]. Об'єктами дослідження вибрані склоподібні злитки As_2S_3 та As_2Se_3, як найбільш характерні представники халькогенідних стекол. На рис. 2 показані температурні залежності G'' в околі температури склування T_g, де виконується умова $\omega/\nu>1$.

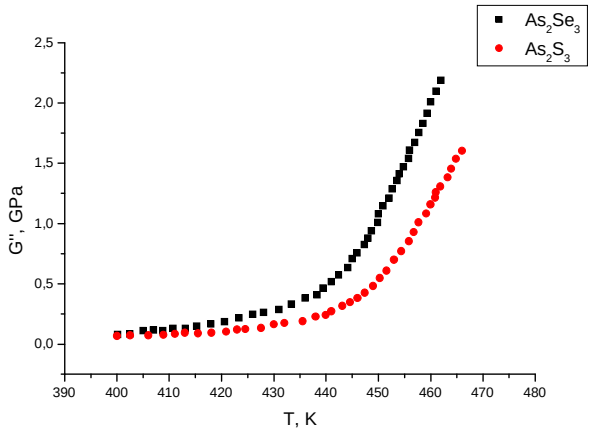


Рис. 2. Температурна залежність внутрішнього тертя в халькогенідних стеклах As_2S_3 та As_2Se_3 в околі температури склування.

Як і слід було очікувати, при наближенні до T_g спостерігається значне зростання модуля втрат, причому із зменшенням частоти деформування криві $G''(T)$ дещо зміщуються в область менших температур, якісно зберігаючи характер поведінки. На рис. 3 приведені залежності $ln[G''(1/T)]$, які, як видно, в близькому околі T_g мають нелінійний характер.

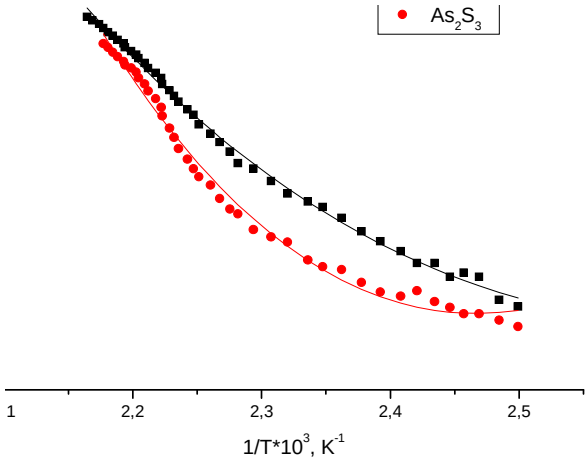


Рис. 3. Залежності $ln[G''(1/T)]$ для стекол As_2S_3 та As_2Se_3 та їх апроксимація із урахуванням температурної залежності енергетичного бар'єру елементарного акту процесу релаксації.

У першому наближенні, як уже пропонувалось раніше [9], можна вважати, що $E_A(T)=E_{AO}+a(T_g/T-1)$. З урахуванням такої температурної залежності енергії

активації елементарного акту перебудови структури при релаксаційному процесі апроксимація залежності *ln[G''(1/T)]* дає такі значення параметрів $E_A(T)=0,26$ *eB*, $a=3,3\cdot10^{-3}$ *eB* для As_2S_3 та $E_A(T)= 0,25$ *eB*, $a=3,2\cdot10^{-3}$ *eB* для As_2Se_3, які є більш реалістичними ніж раніше одержані значення $E_\alpha \sim 4$ *eB* [4].

Висновки

Таким чином, у цій роботі розглянуто питання про вплив температурної залежності енергетичного бар'єру елементарного акту локального переміщення елементарної структурної групи скла на нахил кривих *ln[ν(1/T)]* та *ln[G"(1/T)]* і тим самим пропонується спосіб визначення енергії активації процесу релаксації. Проведена оцінка дійсної величини бар'єру за результатами дослідження внутрішнього тертя в найбільш типічних халькогенідних склах As_2S_3 та As_2Se_3. Показано, що врахування вказаної залежності приводить до більш реалістичних значень частоти локальних переходів та енергії активації елементарного акту релаксації, яка за порядком величини співпадає з енергією міжатомної (міжмолекулярної) взаємодії.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Etienne E. et all // J. de Phisique, 1981, v.42. - № 10, P. C5-575.
2. Imaoka M., Sakamura H. Glass Technology, 1974, v.15, N4, P.105 - 111.
3. Susuki S. et all // J. Non-crys. Sol., 1984, v. 45. - № 2, P. 379-388.
4. Биланич В.С., Горват А.А. // Физ. хим. стекла, 1998. - т. 24, № 6. - С. 825-828.
5. Биланич В.С. и др. // Физ. тв. тела., 2010. - т. 52. - в.9. - С. 1698-1706.
6. Mikla V.I. et al. // J. Optoelectronics and Advanced Materials., 2011. - v.13. - № 1, P. 1 -12.
7. Nemilov S.V. Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State. Boca Raton-Ann Arbor-London-Tokyo. CRC Press., 1995.
8. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Физика и механика полимеров. М.: Высшая школа, 1983. - 392 с.
9. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд. иностранной литературы, 1963. - 535 с.

Стаття надійшла до редакції 20.06.2013

A.A. Horvat, V.M. Krishenyk, A.E. Krishtoforiy, V.V. Minkovich, A.A. Molnar
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

ACTIVATION ENERGY OF RELAXATION PROCESSES IN CHALCOGENIDE GLASSES

The activation energy determination of relaxation process, caused by the elementary moving of glass structural elements, with taking into account its possible temperature dependence was considered. On the base of internal friction study, the value of energy barrier and frequency of "particles" local transitions in the most typical chalcogenide glasses As_2S_3 and As_2Se_3 were estimated.

Keywords: relaxation processes, activation energy, internal friction, chalcogenide glasses.

А.А. Горват, В.М. Кришеник, А.Э. Криштофорий, В.В. Минькович, А.А. Молнар
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

ЕНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ РЕЛАКСАЦИОННИХ ПРОЦЕССОВ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛАХ

Рассмотрен способ определения энергии активации релаксационного процесса, обусловленного элементарным актом перемещения структурного элемента стекла, с учетом ее возможной температурной зависимости. По результатам исследования внутреннего трения проведена оценка величины энергетического барьера и частоты локальных переходов "частиц" в наиболее типичных халькогенидных стеклах As_2S_3 и As_2Se_3.

Ключевые слова: релаксационные процессы, энергия активации, внутреннее трение, халькогенидные стекла.

УДК 539.213; 536.669; 546.548

О.В. Козусенок[1], О.В. Горіна[2], В.М. Мар'ян[2], Ю.А. Горват[2], І.І. Туряниця[1], В.М. Рубіш[2]
[1]Ужгородський національний університет, пл. Народна, 3, м. Ужгород, 88000
[2]Ужгородський науково-технологічний центр матеріалів оптичних носіїв інформації ІПРІ НАН України 4, вул. Замкові сходи, м. Ужгород, 88000
e-mail: center.uzh@gmail.com

МЕХАНІЗМ КРИСТАЛІЗАЦІЇ АМОРФНИХ ПЛІВОК Sb_2Se_3

Приведено результати досліджень ізо- та неізотермічної кристалізації аморфних плівок Sb_2Se_3 оптичним методом. Показано, що з ростом швидкості нагрівання температура фазового переходу з аморфного стану в кристалічний зсувається в ділянку вищих температур. Визначені кінетичні параметри та запропоновано механізм кристалізації плівок.

Ключові слова: аморфні плівки, оптичне пропускання, кристалізація.

Вступ

Аморфні плівки системи сурма-селен завдяки своїм специфічним властивостям є перспективними матеріалами для використання в якості активних середовищ пристроїв енергонезалежної фазової пам'яті, які працюють на принципі зворотного фазового переходу «аморфний↔кристалічний» стан [1-3]. Для виготовлення нанорозмірних шарів із заданими параметрами необхідні відомості про кристалізаційні властивості матеріалів.

Дана робота присвячена вивченню кінетики та механізмів кристалізації аморфних плівок Sb_2Se_3 оптичним методом.

Експеримент

Тонкі плівки Sb_2Se_3 товщиною 200 нм одержувались на непідігріваних скляних підкладках шляхом вакуумного випаровування полікристалічного Sb_2Se_3 із квазізамкнутих ефузійних комірок.

Дослідження температурно-часових змін оптичного пропускання $\Theta(T, t)$ проводились на λ=920 нм по методиці, приведеній в [4]. Оптичне випромінювання вводилось в термостат за допомогою оптичного волокна. При вивченні ізотермічної кристалізації плівки поміщались в термостатовану камеру, в якій забезпечувалася стабілізація температури (±1 К) в ділянці температур 300…550 К. При дослідженні процесів неізотермічної кристалізації плівок здійснювалося їх нагрівання з різними (заданими) швидкостями. У першому випадку реєструвалася зміна оптичного пропускання від часу при постійній температурі витримки, у другому – зміна пропускання при зростанні температури. Стабілізація температури та лінійне нагрівання зразків здійснювалося за допомогою програмного регулятора температури РИФ-101.

Результати та їх обговорення

На рис. 1 наведені температурні залежності відносної зміни оптичного пропускання аморфних плівок Sb_2Se_3 при різних швидкостях нагрівання q. При досягненні температури переходу $T_ф$ з аморфного стану у кристалічний пропускання плівки стрибкоподібно зменшується (рис. 1, *а*). Температурний інтервал перехідної області складає 2…5 К. Даний процес є абсолютно незворотним. З ростом q величина $T_ф$ зсувається в ділянку вищих температур (рис. 1, *а*, криві *2, 3*).

Залежності швидкості зміни оптичного пропускання $d\Theta(T)/dT$ від T, одержані чисельним диференціюванням залежностей $\Theta(T)/\Theta(293)\sim F(T)$ (рис. 1, *а*), а, значить, і швидкості зміни частки кристалічної фази $X(t)$ від T, при різних q, наведені на рис. 1, *б*. Видно, що ці залежності носять складний характер. Зокрема, при q=1,25 К/хв. спостерігаються два чіткі максимуми при

450,5 та 452,5 К (рис. 1, *б*, крива *1*). Збільшення q у два рази призводить до того, що в ділянці температур 450…452,5 К спостерігається тільки аномалія на залежності $d\Theta(T)/dT$ від T (рис. 1, *б*, крива *2*). При наступному подвоєнні q низькотемпературна аномалія практично відсутня (рис. 1, *б*, крива *3*).

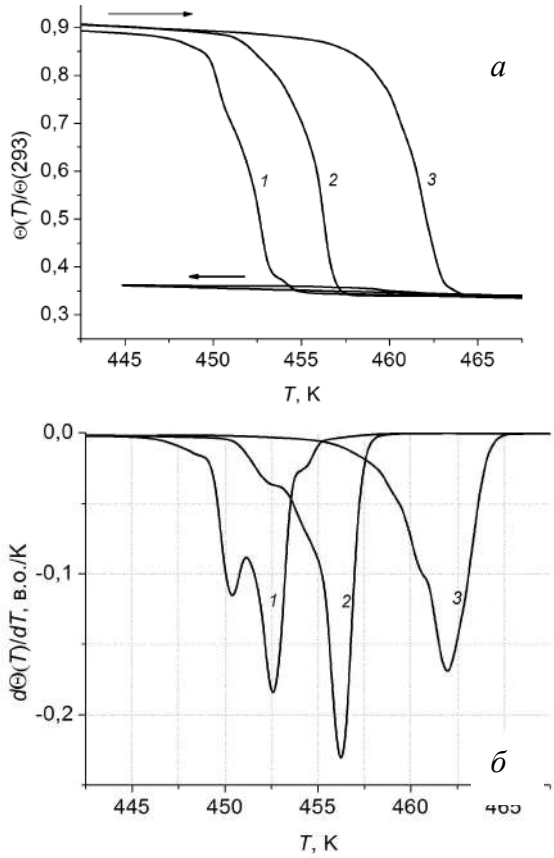


Рис. 1. Залежності $\Theta(T)/\Theta(293)$ (*а*) та $d\Theta(T)/dT$ (*б*) від T аморфних плівок Sb_2Se_3 при різних q. q, К/хв.: *1* – 1,25; *2* – 2,5; *3* – 5.

Наявність аномалій на температурних залежностях $\Theta(T)/\Theta(293)$ та $d\Theta(T)/dT$ можна пояснити як кристалізацією різних фаз в плівках, так і змінами механізмів кристалізації та мірності кристалічної фази [5, 6]. Другий варіант, на нашу думку, є більш ймовірним. Для підтвердження даного припущення нами були проведені дослідження кінетики ізотермічної кристалізації плівок Sb_2Se_3.

Залежності пропускання $\Theta(t)$ плівок від часу відпалу t при різних постійних температурах відпалу $T_в$ приведені на рис. 2, *а*. На їх основі по методиці, приведеній в [7], розраховані залежності $X(t)$ від t при варіаціях $T_в$ (рис. 2, *б*).

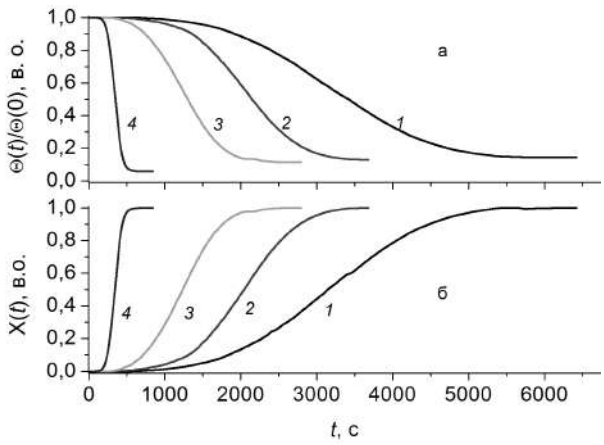


Рис. 2. Залежності $\Theta(t)/\Theta(0)$ (*а*) та $X(t)$ (*б*) аморфних плівок Sb_2Se_3 при різних $T_в$. $T_в$, К: *1* – 433К; *2* – 438К; *3* – 443К; *4* – 448К.

Як видно з рис. 2, зміна $\Theta(T)$ і $X(t)$ відбувається не миттєво, а характеризується певним часом затримки τ_D. Очевидно, що на цій стадії проходить процес росту центрів кристалізації до досягнення ними критичного розміру.

Кінетика процесу кристалізації описується емпіричною залежністю Колмогорова-Аврамі [5], яка встановлює зміну частки кристалічної фази X від часу t:

$$X(t)=1-\exp(-K\cdot t^n), \qquad (1)$$

де K – постійна швидкості; n – показник степеня. Рівняння (1) одержане в допущенні нескінчено великого об'єму і його застосування можливе при часах $t \le t_m$ (t_m – час досягнення максимальної швидкості зміни кристалічної частки). На основі (1) методом фазових траєкторій визначено температурно-часовий параметр $Z(t) = K \cdot n \cdot t^{n-1}$, який дозволяє порівняно просто визначити величину n:

$$n=1+[\Delta\ln(Z(t))/\ \Delta\ln t]. \qquad (2)$$

Типові залежності $\ln(Z(t))=F(\ln t)$ для $t>\tau_D$ при двох значеннях $T_в$ наведені на рис. 3.

Встановлено, що при $t>\tau_D$ показник степеня реакції кристалізації $n = (0{,}6 - 0{,}8) < 1$. Це свідчить про ріст кристалічних зародків до досягнення ними критичних розмірів. Для часів $\tau_D < t < 0{,}9 \cdot t_m$ показник n знаходиться в діапазоні (3,2–3,4). Проходить ріст триви-

мірних кристалів. Оскільки n фактично визначає число степенів вільності росту, то ця величина може приймати тільки цілі значення (1; 2; 3). Одержані нецілочисельні значення свідчать про те, що процес кристалізації супроводжується нестаціонарними дифузійними процесами. В часовому інтервалі $0{,}9t_m<t<t_m$ показник $n\approx2$ (2,0 – 2,05). Це дає можливість зробити висновок, що при кристалізації тонких плівок Sb_2Se_3 спостерігається геометричний перехід від 3D до 2D моделі росту.

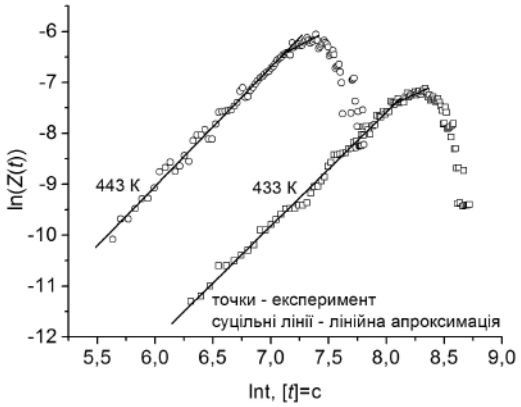


Рис. 3. Типові залежності $\ln(Z(t))=F(\ln t)$ для плівок Sb_2Se_3 при $t>\tau_D$.

В роботі [8] показано, що для лінійного (бездифузійного) росту кристалів можна записати вираз:

$$Kt^n = CIu^a t^{a+b}, \qquad (3)$$

де C – константа, яка залежить від форми зародків; I – частота зародкоутворення; u – лінійна швидкість росту; $a=0$, $a=1$, $a>1$, $0<a<1$ відповідно для нульової, постійної, зростаючої або зменшуючої швидкостей зародження; $b=1; 2; 3$ – мірність простору. При цьому $a+b=n$. Згідно [6], при тривимірному рості кристалів, а також для двовимірного росту при гомогенному усталеному зародкоутворенні, значення n=3. Для цього випадку, зміна частки вихідної (аморфної) фази визначається з виразу:

$$y(t)=\exp(-CIu^2t^3). \qquad (4)$$

Відповідно до цього нами проведено розрахунки вкладу можливих механізмів в кінетику ізотермічної кристалізації. Результати розрахунків приведено на рис. 4. Видно, що жоден з показників n не забезпечує повного співпадіння експериментальних (рис. 4, світлі кружки) та розрахованих значень (рис. 4, криві *1-3*). Аналізувались також можливі комбінації параметру t^n. В результаті розрахунків встановлено, що найкращий результат досягається у випадку $t^n= t^3+t^2$ (рис. 4,суцільна лінія). Це дає можливість констатувати, що найбільш ймовірним механізмом кристалізації є двомірний ріст кристалів на фоні усталеного зародкоутворення, яке припиняється по мірі виснаження центрів кристалізації.

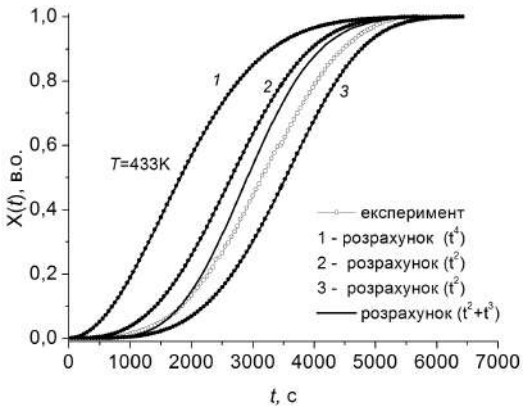


Рис. 4. Експериментальна та розраховані залежності X(t) від t для плівок Sb_2Se_3 (пояснення у тексті).

Висновки

Кристалізація аморфних плівок Sb_2Se_3 супроводжується різким зменшенням оптичного пропускання. Температура переходу плівки в кристалічний стан зростає при збільшенні швидкості нагрівання. На основі вивчення ізотермічної кристалізації та теоретичних розрахунків встановлено, що найбільш ймовірним механізмом кристалізації плівок є двомірний ріст кристалітів на фоні усталеного зародкоутворення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Barton R., Davis C. R., Rubin K., Lim G. New phase-change material for optical recording with short erase time // Appl. Phys. Lett. – 1986. – V.48. – P. 1255-1257.
2. Tokushuku N., Moritani K., Yanagiha-

ra H. et.al. High C/N recording in Sb_2Se_3/Bi write-once disk // Jpn. J. Appl. Phys. – 1992. – V. 31, № 2B. – P. 456-460.
3. Rubish V.M., Shtets P.P., Rubish V.V. et.al. Optical media for information recording based on amorphous layers of Sb-Se-In system // J. Optoelectron. and Adv. Mat. – 2003. –V. 5, No. 5. – P. 1193–1197.
4. Rubish V.M., Kozusenok O.V., Shtets P.P. et al. Crystallization study of $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ amorphous films by the optical method // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Opto-electronic. – 2012. – V.6. 3. – P. 294-297.
5. Avrami M. Kinetics of phase change I. General theory // J. Chem. Phys. – 1939. – V.7. – P. 1103-1112.
6. Кузьменко В.М., Мельников В.И. Кинетика изотермической кристаллизации аморфных пленок чистых металлов // В сб. научн. трудов: Теплофизика метастабильных жидкостей в связи с явлениями кипения и кристаллизации. – Свердловск: УНЦ АН СССР. – 1987. – С. 111-116.
7. Туряниця І.І., Козусенок О.В. Кінетичні параметри кристалізації тонких плівок на основі стекол системи Ge-As-Te та їх термооптичні зміни // Науковий вісник Ужгород. ун-ту. Серія Фізика. – 2006. – В. 19. – С. 50-56.
8. Ranganathan S., Heimendahl M.V. The three activation energies with isothermal transformations: applications to metallic glasses // J. Mat. Sci. – 1981. – V.16. – P. 2401-2404.

Стаття надійшла до редакції 05.12.2013

O.V. Kozusenok[1], O.V. Gorina[2], V.M. Marjan[2], Yu.A. Horvat[2], I.I. Turjanytsa[1], V.M. Rubish[2]
[1]Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Narodna sq., 3, Ukraine
[2]Uzhhorod Scientific-Technological Center of the Institute for Information Recording, NASU, 88000, Uzhhorod, Zamkovi skhody Str., 4 a, Ukraine

MECHANISM OF CRYSTALLIZATION IN Sb_2Se_3 AMORPHOUS FILMS

The results of isothermal and nonisothermal crystallization investigations of Sb_2Se_3 amorphous films by optical method are given. It is shown that the increase of the heating rate leads to a shift of the phase transition temperature with amorphous state in to crystalline in the high temperature region. The kinetic parameters of the films crystallization determined and its mechanism is presented.
Keywords: amorphous films, optical transmission, crystallization.

А.В. Козусенок[1], О.В. Горина[2], В.М. Марьян[2], Ю.А. Горват[2], И.И. Туряница[1], В.М. Рубиш[2]
[1]Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, пл. Народная, 3
[2]Ужгородский научно-технологический центр МОНИ ИПРИ НАН Украины, 88000, Ужгород, ул. Замковые сходы, 4 а

МЕХАНИЗМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК Sb_2Se_3

Приведены результаты исследований изо- и неизотермической кристаллизации аморфных пленок Sb_2Se_3 оптическим методом. Показано, что с ростом скорости нагревания температура фазового перехода с аморфного состояния в кристаллическое сдвигается в область более высоких температур. Определены кинетические параметры и предложен механизм кристаллизации пленок.
Ключевые слова: аморфные пленки, оптическое пропускание, кристаллизация.

УДК: 539.23

І.І. Трикур, І.І. Сакалош, З.І. Баторі-Тарці, О.І. Корпош,
Й.П. Шаркань, М.Ю. Січка, І.Й. Цьома, В.М. Різак
Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

ВПЛИВ ШТАМУ ГАЛОБАКТЕРІЙ ТА МЕТОДИКИ ОЧИСТКИ НА ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛІВОК БАКТЕРІОРОДОПСИНУ

Проведено дослідження та порівняння характеристик плівкових структур на основі бактеріородопсину, отриманого з різних штамів та при різних часах обробки суспензії ДНК-зою. Встановлено, що кінцеві характеристики плівок залежать від того, з якого штаму отримано БР. Найкращі показники сенситометричної чутливості демонструють плівки, отримані при обробці лізату галобактерій ДНК-зою протягом 3 годин.

Ключові слова: штам галобактерій, бактеріородопсин, пурпурні мембрани, ДНК-за, сенситометрична чутливість.

Вступ

Фотохромні біоорганічні матеріали, до яких відноситься і бактеріородопсин, викликають зацікавленість у зв'язку з можливістю створення функціонально нових елементів оптоелектроніки. Основними перевагами таких матеріалів є відсутність рефрактерного періоду, висока чутливість та практично необмежена реверсивність. З точки зору практичного використання та проведення досліджень найбільш зручними є світлочутливі плівкові структури на базі бактеріородопсину.

Дослідження показали, що характеристики плівкових структур на основі бактеріородопсину можуть суттєво варіюватися в залежності від того який хімічний склад плівки, який матеріал використовується в ролі матриці, яка методика отримання плівок, тощо [1-3]. Не до кінця дослідженим залишається вплив штаму, з якого отриманий БР, та методики його очистки на кінцеві характеристики отриманих плівкових покрить.

В даній роботі наведено результати досліджень та порівняння оптичних характеристик плівок на основі БР, отриманого з різних штамів галобактерій. Також проведено дослідження залежності характеристик плівок від часу обробки лізату ДНК-зою на етапі очистки БР.

Методи і матеріали

Бактеріородопсин був виділений у формі пурпурних мембран (ПМ) з галобактерій штамів 353П, S9, R_1M_1 та ET1001. Різні штами були взяті з музею, який зберігається в нашій лабораторії. Вирощування, очистка та виділення бактеріородопсину проводилося згідно стандартної методики [4].

Для досліджень використовували плівки на основі бактеріородопсину. Плівкові структури на скляних підкладках одержували із суспензії ПМ з оптичною густиною в межах 30 – 35 (концентрація БР при цьому складала 14.5 кг/м^3) методом поливу згідно методики описаної в [5]. В якості матриці використовували фотографічний желатин марки SIGMA.

Дослідження параметрів плівкових структур проводили з використанням установки на основі спектрофотометра Shimadzu UV160U UV-Visible. Засвітка зразка здійснювали за допомогою лампи КГМ (потужність 250 Вт, напруга живлення 24 В, густина потужності 10,8 мВт/см^2). Фокусування та спектральна фільтрація випромінювання здійснювалася за допомогою системи лінз і фільтрів СЭВ-21 та ОС-12 На основі кінетичних залежностей коефіцієнта поглинання на характеристичних довжинах хвиль 412 та 570 нм згідно стандартних методик [6]

розраховували наступні параметри плівок: сенситометрична чутливість на певній довжині хвилі (S_{570}, S_{412}), фотоіндуковані зміни оптичної густини (ΔD_{570}, ΔD_{412}), k – коефіцієнт участі молекул БР у фотоциклі та напівперіод життя інтермедіату M_{412} на довжині хвилі 412 нм ($\tau_{1/2}$).

При дослідженні характеристик БР отриманого з різних штамів, культивування, виділення, очистка білку та нанесення плівок проводилося в однакових умовах згідно описаних вище методик. Після чого проводилося дослідження та порівняння характеристик отриманих плівкових структур.

Для дослідження впливу ДНК-зи на оптичні характеристики плівок, використовували БР отриманий з штаму 353П. В даному випадку біомасу з кювети розділяли на три рівні частини, для кожної з яких змінювалася тривалість обробки лізату ферментом на етапі очистки. Після виділення та очистки бактеріородопсину, на його основі отримували плівки і проводили дослідження їх оптичних характеристик.

Вплив штаму на оптичні характеристик плівок БР

На рис. 1 приведені спектри поглинання лізатів біомаси різних штамів галобактерій. Як видно з рисунку, для всіх штамів наявна характерна смуга поглинання в області 570 нм, що свідчить про наявність бактеріородопсину в суспензії. В той же час, різні штами характеризуються різним поглинанням в області 350-400 нм, що свідчить про різну кількість каротиноїдів.

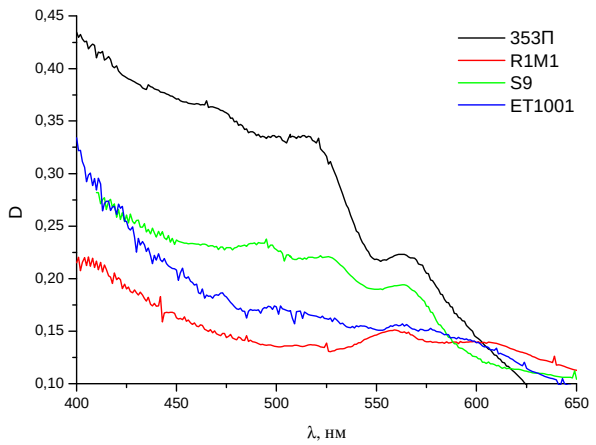


Рис. 1. Спектри поглинання лізатів біомаси різних штамів галобактерій.

Так штам 353П характеризується високою продуктивністю по отриманню БР при великій кількості каротиноїдів, про що свідчить високий рівень поглинання у відповідних областях. В той же час для малокаротиноїдного штаму R_1M_1 кількість бактеріородопсину в рази менша. Відмінність у спектрах поглинання лізатів наводить на думку, що характеристики БР, отриманого з різних штамів, теж можуть відрізнятися.

Традиційно очистка виділеного бактеріородопсину проводиться в декілька етапів, які передбачають центрифугування за різних умов з метою відділити ПМ від інших фрагментів клітинної стінки та залишків внутрішніх частин бактерії[4]. Основним параметром у такому випадку виступає розподіл фракцій по масі, хоча є роботи, які передбачають можливість виділення ПМ з лізату за допомогою двофазних систем, коли основним фактором для сепарації виступають специфічні властивості поверхні мембран, а не їх маса [7]. Використання для очистки маси ПМ, як основної характеристики, приводить до того, що залишкові фрагменти бактерії, подібні по масі до ПМ, при центрифугуванні будуть осаджуватися разом з ПМ. Така ситуація приводить до того, що властивості отриманого БР будуть залежати від того з якого штаму і яким чином він був отриманий. Для перевірки даного твердження ми провели дослідження оптичних властивостей плівок бактеріородопсину отриманого з різних штамів при однакових умовах культивування та очистки. Результати досліджень приведено в таблиці 1.

Як видно з результатів, різні характеристики плівок досить суттєво відрізняються в залежності від того, з якого штаму був отриманий БР. Так БР отриманий з штаму 353П характеризується високою сенситометричною чутливістю та максимальним часом життя інтермедіату M_{412}. Тому такі плівки можна використовувати для запису та зберігання інформації. В той же час для плівок отриманих на основі БР виділеного з штаму R_1M_1 при достатньо високій сенситометричній чутливості час життя інтермедіату M_{412} міні-

мальний. Відповідно такого типу матеріали доцільніше використовувати для детектування та комутації світлових потоків. Отже, для отримання оптимальних характеристик при розробці функціональних біоматеріалів на основі БР, в кожному конкретному випадку необхідно, крім продуктивності штаму враховувати й функціональні особливості отриманого БР.

Таблиця 1

Тип штаму	Оптичні параметри					
	ΔD 570	ΔD 412	k, %	S_{570}, см^2/Дж	S_{412}, см^2/Дж	$\tau_{1/2}$, с
353П	0,85	0,49	56	485	165	88
ET1001	0,38	0,21	28	296	96	39
R_1M_1	0,41	0,26	30	395	84	14
S-9	0,57	0,36	56	258	145	79

Вплив ДНК-зи на характеристики плівок на основі БР

В різних літературних джерелах приводиться різні часи обробки лізату галобактерій ДНК-зою. Так у роботі [6] проводять діаліз лізату галобактерій з доданою ДНК-зою протягом ночі. Інші автори проводять обробку ферментом протягом 30 хвилин при активному перемішуванні [7]. Для дослідження впливу ДНК-зи на характеристики отриманого БР ми провели порівняння оптичних властивостей плівок БР отриманого з штаму 353П при різних часах обробки ДНК-зою. У таблиці 2 приведені оптичні параметри плівок бактеріородопсину, виділеного при 0.5, 3.0 та 20 годинах обробки лізату ДНК-зою. Обробка проводилася при перемішуванні суспензії на магнітній мішалці.

Таблиця 2

Час обр-ки, год	Оптичні параметри				
	ΔD_{570}	ΔD_{412}	k, %	S_{570}, см^2/Дж	S_{412}, см^2/Дж
20	0,52	0,29	26,5	365	111
3	0,85	0,49	56	485	165
0,5	0,44	0,25	27	385	88

Як видно з результатів, час обробки ДНК-азою впливає на оптичні параметри плівок. При різних часах обробки спостерігаються відмінності у фоточутливості плівок та кількості молекул, в яких запускається фотоцикл.

Оптимальними характеристиками володіють плівки отримані при обробці лізату протягом трьох годин. Погіршення характеристик плівок отриманих на основі БР виділеного при довготривалій обробці лізату, може бути пов’язано з тим, що при великих часах обробки повне руйнування молекул ДНК приводить до утворення фрагментів подібних по масі до ПМ. Тому осаджена суспензія ПМ буде містити залишкові фрагменти ДНК, що буде приводити до погіршення чистоти виділеного БР та плівок на його основі. У випадку ж малих часів обробки, неповне руйнування ДНК приводить до збільшення в’язкості лізату і погіршення якості та виходу БР. Тому для поліпшення оптичних параметрів плівок час обробки ДНК-азою необхідно скоротити до оптимального значення, яке визначається процесом розбиванням ДНК галофільних бактерій на великі фрагменти.

Висновки

Підсумовуючи результати проведених досліджень, можна зробити висновок, що як штам так і методика отримання бактеріородопсину можуть впливати на фоточутливість та якість плівкових структур на його основі. Оптимізація методики вирощування та очистки дозволить покращити характеристики плівок, а правильний підбір штаму дозволить отримати матеріал, який буде максимально задовольняти поставленим вимогам у кожному конкретному випадку.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Kikineshy A., Bathori-Tarczy Z., Sharkany Y. Materials and devices for fiber optic sensors // Multichip Modules with Integrated Sensors. NATO ASI Series. Series 3. High Technology. – Budapest. – 1995. – P. 181-184.
2. Bandrovskaja I.K., Shershun Yu.D., Batori-Tartsi Z.I., Frolova N.P., Sharkany J.P.

Special photochrome material on the base of bacteriorhodopsin // SPIE – The International Society for Optical Engineering. International Conference on Optical Storage, Imaging, and Transmission of Information Kiev. – 1996. – P. 91-94.
3. Бандровская И.К., Батори-Тарци З.И., Корпош О.И., Фролова Н.П. Модифікація кінетики фотоциклу бактеріородопсину // Український фізичний журнал. – 2001. – Т.46, №2. – С.161-164.
4. Oesterhelt D., Stoeckenius W. Isolation of the cell membrane of halobacterium halobium and its fractionation into red and purple membrane // Method Enzimol. – 1974. – Vol.31. – P. 667-678.
5. Фотохромний матеріал на основі бактеріородопсину (ФХМБР). ТУ У 02070832.007-97, від 25.12.1997.
6. Плівкові структури фотохромного матеріалу бактеріородопсину (ФХМБР). ТУ У 02070832.008 – 97,від 25.12.1997.
7. Oesterhelt D., Stoeckenius W. Isolation of the cell membrane of halobacterium halobium and its fractionation into red and purple membrane // Method Enzimol. – 1974. – Vol. 31. – P. 667-678.
8. Shiu P.-J., Ju Y.-H., Chen H.-M., Lee C.-K. Facile isolation of purple membrane from Halobacterium salinarum via aqueous-two-phase system // Protein Expression and Purification – 2013. – Vol. 89. – P. 219–224.

Стаття надійшла до редакції 28.11.2013

I.I. Trikur, I.I. Sakalosh, Z.I. Bathori-Tarczy, O.I. Korposh, J.P. Sharkany, M.Y. Sichka, I.Y. Tsoma, V.M. Rizak
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshina Str., 54

INFLUENCE OF THE HALOBACTERIA STRAIN AND PURIFICATION METHODS ON THE OPTICAL PROPERTIES OF THE BACTERIORHODOPSIN FILMS

The study and comparison of the characteristics of film structures on the basis of bacteriorhodopsin obtained from different halobacteria strains and at different times of lysate treatment by DNA-ase was made. It has been established that the final properties of the films depend on the strain from which received the BR. The best results of optical sensitivity obtained for films which was made from BR prepared by processing lysate of halobacteria by DNA-ase for 3 hours.

Keywords: strain of halobacteria, bacteriorhodopsin, purple membrane, DNA-ase, sensitometric sensitivity.

И.И. Трикур, И.И. Сакалош, З.И. Батори-Тарци, О.И. Корпош, Й.П. Шаркань, М.Ю. Сичка, И.Й. Цьома, В.М. Ризак
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

ВЛИЯНИЕ ШТАММА ГАЛОБАКТЕРИЙ И МЕТОДИКИ ОЧИСТКИ НА ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК БАКТЕРИОРОДОПСИНА

Проведено исследование и сравнение характеристик пленочных структур на основе бактериородопсина, полученного из различных штаммов галобактерий и при разном времени обработки лизата ДНК-зой. Установлено, что конечные характеристики пленок зависят от того, из какого штамма получен БР. Лучшие показатели сенситометрической чувствительности демонстрируют пленки, полученные при обработке лизата галобактерий ДНК-зой в течение 3 часов.

Ключевые слова: штамм галобактерий, бактериородопсин, пурпурные мембраны, ДНК-за, сенситометрическая чувствительность.

УДК 539.219.1; 538.958

Г.Т. Горват[1], М.М. Поп[1], В.Р. Романюк[2], В.М. Різак[1]
[1]Ужгородський національний університет, вул. Підгірна, 46, 88000, Ужгород, Україна
e-mail: horvathalina@mail.ru
[2]Інститут фізики напівпровідників ім. В. Лашкарьова, НАН України

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК Ge–S(Se)–In

Ця стаття присвячена дослідженню оптичних властивостей плівок Ge–S(Se)–In, які були осаджені зі швидкістю 5 нм/ с з використанням термічного випаровування на скляні підкладки з раніше синтезованого матеріалу. Виміряні спектральні, поляризаційні і кутові характеристики тонких плівок в діапазоні довжин хвиль λ=400-1000 нм. Розраховані оптичні параметри плівок різних складів $(Ge_{40}S(Se)_{60})_{100-x}In_x$.

Ключові слова: халькогенідні стекла, тонкі плівки, оптичні параметри, Ge–S–In, Ge–Se–In.

Вступ

Розвиток оптоелектроніки та твердотільної електроніки потребує постійної розробки нових та вдосконалення вже відомих матеріалів. Тому разом із розробкою нових типів склоподібних матриць, проводиться модифікація вже відомих стекол новими компонентами. Завдяки своїй прозорості в інфрачервоній області, фоточутливості, і, залежності властивостей від зміни складу структури зразка халькогенідні склоподібні напівпровідники привернули до себе значну увагу [100-3]. Аморфні стекла халькогенідів германію (Ge-S, Ge-Se) мотивують багато досліджень із-за їх потенційного використання в інтегральній оптоелектроніці, особливо в інфрачервоній області спектру [4, 5]. Введення ж третього елементу в дані бінарні структури сприяє розширенню діапазону їх основних фізико-хімічних властивостей і, відповідно, оптичних параметрів. Так як відомо, що модифікація хімічних зв'язків приводить до зміни фізичних властивостей, наприклад, таких як оптична ширина забороненої зони і показник заломлення. Нещодавно матеріали на основі систем Ge-S-In та Ge-Se-In були запропоновані, як матеріал для активних оптичних хвилеводів із-за їх відносно низької фононної енергії, високої роздільної здатності та хімічної і термічної стійкості [6-8]. Можливість практичного застосування вимагає функціональності вищенаведених матеріалів, а отже і вивчення їх властивостей для пояснення спостережуваних явищ, які безпосередньо пов'язані із змінами їх локальної структури.

2. Методика експерименту

Нами були вибрані два склади склоподібних систем Ge-S-In та Ge-Se-In збагачених германієм з різною концентрацією In. Об'ємні матеріали із загальною формулою $(Ge_{40}S_{60})_{100-x}In_x$ (або $(Ge_{40}Se_{60})_{100-x}In_x$) ($x$=0.03, 0.07 ат.% In) були підготовані безпосереднім синтезом компонент в два етапи, в евакуйованих кварцових ампулах і відкачаних до вакууму 10^{-3}Па. Синтез матриці стекол $Ge_{40}S(Se)_{60}$ проводився з попереднім нагріванням зі швидкістю 100º/с до 400ºС і витримкою при даній температурі протягом 24 годин, та подальшим нагрівом зі швидкістю 50º/с до 800ºС. Гомогенізація розплаву при 800ºС відбувалася протягом 74 годин. Після синтезу розплав охолоджувався на повітрі. До одержаних твердотільних розчинів додавалися розраховані в ат.% домішки індію з подальшим синтезом та гомогенізацією за наведеної вище методикою. Аморфна природа зразків підтерджена рентгеноструктурним аналізом за допомогою дифрактрометра ДРОН-3 з мідною мішенню K_α-випромінювання.

Тонкі плівки були осаджені термічним випаровуванням стекол з танталового квазізамкненого випаровувача на установ-

ці ВУП-4 [9, 10] на скляні підкладки. Швидкість конденсації складала в середньому 8 нм/с, при вакуумі ~10^{-4} Па. Такий низький рівень швидкості осадження плівки використовувався задля забезпечення складу плівки близького до його вихідних об'ємних матеріалів, а також задля попередження можливого розділеного декомпонування плівок. Визначення загальної товщини структур проводилося з застосуванням інтерференційних методів контролю світлом з видимого діапазону спектру, або нанопрофілометром AMBIOX-XP1. Товщини плівок складали 100-1,4 мкм.

Спектри відбивання/пропускання осаджених тонких плівок у вакуумі були виконані за допомогою спектрофотометра з поляризатором Глана. Першопринципні розрахунки похибки першого порядку квазі-Літтроу були проведені для кількісної кореляції розсіяного випромінювання та геометричними параметрами [11]. Дана методика дозволяє вимірювати величину спектральної поляризації та кутових особливостей тонких плівок в діапазоні довжини хвилі λ = 400-1000 нм. Спектри відбивання p-поляризованого світла при декількох кутах падіння і використовувалися для вирішення оберненої спектроскопічної задачі визначення ефективних оптичних параметрів.

Показник заломлення і ширина забороненої зони були визначені із спектрів оптичного пропускання використавши методи Сванепула [12] і Тауца [13].

Прямий метод Сванепула ґрунтується на аналізі інтерференційного спектру та на процедурі побудови плавних обвідних інтерференційних максимумів T_M та мінімумів T_m у спектрах пропускання плівки на плоскопаралельній прозорій підкладці із заздалегідь відомою залежністю показника заломленні підкладки s(λ) і подальшим розглядом кривих $T_M(\lambda)$ і $T_m(\lambda)$, як неперервних функцій.

3. Результати та обговорення

На рис. 1 показані спектри пропускання плівок $(Ge_{40}S_{60})_{100-x}In_x$ (або $(Ge_{40}Se_{60})_{100-x}In_x$). Показник заломлення плівок визначався в області пропускання із залежності [12]:

$$n = \left[N + (N^2 - s^2)^{1/2} \right]^{1/2}, \qquad (1)$$

де

$$N = 2s\frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2}. \qquad (2)$$

В цих виразах s − показник заломлення підкладки; T_M і T_m − інтерференційні максимуми та мінімуми спектрів пропускання в області довжин хвиль, де відсутня дисперсія показника заломлення. Розрахована по спектрам пропускання спектральна залежність показника заломлення досліджуваних плівок наведена на рис. 2.

Багато аморфних матеріалів мають такий тип поглинання [14] при якому коефіцієнт поглинання знаходиться біля оптичної щілини із більшою енергією фотонів. Поглинання в цій області залежить від переходів між станами в одній зоні і локалізованими станами в хвості зони. Таким чином, розупорядкування відноситься до електронних станів в матеріалів порівняно із порушеннями в розташуванні атомів.

Оптична ширина забороненої зони для Ge-S-In (Ge-Se-In) розраховується виходячи з даних коефіцієнта поглинання за допомогою моделі непрямого переходу запропонованого Тауцом її можна визначити із співвідношення [13]:

$$\alpha(h\nu) = \frac{B(h\nu - E_g)^2}{h\nu} \qquad (3)$$

Тут $\alpha(h\nu)$ − коефіцієнт поглинання, $h\nu$ − енергія фотона, B − константа, яка залежить від матеріалу (наприклад, для плівки GeS_2 − 549 $см^{1/2}еВ^{-1/2}$ [15], а для Ge_2Se_3 – $1{,}26\cdot10^4$ $см^{1/2}еВ^{-1/2}$[5]) і характеризує нахил тауцівського краю поглинання. Слід відмітити, що залежність (3) справедлива в області високих енергій при значеннях коефіцієнта поглинання $\alpha \geq 10^{-4}$ $см^{-1}$. Значення оптичної ширини псевдозабороненої зони плівок вище наведених сплавів, визначені шляхом екстраполяції залежностей $(\alpha\cdot h\nu)^{1/2} \sim f(h\nu)$ до $\alpha^{1/2}=0$ (рис. 3, 4), подані в табл. 1.

Як бачимо з рис. 2, показник залом-

лення тонких плівок зростає із збільшенням вмісту індію - це може бути пов'язане з тим, що додавання домішки призводить до збільшення щільності матриці скла.

Зміну оптичної ширини можна пояснити спираючись на модель Мота і Девіса [14] згідно неї, ширина локалізованих станів поблизу краю поглинання залежить від ступеня порушення і наявних дефектів в аморфній структурі. Додавання домішки змінює структуру скла і сприяє

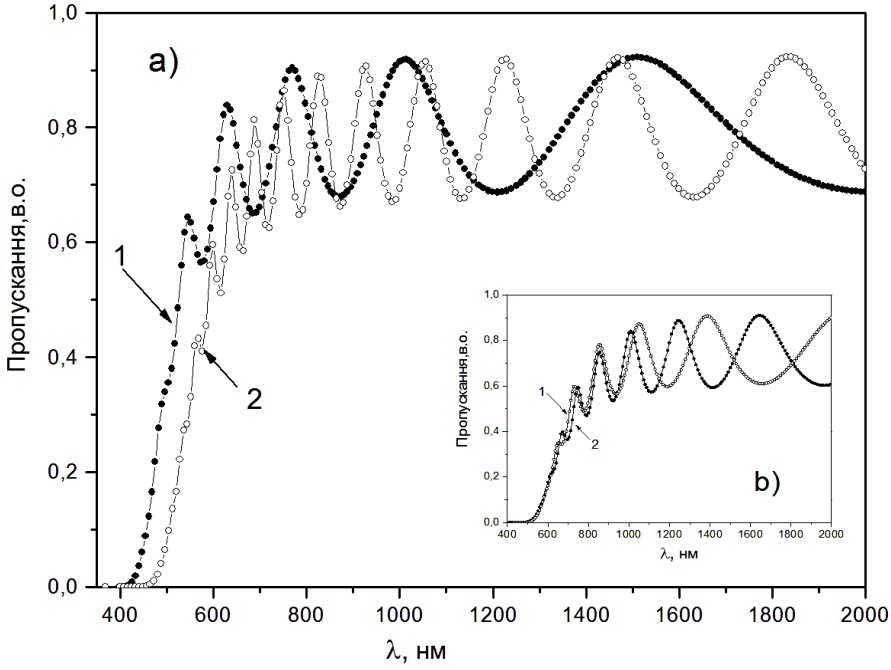


Рис. 1. Залежність спектрів пропускання: a - $(Ge_{40}S_{60})_{93}In_7$ (1) і $(Ge_{40}S_{60})_{97}In_3$ (2); b - $(Ge_{40}Se_{60})_{93}In_7$ (1) і $(Ge_{40}Se_{60})_{97}In_3$ (2).

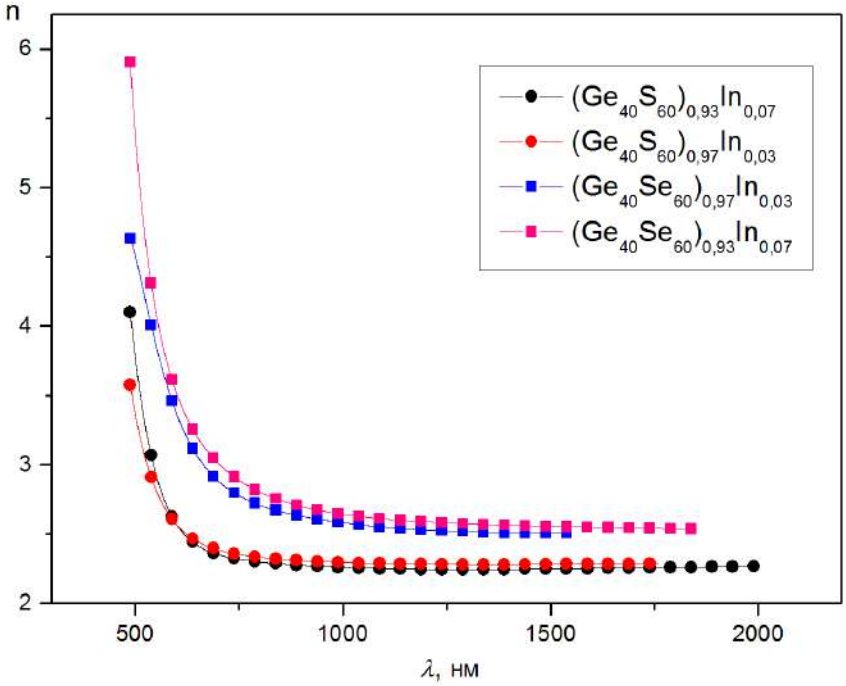


Рис. 2. Дисперсія показника заломлення для аморфних плівок: $(Ge_{40}S_{60})_{100-x}In_x$ і $(Ge_{40}Se_{60})_{100-x}In_x$ (x=3, 7 ат.% In).

Таблиця 1

Оптичні параметри для плівок $(Ge_{40}S_{60})_{100-x}In_x$ та$(Ge_{40}Se_{60})_{100-x}In_x$

Склад	E_g^{opt}, еВ	E_d, еВ	E_0, еВ	n	f_i
$(Ge_{40}S_{60})_{97}In_3$	2,168	15,811	4,347	2.268	0,524
$(Ge_{40}S_{60})_{93}In_7$	2,194	15,753	4,467	2.237	0,533
$(Ge_{40}Se_{60})_{97}In_3$	1,924	14,929	2,778	2.486	0,431
$(Ge_{40}Se_{60})_{93}In_7$	1,915	18,330	3,930	2.478	0,463

формуванню сильних зв'язків In/S(Se) з подальшим зниженням дефектних станів і скороченням кінця хвоста локалізованих станів в забороненій зоні. Збільшення ширини оптичної зони при збільшенні вмісту домішки також вказує на зв'язок із зменшення щільності дефектних станів.

Дослідження оптичного поглинання в аморфних плівках або $(Ge_{40}Se_{60})_{100-x}In_x$ показали (рис. 3), що збільшення вмісту In зсуває край поглинання до більш низької енергії, ніж у системі $(Ge_{40}S_{60})_{100-x}In_x$, у якій відбувається зсув краю поглинання до більшої енергії (рис. 4), і відповідно, до зміни показника заломлення та ширини забороненої зони (таблиця 1). Таке зміщення в системі Ge-Se-In може бути зумовлене високим топологічним безпорядком в осаджених плівках.

З іншого боку, варіація оптичної ширини забороненої зони може бути пояснена з боку зміни середньої енергії зв'язку, яка є енергією стабілізації не скінченно великого скупчення матеріалу на 1 атом і розраховується з використання методу підходу хімічного зв'язку [16]. Так як енергія зв'язку Ge-Ge (260 кДж/моль) набагато менша, ніж енергія зв'язку Ge-Se (557 кДж/моль) можна припустити, що в структурі відбувається заміна зв'язків із меншою/більшою енергією, а отже розупорядкування структури, що в свою чергу робить її нестабільною.

Зміну показника заломлення для досліджуваних структур, також можна проаналізувати використовуючи одноосциляторну апроксимаційну модель Вемпле Ді-Доменіко [17] :

$$n^2(h\nu) = 1 + \frac{E_0 E_D}{E_0^2 - (h\nu)^2} \qquad (4)$$

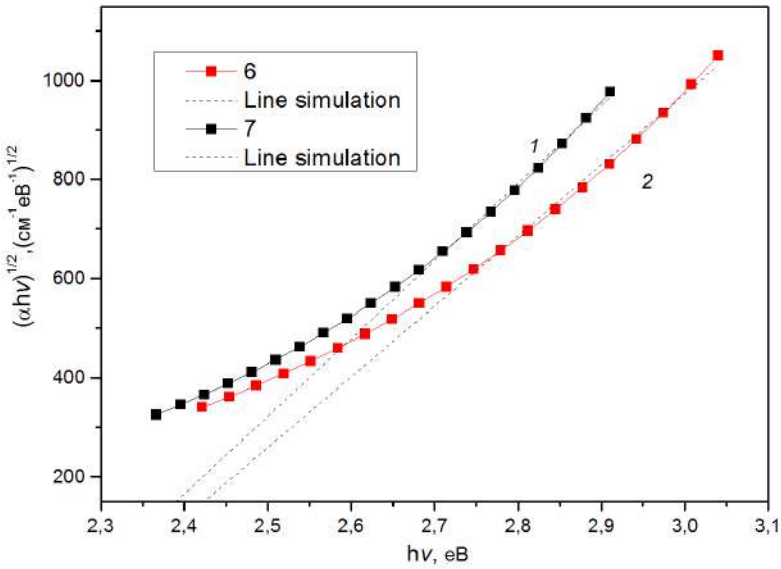


Рис. 3. Залежність краю поглинання від енергії фотонів для плівок $(Ge_{40}Se_{60})_{93}In_7$ (1) і $(Ge_{40}Se_{60})_{97}In_3$ (2).

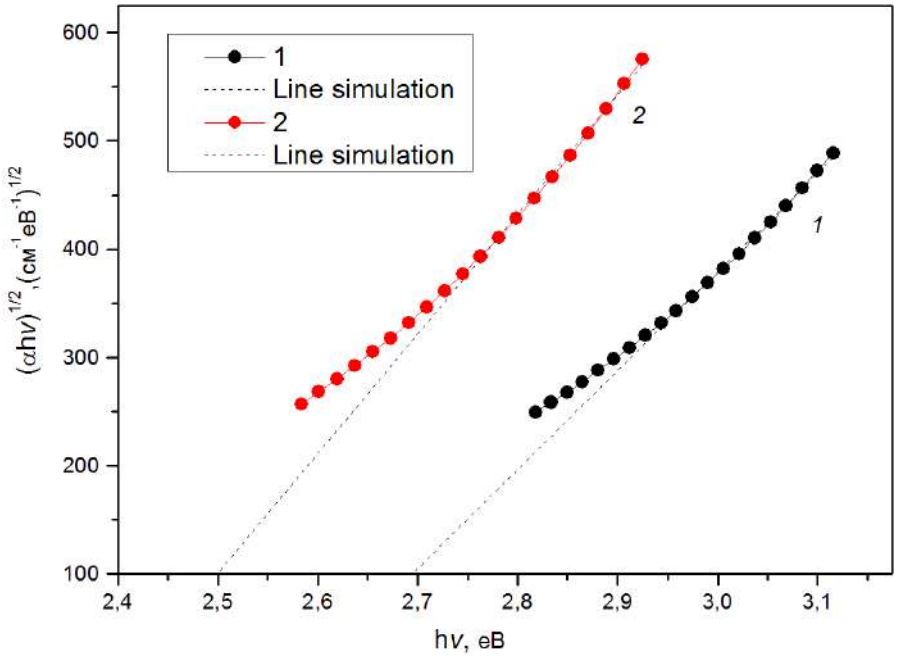


Рис. 4. Залежність краю поглинання від енергії фотонів для плівок s $(Ge_{40}S_{60})_{93}In_7$ (1) і $(Ge_{40}S_{60})_{97}In_3$ (2).

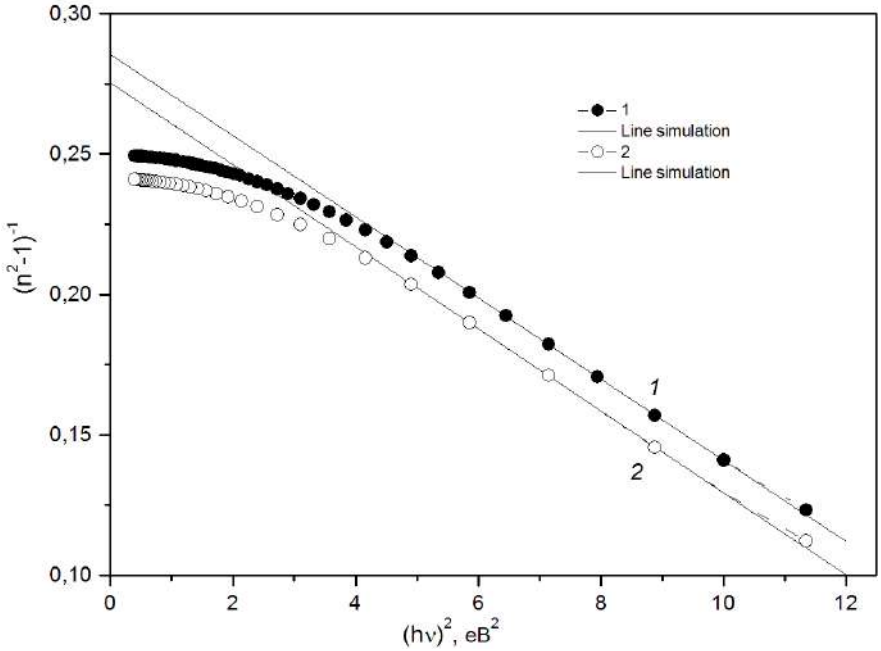


Рис. 5. Залежність $(n^2-1)^{-1}$ від $(h\nu)^2$ для $(Ge_{40}S_{60})_{93}In_7$ (1) та $(Ge_{40}S_{60})_{97}In_3$ (2).

де E_0 – енергія максимуму смуги поглинання, яка визначає спектральний хід показника заломлення; $E_d = \beta N_c Z_a n_e$ – дисперсійна енергія, яка відображає хімічну природу і будову речовини. E_0 – енергія ефективного дисперсійного осцилятора, яка є середньою енергією переходу з валентного стану зони провідності до стану зони провідності, по суті є усередненою зоною провідності і рівна подвійній оптичній ширині [18].

Побудувавши графік залежності $(n-1)^{-1}$ від $(h\nu)^2$ для досліджуваних плівок (рис. 5, 6) і встановивши пряму лінію експериментальних точок були визначені параметри E_0, E_d безпосередньо з нахилу $(E_0E_d)^{-1}$ та перетином E_0/E_d з вертикальною віссю (таблиця 1). Екстраполяцією прямої лінії до прямої $(h\nu)\to 0$ визначено статистичний

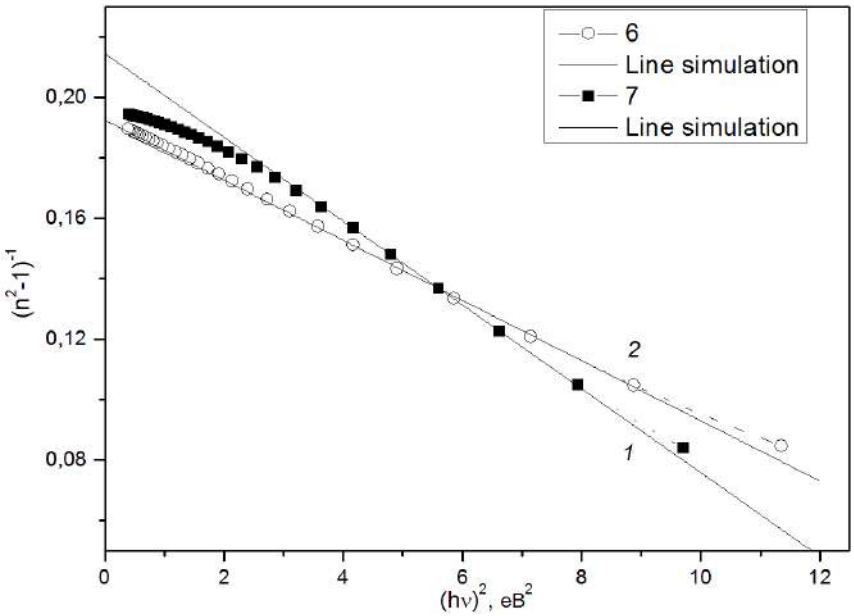


Рис. 6. Залежність $(n^2-1)^{-1}$ від $(h\nu)^2$ для $(Ge_{40}Se_{60})_{93}In_7$ (1) і $(Ge_{40}Se_{60})_{97}In_3$ (2).

показник заломлення для плівок $(Ge_{40}S_{60})_{100-x}In_x$ і $(Ge_{40}Se_{60})_{100-x}In_x$ (x=3, 7 ат.% In). Використовуючи одноосциляторну модель Вемпле Ді-Доменіко можна вирахувати значення ширини оптичної щілини із використанням дисперсійної сталої $E_0 = 2E_{opt}^{WD}$. Одержані значення узгоджуються із вирахуваними значеннями Встановлено координаційне число першої координаційної сфери катіона N_c, параметр іонності β. Параметри дисперсійної залежності речовини використані для оцінки ступеня іонності $f_i = \sqrt{E_0/E_d}$ [19], значення якого наведені в таблиці 1. Із аналізу експериментальних даних слідує, що зі збільшенням вмісту In в системі Ge-S-In енергія власних коливань електронного осцилятора E_0 зменшуються, а дисперсійна енергія E_d та степінь іонності ковалентних зв'язків збільшуються. Дані зміни пов'язані із перебудуванням типу зв'язків, та зміцненню структури плівки. В системі Ge-Se-In введення домішки приводить до збільшення дисперсійних параметрів і степеня іонності, що свідчить про розупорядкування структури плівки та перебудову зв'язків в ближньому порядку.

4. Висновки

Збільшення In від вмісту 3 до 7 ат.% в тонкоплікових структурах $(Ge_{40}S_{60})_{100-x}In_x$ і $(Ge_{40}Se_{60})100-_xIn_x$ призводить до зсуву краю оптичного поглинання плівок у короткохвильову $(Ge_{40}Se_{60})_{100-x}In_x$ і довгохвильову $(Ge_{40}S_{60})_{100-x}In_x$ області спектру й, відповідно, зменшенням показника заломлення для $(Ge_{40}Se_{60})_{100-x}In_x$ і зростанням для $(Ge_{40}S_{60})_{100-x}In_x$. Визначені дисперсійні параметри та ступінь іонності досліджуваних плівок, які залежать від кількості In та типу халькогену в системі. Встановлені зміни в системах Ge-S-In та Ge-Se-In може бути корисним в розширенні діапазону можливостей для їх практичного застосування.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Iga K., Kokubun Y. Encyclopedic handbook of integrated optics. Technology & Engineering. – 2006. - 507 p.

2. Teteris J., Reinfelde M. Application of amorphous chalcogenide semiconductor thin films in optical recording technologies // Optoelec. & Adv. Mater., 2003. - 5(5), pp. 1355–1360.
3. Костюкевич С.А., Шепелявый П.Е., Свечников С.В., Москаленко Н.Л., Томчук В.М., Коптюх А.А., Волков А.В., Казанский Н.Л., Костюк Г.Ф. Формирование дифракционных оптических элементов с использованием неорганической лазерной литографии // Реєстрація, зберігання і обробка даних, 2002. - 4(3). - С. 3–14.
4. Munzar M., Tichý L., Tichá H. Some optical properties of Ge–S amorphous thin films // Current Appl. Phys., – 2002. – 2. - P. 181–185.
5. Author(s): N.A. Bakr, M.S. Aziz and M. Hammam. Structural properties of Ge_xSe_{100-x} thin films prepared by semi-closed space technique // Egypt. J. Sol., 2000. - 23(1). - P. 45-57.
6. Todorov R., Iliev Tz., Petkov K. Light-induced changes in the optical properties of thin films of Ge–S–Bi (Tl, In) chalcogenides // J. Non-Cryst. Solids. – 2003. - 326&327, P. 263-267.
7. Saffarini G., Saiter J.M., Schmitt H. The composition dependence of the optical band gap in Ge–Se–In thin films // Optical Materials. – 2007. – 29. - P. 1143 – 1147.
8. Kumar R., Kumar A., Rangra V.S. A Study of Physical Properties of Ge-Se-In Glassy Semiconductors // Optoelec. & Adv. Mater. – 2010. - 4(10). - P. 1554-1558.
9. Борец А.Н., Химинец В.В., Туряница И.Д. Сложные стеклообразные халькогениды (получение, свойства и применение). Львов: Вища школа, изд-во при Львовском ун-те, 1987. – 188 с.
10. Гоглидзе Т.И., Дементьев И.В., Ишимов В.М., Сенокосов Э.А. Зависи мость основных физических свойств пленок стекол $(As_2S_3)_x(As_2Se_3)_{100-x}$ от скорости их термического напыления // Неорган. материалы. – 2008. - 43(1), С. 97-101.
11. Dmitruk N.L., Borkovskaya O.Yu., Havrylenko T.S., Naumenko D.O., Petrik P., Meza-Laguna V., Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva) E.V. Effect of chemical modification of thin C_{60} fullerene films on the fundamental absorption edge // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. - 2010. - 13(2). - P. 180-185.
12. Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon // J. Phys. E: Sci. Instrum. – 1983. – 16. - P. 1214-1222.
13. Tauc J. States in the gap // J. Non-Cryst. Solids. – 1972. - 8-10. - P. 569-585.
14. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. - 658 с.
15. Todorov R., Iliev Tz., Petkov K. Light-induced changes in the optical properties of thin films of Ge–S–Bi (Tl, In) chalcogenides // J. Non-Cryst. Solids. – 2003. - 326&327, P. 263-267.
16. Petkov K. Compositional dependence of the photoinduced phenomena in thin chalcogenide films // Optoelec. & Adv. Mater. – 2002. - 4(3), P. 611 – 629.
17. Wemple S.H. and Didomenico Jr. M. Behavior of the Electronic Dielectric Constant in Covalent and Ionic Materials // Phys. Rev. B. – 1971. – 3. - P. 1338-1351.
18. Tanaka K. Optical properties and photoinduced changes in amorphous As-S films // Thin Solid Films 66. - 1980. - P 27100-27900.
19. Tubbs M.R. A spectroscopic interpretation of crystalline iconicity // Phys. Stat. Sol. – 1970. - 41(1). - P. K6100-K64.

Стаття надійшла до редакції 28.11.2013

G.T. Horvat[1], M.M. Pop[1], V.R. Romanyuk[2], V.M. Rizak[1]
[1]Uzhhorod National University, Pidhirna Str., 46, 88000, Uzhhorod, Ukraine
e-mail: horvathalina@mail.ru
[2]V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine

OPTICAL PROPERTIES OF Ge–S(Se)–In FILMS

This paper concerned studies the optical properties of Ge–S(Se)–In films, which were deposited with a rate of 5 nm/s using thermal evaporation onto glassy substrate from a previously synthesized material. Spectral, polarization and angular characteristics of thin films within the wavelength range of λ=400–2000 nm the experimental measured. Optical parameters of the different compositions of $(Ge_{40}S(Se)_{60})_{100-x}In_x$ films were calculated.

Keywords: Chalcogenide glasses, thin-films, optical parameters, Ge–S–In, Ge–Se–In.

Г.Т. Горват[1], М.М. Поп[1], В.Р. Романюк[2], В.М. Ризак[1]
[1]Ужгородский национальный университет, ул. Пидгирна, 46, 88000, Ужгород, Украина
e-mail: horvathalina@mail.ru
[2]Институт физики полупроводников им. В. Лашкарева, НАН Украины

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК Ge–S(Se)–In

Эта статья посвящена исследованию оптических свойств пленок Ge–S(Se)–In, которые были депонированы со скоростью 5 нм/с с использованием термического испарения на стеклянные подложки из ранее синтезированного материала. Измерены спектральные, поляризационные и угловые характеристики тонких пленок в диапазоне длин волн λ = 400-1000 нм. Рассчитаны оптические параметры пленок разных составов $(Ge_{40}S(Se)_{60})_{100-x}In_x$.

Ключевые слова: халькогенидные стекла, тонкие пленки, оптические параметры, Ge–S–In, Ge–Se–In.

УДК 539.213;535.21

S. Petretskyi [1], R. Holomb[1], V. Mitsa[1],
O. Kondrat[1], N. Popovych[1], G. Lovas[1], V. Loja[2]
[1]Uzhhorod National University, Institute for Solid State Physics and Chemistry, Uzhhorod, Ukraine
e-mail: v.mitsa@gmail.com
[2]Institute of Electron Physics, Ukr. Acad. of Sci., Uzhhorod, Ukraine

STRUCTURAL STUDIES OF FLASH EVAPORATED a-Ge_2S_3 THIN FILMS NANOLAYERS BY HIGH RESOLUTION X-RAY- AND SYNCHROTRON RADIATION PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY

Ge_2S_3-based films have been prepared by flash evaporation of glassy powder and investigated using photoelectron spectroscopy. The SRPS and XPS spectra of a-Ge_2S_3 have been considered after the illumination and annealing of films. The changes in the parameters of the film's core level peaks induced by near or above band gap illumination and thermal treatment have been measured as well. The influence of the oxidation of Ge containing species on the top of the films on their structural changes is discussed in detail.

Keywords: chalcogenide glass, Ge_2S_3, photostructural changes, photoelectron spectroscopy.

Introduction

Recently during the investigation of oxysulfide GeS_2-GeO_2 films [1] it has been found that preparation of a-GeS_2 film by magnetron sputtering is accompanied by the formation of a thin layer at the top of the film, but with lower index of refraction in a layer 20 nm thick. In [2] we assumed that the visible PL peak at 2.2-2.3eV might arise from GeO_x impurities in the structure of GeS_2-based glasses. In such glasses the main peak in PL spectra at 1.96 eV was identified with sulfide-dominated dopant sites, while the shoulder at 2.02 eV was attributed to oxide-dominated sites [3]. The mechanism of luminescence in Ge-based amorphous and nanocrystalline materials is still being disputed [4-9]. It is found that large PL signals correlate with good interface properties [10]. Laser illumination and thermal annealing might be employed in order to get high quality chalcogenide glassy (ChG) films [11]. Here, we report the surface characterization of Ge_2S_3 films on the few top nanolayers. It was carried out with high resolution synchrotron radiation photoelectron spectroscopy (SRPS). Deeper layers up to 3 nm were investigated by ordinary X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

Materials and methods

The mixture was synthesized in evacuated (~10^{-3} Pa) quartz ampoules by step-wise gradual heating up to 1223 K in a rocking furnace. At the end of the process each ampoule was quenched to room temperature. Films were obtained by flash evaporation of glassy powder onto c-Si substrate with an Al interlayer. The irradiation of films was carried out in air at room temperature for ~0.5 h by an Ar+ laser of 35 mW/cm^2 intensity. Photoemission measurements were performed at the Materials Science Beamline of the Elettra Synchrotron light source (Trieste, Italy). The spectrometer was calibrated with the Au $4f_{7/2}$ photoemission line at 84.0 eV from an evaporated gold film. The S 3d, Ge 3d, C 1s and O 1s core level peaks were fitted using a Voigt function with subtraction of a Shirley type background to yield peak position and intensity. Other details of measurements were

the same as described in our previous article [12].

Results and discussion

In order to examine the vibrational modes on the surface of Ge_2S_3-based film [13] a complementary technique, SRPS and ordinary XPS spectroscopy, was used to look for the presence or absence of GeO_x and GeS_x species. SRPS and XPS analysis has been performed on the as-deposited, illuminated and annealed films. The study was carried out on the Ge 3d, S 2p, O 1s and C 1s core peaks in Ge_2S_3 glass and evaporated thin films. The values of the binding energies which were found for different germanium sulfide and oxide compounds [14-22] were used as reference energies during SRPS and XPS analysis. The surface and subsurface composition and their structural assignment obtained from the fitting procedure similar to those [12] shown in Fig. 1 and Fig. 2 are presented in Tables 2 and 3, respectively. The C 1s signal was associated mainly with the surface and near-surface region. Carbon is partially removed from the surface and near surface during the annealing process in high vacuum at temperature T_g-30^0 (Table 1). In an earlier XPS investigation of Ge_2S_3-based films [16] the carbon contamination (an atomic percentage of about 15-20 %) has always been determined but was not taken [16] into account during the consideration of surface composition.

Table 1

Composition (atomic percentages) obtained by SRPS (615 eV) and ordinary XPS (1486.6 eV) analysis for the different elements of amorphous films obtained by flash evaporated $Ge_{40}S_{60}$ glass powder

	Energy, eV	Ge, %	S, %	C, %	O, %	Ge/S
As deposited	615	20	15	52	13	1.33
Irradiated	615	19	14	54	13	1.35
Annealed	615	32	25	25	18	1.29
As deposited	1486,6	17	17	40	26	1.0
Irradiated	1486,6	14	14	41	31	1.0
Annealed	1486,6	23	24	24	29	0.95

Table 2

Individual components determined from curve fitting of Ge 3d spectra as evaporated and irradiated film (Fig. 1-2) and their contribution (area, %). The main ($3d_{5/2}$) peak of each doublet is considered

Peak number	Core level/ Component	As evaporated sample, peak area, %	Irradiated sample peak area, %	Annealed sample peak, area, %
	Ge3d, 615 eV			
peak 1	S_3Ge-GeS_3 and GeS-like	17	13	19
peak 2	$GeS_{4/2}$	33	32	37
peak 3	GeO_x	34	37	30
peak 4	GeO_2	16	18	14
	Ge3d, 1486 eV			
peak 1	$Ge_{4/4}$	-	2	-
peak 2	S_3Ge-GeS_3 and GeS-like	25	22	29
peak 3	$GeS_{4/2}$	43	46	45
peak 4	GeO_x	30	30	14
peak 5	GeO_2	2	-	12

It can be noted as well, that in Auger spectra of ternary ChGS film during long term aging, the tail of carbon and oxygen signals extended up to 30 nm in depth [17], but 10-20 nm are below the detection limit in the Auger profile [12]. In our case laser illumination of a thin film in air leads to changes of Ge/S ratio on the surface due to the increasing carbonization of the sample surface and the laser stimulated losses of Ge and S (Table 1). Also illumination with energy above the bandgap results in the breakdown of Ge-S bonds and creation of new Ge-O bonds in the irradiated area on the top of the film (Table 2). The analysis of SRPS of Ge 3d spectra has shown that after illumination and annealing the concentration of GeO_2 on top reduces and GeO_x increases in deeper layers which is confirmed by the XPS peak signal from 3 nm (Table 2). In previous literature for $Ge_{25}Ga_{10}S_{65}$ glasses studied by XPS and XAS, a similar situation can be found [18]. XPS data showed that $Ge_{4/4}$ exists in small quantities in the deeper layers of the illuminated zone and might be connected with the fact that part of the germanium oxides decompose into $Ge_{4/4}$ s.u. after illumination [19]. As already stated on the basis of our previous investigations, $Ge_{4/4}$ s.u. were found in the illuminated zone too, during measurement of Raman spectra which confirmed the XPS spectrum assignment (Table 2). It is known that evaporation of Ge-based glasses is often a non-congruent vaporization process which can lead to off-stoichiometry films [10].

In the last case, the ratio Ge/S =0.85 which is slightly lower in comparison with the Ge/S ratio on the top and deper layers of flash evaporated samples from the same nominal glass composition (Table 2).

In [20] the composition of the thermally deposited film based on $Ge_{40}S_{60}$ glass was determined as $Ge_{46}S_{54}$ and did not matches well with that of the bulk glass. During fitting of SRPS and XPS of C 1s core level spectra (not shown here) there is no indication about formation Ge-C bonds (binding energy 284.3 eV [21]). Only C-S and/or C-O bonds were found at 286 eV. That is why we consider the structural composition of Ge_2S_3 films on the surface and subsurface as $GeS_2 \times Ge_{1-x}S_x \times GeO_2 \times GeO_y$ (x<0.6, y<2). The ratio $GeS_2 \times Ge_{1-x}S_x / GeO_2 \times GeO_y$ (see data in Table 2) on the surface of films before illumination is near 1 and drastically differs from those represented by a bulk sample with polished surface (Table 3). We suggested that oxidation Ge plays an important role in radiative recombination processes from the surface of Ge_2S_3-based films. The results obtained are the evidence that annealing removed GeS-rich species from both the top and bottom surfaces. Annealing did not change the composition and local coordination of the films (Table 2) to those in bulk glass (Table 3).

Table 3

Individual components determined from curve fitting of Ge 3d spectra of bulk glass $Ge_{40}S_{60}$ surface and their contribution (Area, %). The main ($3d_{5/2}$) peak of each doublet is considered

	Ge3d,1486 eV	Area, %
peak 1	$Ge_{4/4}$	-
peak 2	S_3Ge-GeS_3 and GeS-like	24
peak 3	$GeS_{4/2}$	74
peak 4	GeO_x	-
peak 5	GeO_2	2

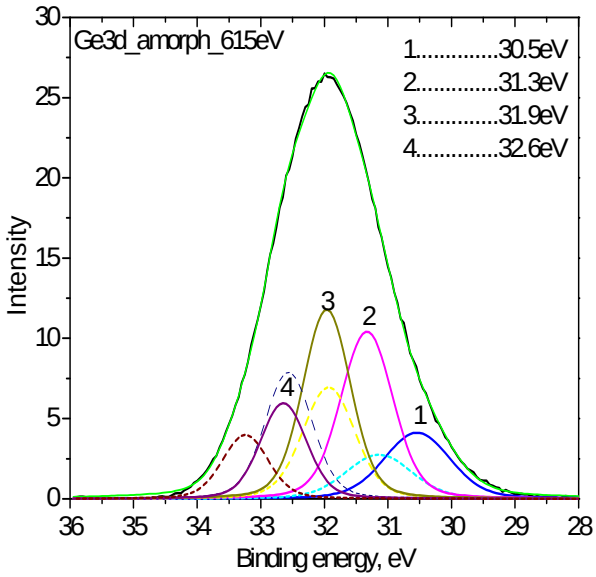


Fig. 1. SRPS spectra of the flash evaporated Ge_2S_3 films before irradiation, with the fitted peaks.

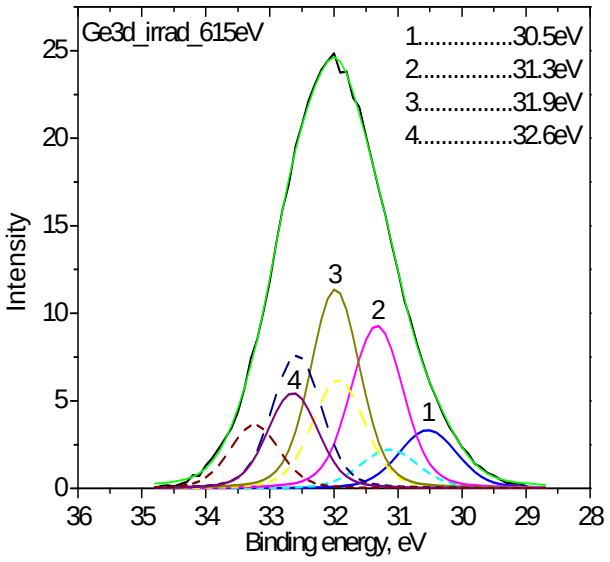


Fig. 2. SRPS spectra of the flash evaporated Ge_2S_3 films after irradiation, with the fitted peaks.

Conclusion

We suggested that oxidation of Ge containing species on the top and subsurface layers of Ge_2S_3-based films have a leading role in radiative recombination process from the surface of films. The changes of surface stoichiometry of amorphous Ge_2S_3 films exposed to air are found to be mainly due to germanium oxidization and carbonization of the surface and subsurface layers. The laser illumination of thin films in air leads to changes of Ge/S ratio on the surface and subsurface due increasing carbonization on top and oxidation, carbonization of the sample subsurface surface layers and the laser stimulated losses of Ge and S. Annealing removed GeS_x-rich species and partially carbon from both the top and bottom surfaces, but did not move the surface toward the composition and local coordination of bulk glass.

REFERENCES

1. Maurel C., Cardinal T., Vinatier P., Petit L., Richardson K., Carlie N., Guillen F., Lahaye M., Couzi M., Adamietz F., Rodriguez V., Lagugné-Labarthet F., Nazabal V., Royon A., Canioni L. Preparation and characterization of germanium oxysulfide glassy films for optics. // Materials Research Bulletin.- 2008. – Vol. 43. - P. 1179-1187.
2. Mitsa V., Holomb R., Lovas G., Ivanda M., Rudyko G., Gule E., Fekeshgazi I. Room temperature visible luminescence in wide band gap chalcogenide glasses // MIPRO Proceedings of the 35th Intern. Conf. – 2012.- P. 21-22.
3. Liu X., Naftaly M., Iha A. Spectroscopic evidence for oxide dopant sites in GeS_2- based glasses using visible photoluminescence from Pr3+ probe ions // Journ. of Luminescence. - 2002. - Vol.96. - P. 227-238.
4. Nakanishi T., Tomii Y., Hachiya K. Temperature dependence of the photoinduced fatigue-recovery phenomena of photoluminescence under prolonged irradiation in GeS_2 chalcogenide glass // J. Non-Cryst. Sol. - 2008. - Vol.354. - P. 1627-1632.
5. Martin D., Volodin V., Rinnert H., Vergnat M. Anomalous temperature dependence of photoluminescence in GeO_x films and GeO_x/SiO_2 nanostructure // Pis'ma v ZhTF. - 2012. - 95. - P. 472-476.
6. Tanaka K. Excitation-energy-dependent photoluminescence in glassy As–S and crystalline As_2S_3 // Phys. Stat. Sol. B. - 2013. - Vol. 1–6. - DOI 10.1002/pssb.201248519.
7. Mingfa Peng, Yang Li, Jing Gao, Duo Zhang, Zheng Jiang, Xuhui Sun. Electronic Structure and Photoluminescence Origin of Single-Crystalline Germanium Oxide Nanowires with

Green Light Emission // J. Phys. Chem. C. - 2011. - Vol.115. - P. 11420–11426.

8. Ko S., Shieh J., Yang M.C., Lu T.C., Kuo H.C., Wang S.C. Phase transformation and optical characteristics of porous germanium thin films // Thin Sol. Films. - 2008. - Vol. 516. - P. 2934-2938.
9. Sun K.W., Sue S.H., Liu C.W. Visible luminescence from Ge quantum dots // Physica E. - 2005.- Vol.28.- P. 525-530.
10. Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures / Ed. Carlo Lamberti. - P.B. “Elsevier”, 2008.
11. Wang R.-P., Rode A., Madden S., Luther-Davies B. Physical aging of arsenic trisulfide thick films and bulk materials // J. American Ceramic Soc. – 2007. - Vol.90. - P. 1269-1271.
12. Kondrat O., Popovych N., Holomb R., Mitsa V., Lyamayev V., Tsud N., Cháb V., Matolín V., Prince K.C. Synchrotron radiation photoelectron spectroscopy studies of self-organization in $As_{40}Se_{60}$ nanolayers stored under ambient conditions and after laser irradiation // J. Non-Cryst. Sol. – 2012. -Vol. 358. - P. 2910–2916.
13. Gamulin O., Ivanda M., Mitsa V., Balarin M., Kosovic M. Monitoring structural phase transition of $(Ge_2S_3)_x(As_2S_3)_{1-x}$ chalcogenide glass with Raman spectroscopy // J. Molecular Struct. - 2011. - Vol.993. - P. 264–268.
14. Hiromichi Takebe, Hiroki Maeda, Kenji Morinaga. Compositional variation in the structure of Ge-S glasses // J. Non-Cryst.Sol. – 2001. - Vol.291. - P. 14-24.
15. Holomb R., Johansson P., Mitsa V., Rosola I. Local structure of technologically modified g-GeS_2: resonant Raman and absorption edge spectroscopy combined with ab initio calculations // Phil. Mag. – 2005. - Vol. 85. - P. 2947-2960.
16. Pamukchieva V., Skordeva E., Arsova D., Guimona M.-F., Gonbeau D. Changes in the electronic structure of Ge-As-S thin films after illumination // J. Optoelectr. and Adv. Mat. – 2005. - Vol. 7. - P. 1265–1270.
17. Shchurova T.N., Savchenko N.D., Popovic K.O., Baran N.Yu. Depth profiling of the near-surface layer for $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$ thin films // Chemistry, phisics and technology of surface (Ukraine). – 2010. - Vol.1. - P. 343–347.
18. Lisboa-Filhoa P.N., Mastelarob V.R., Schreinera W.H., Messaddeqc S.H., Siu Lib M., Messaddeqc Y., Hammerc P., Ribeiroc S.J.L., Parentd P., Laffond C. Photo-induced effects in $Ge_{25}Ga_{10}S_{65}$ glasses studied by XPS and XAS // Sol. St. Ionics. – 2005. - Vol.176. - P. 1403–1409.
19. Broqvist P., Binder J.F., Pasquarello A. Formation of substoichiometric GeO*x* at the Ge–HfO_2 interface // Appl. Phys. Lett. – 2010.- Vol.97. - P. 202908-202911.
20. Mitkova M., Kovalskiy A., Jain H., Sakaguchi Y. Effect of photo-oxidation on the photodiffusion of silverin germanium chalcogenide glasses // J. Optoel. and Adv. Mat. – 2009. - Vol. 11, No. 12. - P. 1899–1906.
21. Hua C.Q., Zhenga W.T., Zhenga B., Lia J.J., Jina Z.S., Baia X.M., Tiana H.W., Jianga Q., Wanga X.Y., Zhub J.Q., Mengb S.H., Heb X.D., Han J.C. Chemical bonding of a-$Ge_{1-x}C_x$:H films grown by RF reactive sputtering // Vacuum. – 2004. - Vol.77. - P. 63–68.
22. Mirabella F., Johnson R.L., Ghijsen J. Photoemission investigations of manganese thin films deposited on GeS(001) surfaces // Surf. Sci. - Vol. 506. - P. 172–182.

Стаття надійшла до редакції 30.05.2013

С. Петрецький[1], Р. Голомб[1], В.Міца[1],
О. Кондрат[1], Н. Попович[1], Г. Ловас[1], В. Лоя[2]
[1]Ужгородський національний університет, Ужгород, Україна
[2]Інститут електронної фізики НАН України, Ужгород, Україна

СТРУКТУРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТОНКОПЛІВКОВИХ НАНОШАРІВ a-Ge_2S_3 МЕТОДОМ РЕНТГЕНІВСЬКОЇ ФОТОЕЛЕКТРОННОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ ТА ФОТОЕЛЕКТРОННОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ З ВИКОРИСТАННЯМ СИНХРОТРОННОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ

Плівки Ge_2S_3 були виготовлені методом дискретного термічного випаровування порошку і досліджувалися методом фотоелектронної спектроскопії. Досліджені СФС і РФС спектри опромінених лазером та відпалених плівок Ge_2S_3. Також проаналізовані зміни параметрів фотоелектронних спектрів плівок, індуковані лазерним опроміненням з енергією, близькою до ширини забороненої зони, і термічним відпалом. Обговорюється вплив окислення Ge у при поверхневих шарах на структурні зміни у плівці.

Ключові слова: халькогенідне скло, Ge_2S_3, фотоструктурні зміни, фотоелектронна спектроскопія.

С. Петрецкий[1], Р. Голомб[1], В. Мица[1],
А. Кондрат[1], Н. Попович[1], Г. Ловас[1], В. Лоя[2]
[1]Ужгородский национальный университет, Институт физики и химии твердого тела, Ужгород, Украина
[2]Институт электронной физики НАН Украины, Ужгород, Украина

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ НАНОСЛОЕВ a-Ge_2S_3 МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Пленки Ge_2S_3 изготавливались методом дискретного термического испарения порошка и исследовались методами фотоэлектронной спектроскопии. Получены СФС и РФС спектры облученных лазером и термически отожженных пленок Ge_2S_3. Проанализированы изменения параметров фотоэлектронных спектров пленок, вызванные лазерным облучением с энергией, близкой к ширине запрещенной зоны, и термическим отжигом. Детально обсуждается влияние окисления Ge в приповерхностных слоях на структурные изменения в пленке.

Ключевые слова: халькогенидное стекло, Ge_2S_3, фотоструктурные изменения, фотоэлектронная спектроскопия.

УДК 539.1.043

Д.В. Миронюк[1], А.С. Романюк[3], В.О. Скуратов[2],
І.І. Тімофеєва[1], Г.В. Лашкарьов[1], В.Й. Лазоренко[1],
В.В. Стрельчук[3], О.Ф. Коломис[3], В.В. Хомяк[4]
[1]Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,
вул. Кржижановського 3, 03680, Київ, Україна
e-mail: denysmyroniuk@gmail.com
[2]Об'єднаний інститут ядерних досліджень,
вул. Жоліо-Кюрі, 6, 141980, Дубна, Російська Федерація
[3]Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
просп. Науки, 45, 03028, Київ, Україна
[4]Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, 58012, Чернівці, Україна

ВПЛИВ ШВИДКИХ ВАЖКИХ ІОНІВ Xe^{26+} НА ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ОКСИДУ ЦИНКУ, ОСАДЖЕНИХ НА ПІДКЛАДКИ САПФІРУ

Плівки оксиду цинку, вирощені методом магнетронного осадження при постійному струмі на сапфірових підкладках, опромінювали різними дозами іонів Xe^{26+} з енергією 167 МеВ. Вихідні та опромінені зразки були досліджені методами рентгенівського структурного аналізу, фотолюмінесценції та спектроскопії резонансного комбінаційного розсіювання світла. Встановлено, що опромінення викликає виникнення дефектів, зменшення розміру областей когерентного розсіювання та зростання інтенсивності дефектної смуги ФЛ.

Ключові слова: оксид цинку, ZnO, опромінення, швидкі важкі іони, точкові дефекти.

Вступ

Оксид цинку як широкозонний напівпровідник (E_g=3,4 еВ) привертає значну увагу завдяки своїм електричним, оптичним, п'єзоелектричним та іншим властивостям [1]. До його переваг відносять низьку вартість, великі природні запаси та радіаційну стійкість [2]. У зв'язку з технологічністю вирощування і великими перспективами застосувань у техніці, значного поширення набули плівки ZnO. Їх осаджують на різних типах підкладок: скло, кварц, сапфір, кремній, MgO та інших, використовуючи різні методи вирощування – магнетронне розпилення, імпульсне лазерне осадження, хімічне осадження з газової фази, осадження з колоїдних розчинів та ін. Широкий спектр властивостей є основою для подальшого практичного застосування оксиду цинку. Таким чином, дослідження зміни його структури та оптичних властивостей в умовах радіаційного середовища є необхідним для застосування матеріалів та пристроїв на основі ZnO в космосі та в умовах підвищеного радіаційного фону. Незважаючи на низку досліджень взаємодії деяких швидких важких іонів (ШВІ) з оксидом цинку протягом останнього десятиліття [3, 4], ця область є недостатньо вивченою.

Методика експерименту

Плівки оксиду цинку були осаджені методом магнетронного розпилення при постійному струмі на сапфірові підкладки (001), при температурі 250°С. Суміш високочистих газів аргону та кисню у співвідношенні $Ar:O_2$~4:1 при тиску 10^{-1} Па використовували в якості робочого та реактивного газів.

Структуру плівок досліджували методом рентгенівського структурного аналізу (РСА), в умовах одночасного обертання зразка і лічильника (криві θ-2θ) на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4 (працюючому при 40 кВ і 30 мА). В якості джерела використовували випромінювання $Cu_{K\alpha 1}$ (λ=0,154056 нм). В типовому експерименті сканування проводилось з кроком 0,1°. Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) та резонансного комбінаційного розсіювання світла (РКРС) досліджували на спектрометрі Jobin-Yvon T64000. В якості джерела оптичного збудження використовували дискретну лінію випромінювання He-Cd лазера (λ=325 нм), потужністю 10 мВт. Установка обладнана CCD детектором (1024 пікселі) фірми Andor, який дозволяє працювати в області 200-1100 нм. Вимірювання проводили при кімнатній температурі.

Плівки ZnO були опромінені іонами ксенону Xe^{26+}, з енергією 167 МеВ при густині потоку $3\cdot10^{9}$ см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$ та флюенсах 10^{12} см$^{-2}$ та 10^{13} см$^{-2}$. Опромінення проводили на циклотроні ІЦ-100 Лабораторії ядерних реакцій, Об'єднаного інституту ядерних досліджень, Дубна, Російська Федерація. Інтенсивність електронного гальмування (енергія, що виділяється на збудження електронів) в оксиді цинку складає 25,9 КеВ/нм, у той час як ядерна гальмівна інтенсивність (енергія, що виділяється при атомних зіткненнях) складає 0,124 КеВ/нм. Проективний пробіг іонів P_r=11,54 мкм, що майже на порядок більше товщини плівки. Отже, припускається, що іони проходять плівку, зупиняючись в підкладці. Ці величини розраховані за допомогою програми SRIM-2013. Отже, модифікація властивостей плівок оксиду цинку очікується в основному за рахунок електронних збуджень.

Результати та їх обговорення

На рентгенограмах (рис. 1) зображені рефлекси (002), вихідної та опромінених плівок оксиду цинку, що вказує на гексагональну структуру типу «вюртцит», інші рефлекси відсутні. Це свідчить про текстурованість плівок. Розширення рефлексів вказує на полікристалічну природу.

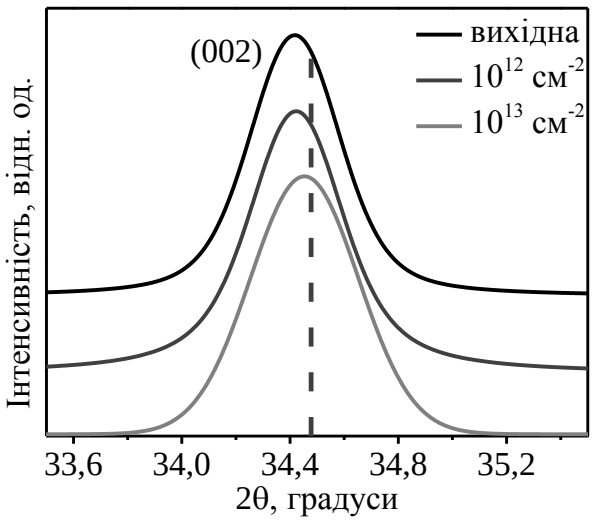


Рис. 1. Рентгенограми вихідної та опромінених при різних флюенсах плівок.

Період кристалічної гратки *c* був розрахований зі співвідношення Брегга [5]:

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta_{002}},$$

де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, θ_{002} – бреггівський кут рефлексу (002). Результати представлені у табл. 1.

Таблиця 1

Параметри мікроструктури отримані з РСА

Площина	Флюенс, см$^{-2}$		
	0	10^{12}	10^{13}
$2\theta_{002}$, гр.	34,418	34,423	34,453
c, нм	0,5207	0,5206	0,5202
σ, ГПа	-0,410	-0,376	-0,177
β, гр.	0,2625	0,2728	0,4088
D, нм	31,7	30,5	20,3

При опроміненні спостерігається зменшення періоду кристалічної гратки. Його значення наближається до періоду кристалічної гратки ZnO, еталонної відпаленої плівки на сапфіровій підкладці, c_0=0,5198 нм. Значні електронні збудження, викликані опроміненням іонами надвисоких енергій, викликають достатню рухливість атомів у міжзеренних областях,

через що відбувається сильне розупорядкування та виникнення точкових дефектів типу вакансій кисню та цинку [6]. Це може бути результатом релаксації напружень, які виникають при невідповідності періодів кристалічних граток між плівкою оксиду цинку та підкладкою сапфіру.

Значення біаксіальних напружень розраховані за формулою [5]:

$$\sigma = -233 \cdot 10^9 \cdot \left[\frac{c - c_0}{c_0} \right],$$

З таблиці видно, що напруження спадають при дії опромінення.

При опроміненні плівок спостерігається зниження інтенсивності рефлексу (002) та його розмиття (збільшення напівширини (β)). Із значень β попередньо виключили помилку, пов'язану з умовами зйомки:

$$\beta = \sqrt{W_{\exp}^2 - b^2},$$

де $W_{\exp}$ – експериментальна напівширина максимуму досліджуваних плівок, b – напівширина піку еталонної відпаленої плівки ZnO.

Використовуючи формулу Дебая-Шеррера [5],

$$D = \frac{0{,}9\lambda}{\beta \cos\theta},$$

ми визначили розміри областей когерентного розсіювання (ОКР) D для вихідної і опромінених плівок оксиду цинку.

Виявлено, що ОКР зменшується зі збільшенням флюенсу. Відчутне зменшення до 36 % спостерігається при флюенсі 10^{13} см$^{-2}$, коли відбувається перекриття треків іонів в плівці.

На рис. 2 зображено спектри ФЛ вихідної та опромінених плівок оксиду цинку. В них присутні інтенсивні смуги як в ультрафіолетовій, так і у видимій областях спектру. Ультрафіолетова смуга поблизу 3,3 еВ є характерною для крайового випромінювання оксиду цинку і може бути віднесена до локалізованих екситонів і донорно-акцепторних пар. Широка домішкова смуга випромінювання при 2,2 еВ зумовлена дефектами різного типу, насамперед неконтрольованими домішками, вакансіями кисню (VO) [7] та цинку (VZn) [8], а також цинку у міжвузлях (Zni) [9].

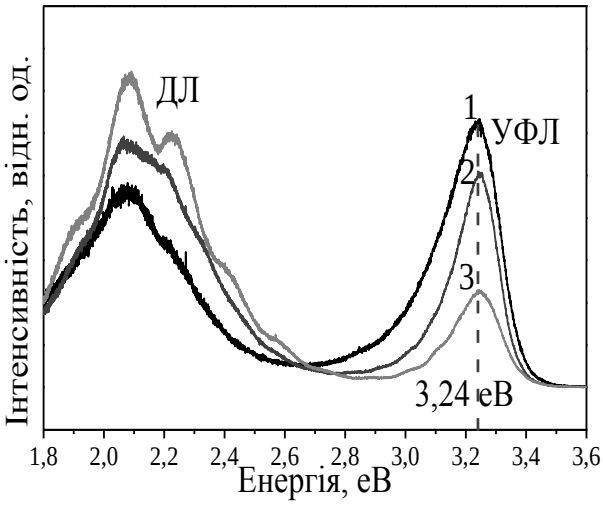


Рис. 2. Спектри ФЛ вихідної – 1 та опромінених при флюенсах 10^{12} см$^{-2}$ – 2 та 10^{13} см$^{-2}$ – 3 плівок

Після опромінення іонами Xe інтенсивність крайового випромінювання ZnO зменшується, а інтенсивність дефектної смуги зростає Останнє свідчить про утворення радіаційних точкових дефектів і зростання їх концентрації при збільшенні флюенсу, що можуть призводити до зменшення розмірів мікрозерен, що підтверджується даними РСА (табл.1). Зі зменшенням розміру нанокристалітів зростає відношення поверхні до об'єму зерна, що також може приводити до зменшення інтенсивності УФЛ, завдяки утворенню на поверхні зерен центрів безвипромінювальної рекомбінації [10]. Для оцінки відносного вкладу ультрафіолетової (УФЛ) та дефектної люмінесценції (ДЛ) вводять поняття коефіцієнта спектральної чистоти [11], що визначається за формулою:

$$S = \frac{I_{\lambda(УФЛ)}}{I_{\lambda(ДЛ)}},$$

де $I_{\lambda(УФЛ)}$ – інтегральна інтенсивність смуги УФЛ, $I_{\lambda(ДЛ)}$ – інтегральна інтенсивність смуги ДЛ. У вихідній плівці S=2,22. При флюенсі 10^{12} см$^{-2}$ S=1,72, а у випадку флюенсу 10^{13} см$^{-2}$ S=1,54.

При збудженні випромінюванням He-Cd лазера з довжиною хвилі 325 нм в спектрах резонансного комбінаційного розсіювання вихідної та опромінених плівок ZnO спостерігаються смуги багатофононного розсіювання на LO-фононах до п'ятого порядку (рис. 3). Оскільки енергія кванту збудження на 440 меВ вища значення ширини забороненої зони оксиду цинку, то виконуються умови вхідного резонансу з міжзонними електронними переходами. При збільшенні дози опромінення спостерігається високочастотне зміщення LO фонона на $\Delta\omega \approx 2$ см$^{-1}$, що обумовлено зростанням латеральних деформацій стиску, що сприяють релаксації плівки на підкладці.

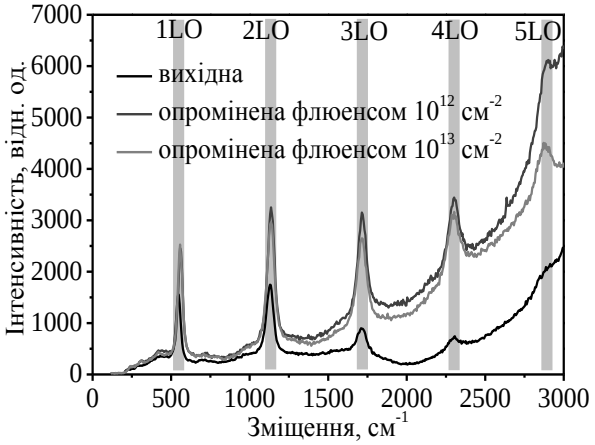


Рис. 3. Спектри РКР вихідної та опромінених плівок.

Зростання інтенсивностей фононних реплік опромінених зразків в порівнянні з фононними репліками вихідного зразка свідчить про генерацію дефектів при опроміненні. Порушення закону збереження хвильових векторів внаслідок порушення трансляційної симетрії кристала (наявності структурних дефектів) можна розглядати як головний механізм зростання інтенсивності забороненого 1LO-розсіяння. Результати корелюють з іншими методами.

Висновки

У роботі досліджено вплив високоенергетичних іонів Xe^{26+} на структуру та оптичні властивості плівок оксиду цинку, осаджених на сапфірові підкладки. Аналіз процесів, які відбуваються при опроміненні іонами надвисоких енергій у плівках ZnO, свідчить про визначальну роль сильних електронних збуджень у генерації дефектів структури, що в свою чергу впливають на зменшення періоду кристалічної ґратки. Проте при високих флюенсах опромінення кристаліти зберігають свою кристалічну структуру Тому такі плівки у складі приладів електроніки та оптоелектроніки можуть бути використані в умовах високого радіаційного фону важких іонів.

Автори висловлюють щиру подяку доктору фіз.-мат. наук Г.С. Олійник за допомогу в обговоренні результатів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Lashkarev G.V., Karpyna V.A., Lazorenko V.I., Ievtushenko A.I., Shtepliuk I.I., Khranovskyy V.D. Properties of zinc oxide at low and moderate temperatures // Low. Temp. Phys. – 2011. - V.37, №3 – P. 226-234.
2. Look D.C., Coskun C., Claflin B., Farlow G.C. Electrical and optical properties of defects and impurities in ZnO // Physica B. – 2003. – V.32. - P. 340-342.
3. Kumar P.M.R., Kartha C.S, Vijayakumar K.P., Singh F., Avasthi D.K. Modifications of ZnO thin films under dense electronic excitation // J. Appl. Phys. – 2005. – V.97. – P. 013509-1-6.
4. Agarwal D.C., Kumar A., Khan S.A., Kabiraj D., Singh F., Tripathi A., Pivin J.C., Chauhan R.S., Avasthi D.K. SHI induced modification of ZnO thin film: Optical and structural studies // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. – 2006. – V.244. – P. 136-140.

5. Cullity B.D. Elements Of X-Ray Diffraction // Addison-Wesley Publishing Company, Inc. – 1956. – P. 371.
6. Singh F., Kulriya P.K., Pivin J.C. Origin of swift heavy ion induced stress in textured ZnO thin films: An in situ X-ray diffraction study // Sol. Stat. Com. – 2010. – V.150. – P. 1751-1754.
7. Leiter F., Zhou H., Henecker F., Hofstaetter A., Hofmann D.M., Meyer B.K. Magnetic resonance experiments on the green emission in undoped ZnO crystals // Physica B. – 2001. – V.308–310. – P. 908–911.
8. Kohan A.F., Ceder G., Morgan D., Van de Walle C.G. First-principles study of native point defects in ZnO // Phys. Rev. B. – 2000. – V.61. – P. 15019-15027.
9. Korsunska N.O., Borkovska L.V., Bulakh B.M., Khomenkova L.Yu., Kushnirenko V.I., Markevich I.V. The influence of defect drift in external electric field on green luminescence of ZnO single crystals // J. Lumin. – 2003. – V. 102–103. – P. 733–736.
10. Matsumoto T., Kato H., Miyamoto K., Sano M., Zhukov E.A., Yao T. Correlation between grain size and optical properties in zinc oxide thin films // Appl. Phys. Lett. – 2002. – V.81. – P. 1231-1233.
11. Khranovskyy V., Yazdi G.R., Lashkarev G., Ulyashin A., Yakimova R. Investigation of ZnO as a perspective material for photonics // Phys. Stat. Sol. (a). – 2008. – V. 205, N.1 – P. 144–149.

Стаття надійшла до редакції 30.04.2013

D.V. Myroniuk[1], A.S. Romaniuk[3], V.A. Skuratov[2], I.I. Timofeeva[1], G.V. Lashkarev[1], V.Y. Lazorenko[1], V.V. Strelchuk[3], O.F. Kolomys[3], V.V. Khomyak[4]
[1]Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine,
3 Krzhizhanovsky Str., 03680, Kyiv, Ukraine
e-mail: denysmyroniuk@gmail.com
[2]Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of NAS of Ukraine,
41 pr.Nauki, 03028, Kyiv, Ukraine
[3]Joint Institute for Nuclear Research, 6, Joliot-Curie str., 141980, Dubna, Moscow region, Russia
[4]Fedkovych Chernivtsi National University, 2 Kotsubinsky Str., 58012, Chernivtsi, Ukraine

EFFECT OF SWIFT HEAVY ION Xe^{26+} ON THE PROPERTIES OF ZnO FILMS DEPOSITED ON SAPPHIRE SUBSTRATES

Zinc oxide films were grown by direct current magnetron sputtering on the sapphire substrates and irradiated by ions Xe^{26+} with energy 167 MeV and fluences of 10^{12} and 10^{13} cm^{-2}. As-grown and irradiated samples were investigated by X-ray diffraction, photoluminescence and resonance Raman spectroscopy. It was found that radiation causes the appearance of defects, reducing the size of coherent scattering regions and the increase of the defect PL band.

Keywords: zinc oxide, ZnO, irradiation, swift heavy ions, defects.

Д.В. Миронюк[1], А.С. Романюк[3], В.А. Скуратов[2],
И.И. Тимофеева[1], Г.В. Лашкарев[1], В.Й. Лазоренко[1],
В.В. Стрельчук[3], А.Ф. Коломыс[3], В.В. Хомяк[4]
[1]Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского 3, 03680, Киев, Украина
e-mail: denysmyroniuk@gmail.com
[2]Объединенный институт ядерных исследований,
ул. Жолио-Кюри, 6, 141980, Дубна, Россия
[3]Институт физики полупроводников им. В.Є. Лашкарева НАН Украины,
просп. Науки, 45, 03028, Киев, Украина
[4]Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича,
ул. Коцюбинского, 2, 58012, Черновцы, Украина

ВЛИЯНИЕ БЫСТРЫХ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ Xe^{26+} НА СВОЙСТВА ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА, ОСАЖДЕННЫХ НА ПОДЛОЖКИ САПФИРА

Пленки оксида цинка, выращенные методом магнетронного осаждения при постоянном токе на сапфировых подложках, облучали ионами Xe^{26+} с энергией 167 МэВ и с флюенсами 10^{12} и 10^{13} см$^{-2}$. Исходные и облученные образцы были исследованы методами рентгеновского фазового анализа, фотолюминесценции и спектроскопии резонансного комбинационного рассеяния света. Установлено, что облучение вызывает возникновение дефектов, уменьшение размера областей когерентного рассеяния и рост интенсивности дефектной полосы ФЛ.

Ключевые слова: оксид цинка, ZnO, облучение, быстрые тяжелые ионы, точечные дефекты.

УДК 539.173.3

О.С. Шевченко[1], Ю.Н. Ранюк[1], А.Н. Довбня[1],
В.Т. Маслюк[2], О.А. Парлаг[2], В.И. Касилов[1],
В.А.Кушнир[1], В.В. Митроченко[1], С.С. Кандыбей[1]
[1]Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт"
61108, Харьков, ул. Академическая, 1
e-mail: oksshevchenko@mail.ru
[2]Институт электронной физики НАН Украины
88017, Ужгород, ул. Университетская, 21

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОДЕЛЕНИЯ ^{nat}Pb

Представлены результаты теоретического и экспериментального исследования фотоделения ^{nat}Pb под действием тормозного излучения энергией 90,8 МэВ.

Ключевые слова: фотоделение, продукты деления, тормозное излучение, гамма-спектроскопия, ^{nat}Pb.

Введение

В настоящее время внимание мировой научной общественности привлечено к решению проблем ядерной энергетики: трансмутации долгоживущих радиоактивных отходов и созданию безопасных энергетических ядерных установок [1, 2].

В Национальном научном центре “Харьковский физико-технический институт” реализуется программа создания ядерной установки “Источник нейтронов, основанный на подкритической сборке, управляемой ускорителем электронов” [3].

Элементы типа Pb, Ta, Au, Bi, Hg, W, Th u U могут быть использованы в системах, управляемых ускорителем, как материал для мишеней при производстве нейтронов [4].

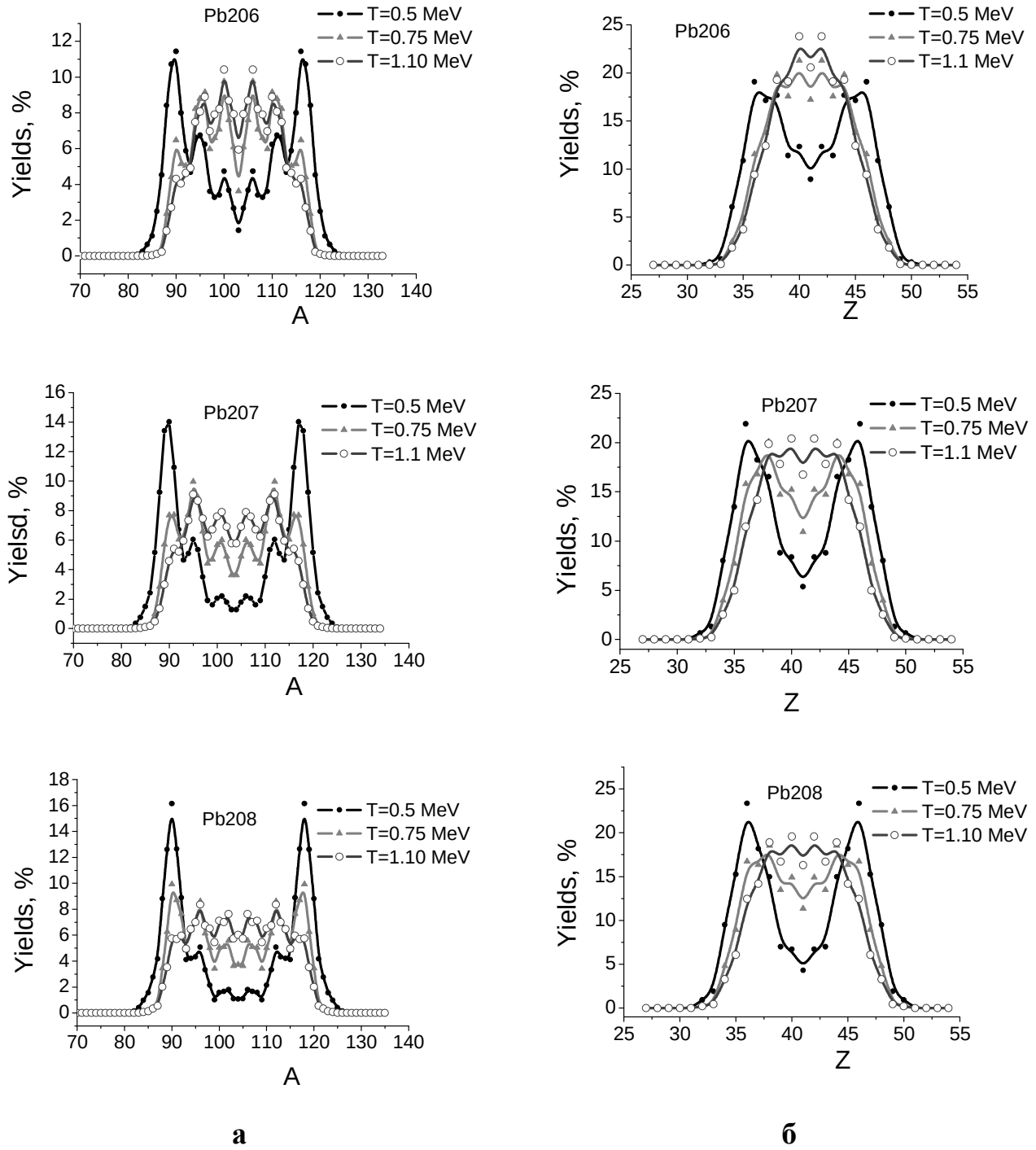
Основным механизмом образования нейтронов электронами в тяжёлых ядрах являются фотоядерные реакции (γ, n), (γ, xn) и реакция фотоделения (γ, f). Сложность деления атомных ядер, обусловлена кардинальным перераспределением заряда и массы, а также образованием сильнодеформированных и сильновозбужденных осколков, приводящих к тому, что до сих пор не достигнуто детальное описание динамики и механизма этого процесса [5].

Настоящая работа посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию фотоделения ^{nat}Pb.

Теоретическое исследование

Теория деления средне-тяжелых ядер, среди которых изотопы Pb, Ta, Au, Bi, Hg, развита значительно меньше, чем, например, для трансурановых элементов. В данной работе для описания массовых (зарядовых) спектров деления изотопов Pb используется метод, предложенный в работах [6-8] и основанный на исследовании устойчивости ансамбля 2-х осколковых кластеров, образованных после деления исходного ядра. Результаты таких расчетов, проведенных при учете эмиссии нейтронов деления, представлены на рис. 1. Особенностью их является различное поведение массовых (а) и зарядовых (б) выходов осколков деления для различных изотопов свинца. Так, для изотопов ряда ^{206}Pb - ^{207}Pb - ^{208}Pb наблюдается увеличение анизотропии массовых выходов, тогда как для зарядовых – имеет место противоположная тенденция. Из рис. 1 также видно, что при увеличении T имеет место симметризация спектров выхода осколков деления. Расчет показывает, что при делении изотопов ^{206,207,208}Pb наибольшую вероятность образования имеют осколки: $^{93-98}$Sr - $^{108-114}$Ru, $^{88-92}$Kr - $^{114-119}$Pd, $^{98-104}$Zr - $^{104-108}$Mo.

Причем эта тенденция общая для всех значений энергии возбуждения (температуры) исходного изотопа ^{nat}Pb.



а **б**

Рис. 1. Массовые (а) и зарядовые (б) спектры осколков деления изотопов-компонент ^{nat}Pb (^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb), полученные для различных значений T - энергии возбуждения (температуры) исходного ядра.

Эксперимент

Экспериментальное исследование проведено с использованием фотоактивационной методики. Схема эксперимента показана на рис. 2.

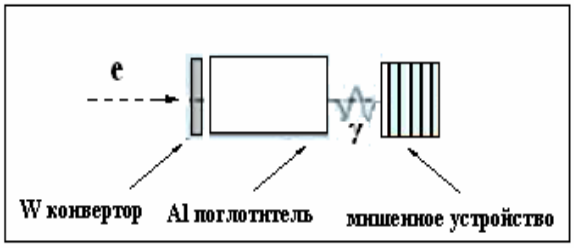


Рис. 2. Схема эксперимента.

Пучок электронов направлялся на вольфрамовый диск толщиной 2 мм (тормозную мишень), за которым располагался алюминиевый поглотитель толщиной 13 мм. Облучаемые мишени помещались за алюминиевым поглотителем. В качестве мишени использовался свинец естественного изотопного состава (^{nat}Pb) диаметром 30 мм и толщиной 20 мкм. Вылетевшие из мишени осколки накоплялись в полиэтиленовой пленке толщиной 40 мкм, которая устанавливалась после каждой мишени из ^{nat}Pb. Активация мишеней производилась в течении 2 часов энергией электронов 90,8 МэВ. Средний ток пучка составлял 3 мкА. Структура и принцип работы ускорителя подробно изложены в работе [9]. Измерения, наведенной в мишенях активности, осуществлялись с использованием коаксиального детектора из сверхчистого германия (HPGe) с энергетическим разрешением 1,8 кэВ для линии 1332 кэВ ^{60}Co на протяжении 50 часов. Время измерений составляло от 50 мин до 10 часов.

На рис. 3 приведены фрагменты аппаратурных спектров остаточной активности полиэтиленовой мишени.

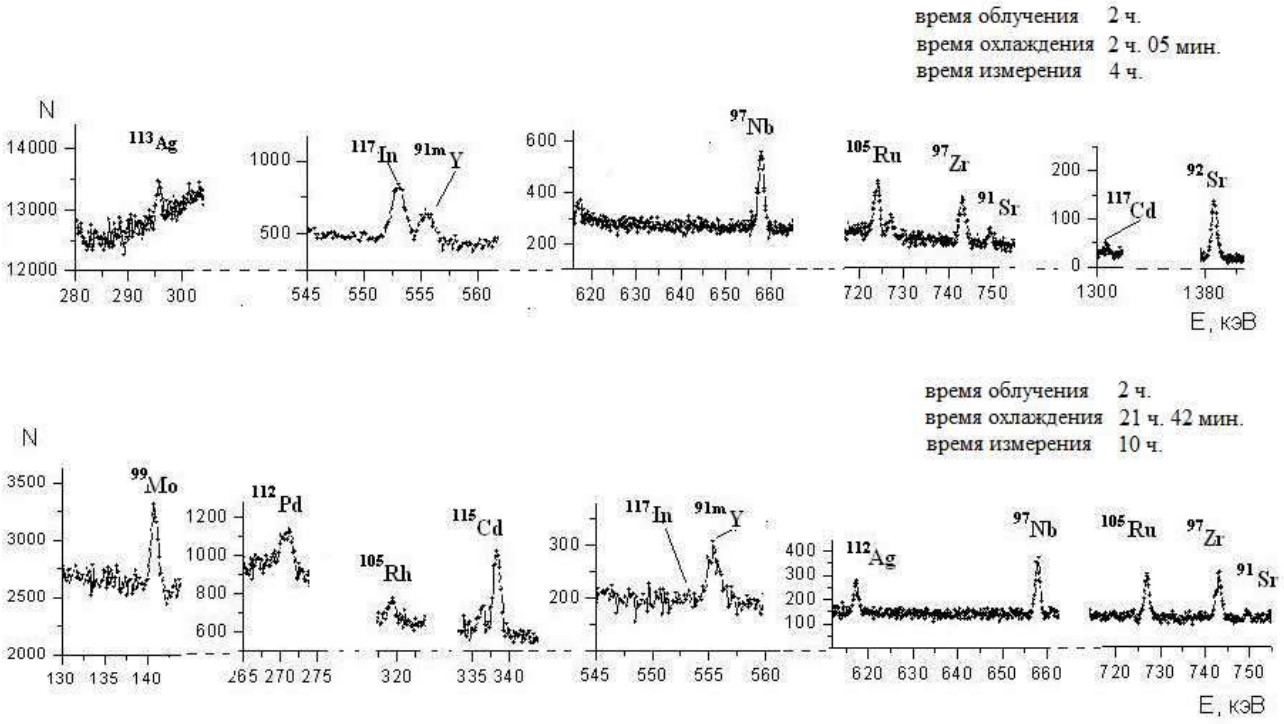


Рис. 3. Фрагменты аппаратурных спектров остаточной активности полиэтиленовой мишени.

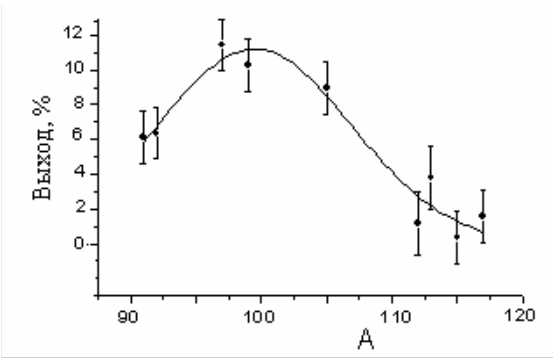


Рис. 4. Выходы продуктов фотоделения ^{nat}Pb.

Интерпретация спектров осуществлялась с учетом данных теоретического расчета и спектроскопических таблиц [10]. Выявлены следующие продукты фотоделения ^{nat}Pb:

^{91}Sr (1024,3), ^{92}Sr (1383,9), ^{91m}Y (555,5), ^{92}Y(934,4), ^{97}Zr(743,4), ^{97}Nb(658,1), ^{99}Mo (140,5), ^{105}Ru (724,2), ^{105}Rh (319,1), ^{112}Ag (617,4), ^{113}Ag (298,5), ^{115}Cd (336,24), ^{117}Cd (1303,2), ^{117}In (553,0). Здесь в скобках приведены энергии гамма-линий (кэВ).

Статистическая ошибка измерения интенсивности пиков полного поглощения не превышала 5-8%.

Выходы продуктов фотоделения ^{nat}Pb в зависимости от массового числа осколка представлены на рис. 4.

Анализ результатов и выводы

Следует отметить, что для данных условий эксперимента осколки деления ^{nat}Pb определены впервые. Результатом эксперимента является симметричная форма кривой выхода осколков фотоделения ^{nat}Pb. Согласно расчету (см. рис.1) это свидетельствует об высоких значениях фотовозбуждения ^{nat}Pb и превалировании симметричных компонент осколков деления. Отметим, что эта же тенденция наблюдалась другими авторами (см., например, [11]).

В результате совместного анализа результатов теоретического и экспериментального исследования нами предложены такие цепочки β-распадов, объясняющие наличие в эксперименте продуктов фотоделения ^{nat}Pb, которые показаны на рис. 5. Здесь жирным печатным текстом выделены осколки деления, ^{nat}Pb полученные в результате теоретического расчета.

Жирным прописными литерами обозначены продукты деления, выявленные в эксперименте.

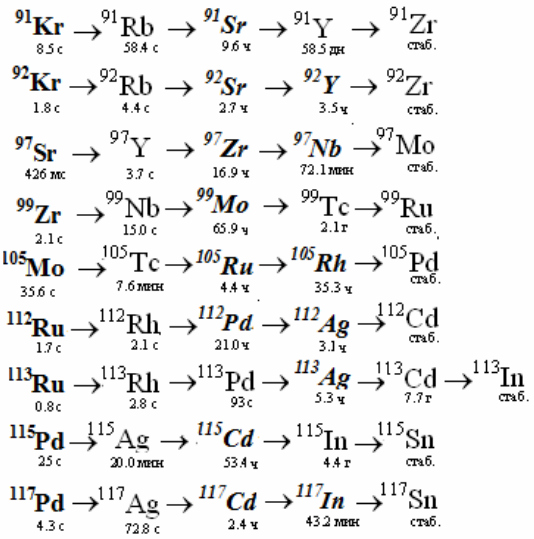


Рис. 5. Цепочки β-распадов фотоделения ^{nat}Pb.

Анализируя рис. 5, можно заключить о хорошем согласии между расчетными и экспериментальными данными. Отметим также необходимость постановки новых экспериментов, особенно, при низких энергиях деления ^{nat}Pb с целью обнаружения анизотропии выхода его осколков деления.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rubbia C., Rubio J.A., Buono S. et. al. Conseptual Desing of a Fast Neutron Operated Hight Power Energy Amplifer. CERN/AT/95-44 T.
2. Proc. of the Internat. Workshop – Nuclear Methods for Transmutations of Nuclear Waste. Problems, Perspectives, Cooperetive Research. Dubna, Russia, 29-31 May, 1996. Eds. M. Kh. Khankhasayev, H.S. Plendl, Z.B. Kurmanov. Word Scientific. Singapure, New Jersey, London, Hong Kong.
3. Айзацкий Н.И., Борц Б.В., Водин А.Н. и др. Источник нейтронов ННЦ ХФТИ // ВАНТ. – 2012. – № 3. – С. 3-9.
4. Обухов И.А. Деление ядер при взаимодействии с протонами и нейтронами промежуточных энергий // ЭЧАЯ. – 2001. – Т. 32, вып. 2. – С. 318–367.
5. Грузевич О.Т.Эмиссия нейтронов и γ-квантов из осколков деления // http://www.ippe.ru/podr/cjd/vant/00-1/1-05.pdf
6. Маслюк В.Т. Статистична модель двофрагментарного поділу // УФЖ. – 1996. – Т.41, № 11-12. – С. 1029-1031.
7. Maslyuk V.T. New statistical approach to the systematization of heavy nuclei fission fragment // Intern. J.Phys. – 2000. – V.6, N. 1-2. – P.1-8.
8. Маслюк В.Т., Парлаг О.А., Маринец Т.И. Исследование массовых спектров изотопов Kr и Xe при делении легких актинидов в рамках нового статистического подхода // ЭЧАЯ. 2007. - Т.4, №1(137). - С. 78-84.
9. Айзацкий Н.И., Белоглазов В.И.,

Божко В.П. и др. Ядерно-физический комплекс на основе линейного ускорителя электронов с энергией до 100 МэВ // VANT. Nuclear Physics Investigations. – 2010. –№ 2. – P. 18-22.
10. Firestone R.B. WWW Table of Radioactive Isotopes. Version 2.1, January 2004. http://ie.lbl.gov/toi/.
11. Naik H., Kim G., Goswami A. et. al. Mass-yield distribution of fission products from photofission of ^{nat}Pb induced by 50-70 MeV bremsstrahlung // J. Radional. Nucl. Chem. – 2010. – 283. – P. 439-445.

Стаття надійшла до редакції 20.10.2012

O.S. Shevchenko[1], Yu. M. Ranyuk[1], A.M. Dovbnya[1], V.T. Maslyuk[2], O.O. Parlag[2], V.I. Kasilov[1], W.A. Kushnir[1], V.V. Mitrochenko[1], S.S. Kandybey
[1]National Science Center “Kharkov Institute of Physics and Technology”
61108, Kharkiv, Akademichna Str., 1
e-mail: oksshevchenko@mail.ru
[2]Institute of Electron Physics, National Academy of Sciences of Ukraine
88017, Uzhhorod, Universitetskay Str., 21

INVESTIGATION Of ^{nat}Pb PHOTOFISSION

The results of theoretical and experimental research photofission ^{nat}Pb under the bremsstrahlung energy 90.8 MeV are present.

Keywords: photofission, products of fission, bremsstrahlung, gamma-spectroscopy, ^{nat}Pb.

О.С. Шевченко[1], Ю.М. Ранюк[1], А.М. Довбня[1], В.Т. Маслюк[2], О.О. Парлаг[2], В.І. Касилов[1], В.О. Кушнир[1], В.В. Митроченко[1], С.С. Кандибей[1]
[1]Національний науковий центр "Харьківській фізико-технічний інститут"
61108, Харків, вул. Академічна, 1
e-mail: oksshevchenko@mail.ru
[2]Інститут електронної фізики НАНУ, 88017, Ужгород, вул. Університетська, 21

ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОПОДІЛУ ^{nat}Pb

Представлено результати теоретичного та експериментального дослідження фотоподілу ^{nat}Pb під дією гальмівного випромінювання з максимальною енергією 90,8 МеВ.

Ключові слова: фотоподіл, продукти поділу, гальмівне випромінювання, гамма-спектроскопія, ^{nat}Pb.

УДК 539.173.3

О.С. Шевченко[1], Ю.Н. Ранюк[1], А.Н. Довбня[1],
В.Т. Маслюк[2], О.А. Парлаг[2], И.Г. Гончаров[1]
[1]Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт" НАН Украины
61108, Харьков, ул. Академическая, 1
e-mail: oksshevchenko@mail.ru
[2]Институт электронной физики НАН Украины
88017, Ужгород, ул. Университетская, 21

ИССЛЕДОВАНИЕ ДОЛГОЖИВУЩИХ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ ^{181}Ta

Представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований долгоживущих радиоактивных продуктов деления атома ^{181}Ta.

Ключевые слова: деление ядер, гамма-спектроскопия, ^{181}Ta.

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется решению проблем ядерной энергетики: трансмутации долгоживущих радиоактивных отходов и созданию безопасных энергетических ядерных установок [1, 2].

В Национальном научном центре “Харьковский физико-технический институт” реализуется программа создания ядерной установки “Источник нейтронов, основанный на подкритической сборке, управляемой ускорителем электронов” [3]. В качестве нейтронно-производящих мишеней рассматриваются различные материалы. Представляют интерес также и компоненты конструкционных материалов, такие как свинец, тантал, висмут, вольфрам и др.

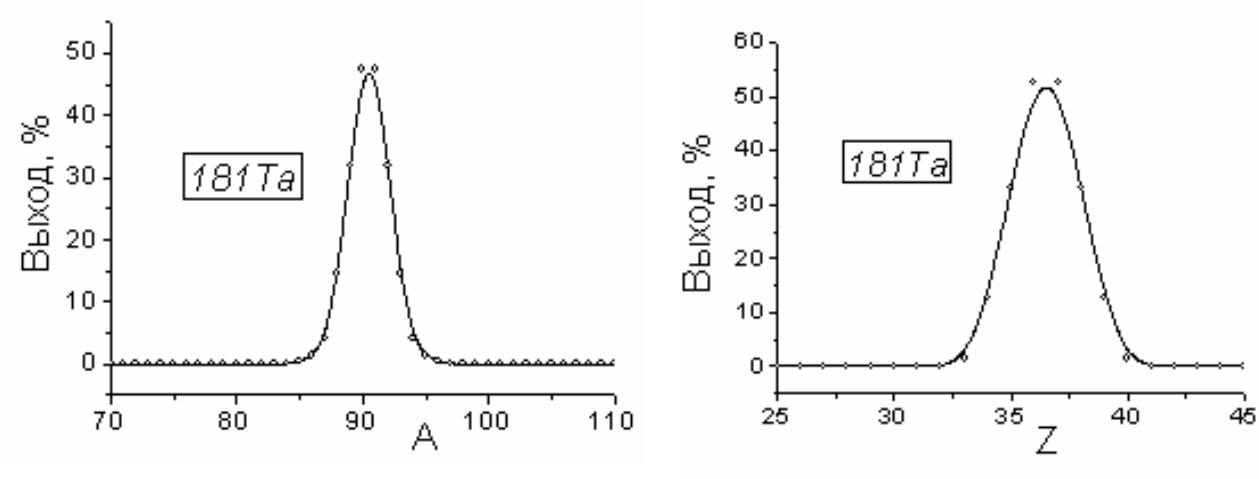
Известно, что при облучении материала происходят различные ядерные процессы: возбуждение ядра, эмиссия элементарных частиц, но особый интерес представляет исследование их реакции деления.

Сложность деления атомных ядер обусловлена кардинальным перераспределением заряда и массы, образованием сильнодеформированных и сильновозбужденных осколков, приводящих к тому, что до сих пор не достигнуто детальное описание динамики и механизма этого процесса [4].

Целью настоящей работы является теоретическое и экспериментальное исследование долгоживущих радиоактивных продуктов, образующихся в танталовой мишени в результате реакции деления. Выбор тантала для исследования обусловлен тем, что распространенность, например, изотопа ^{181}Ta в природных образцах доходит до 99,988%, а также то, что он используется при изготовлении окошек узла вывода пучков ускоренных частиц.

Результаты исследования и их обсуждение

В рамках разработанного метода [5] в отделе фотоядерных процессов Института электронной физики НАН Украины (г. Ужгород) получены спектры массово-зарядовых распределений осколков деления (МЗРОД) средне-тяжелых ядер ^{181}Ta в разных модельных приближениях. На рис. 1 приведены результаты такого расчета, полученные при учете вкладов от кумулятивной цепочки емкостью до 5 распадов. Обращает внимание симметричный характер МЗРОД, который не меняется как при низких (T=0.5 МэВ), так и при высоких (T=0.85 МэВ) энергиях возбуждения исходного ^{181}Ta. Расчет показывает, что это обусловлено влиянием конфигурационной энтропии при формировании 2-х осколочного кластера, которая максимальная при равном числе протонов (нейтронов) в осколках деления. Как видно, это соответствует $33<Z<40$, т.е. изотопам рядов As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Y



a) b)

Рис. 1. Массовые a) и зарядовые b) распределения осколков деления, полученные для энергий возбуждения ^{181}Ta, соответствующей температуре ядра T=0.85 МэВ.

и Zr. Необходимо также учитывать и наличие продуктов распада при реакциях типа (γ, n), (γ, p) и более сложных комбинациях. При анализе цепочек β-распада продуктов деления ^{181}Ta выявлены долгоживущие изотопы с периодом полураспада от года и более, рис. 2.

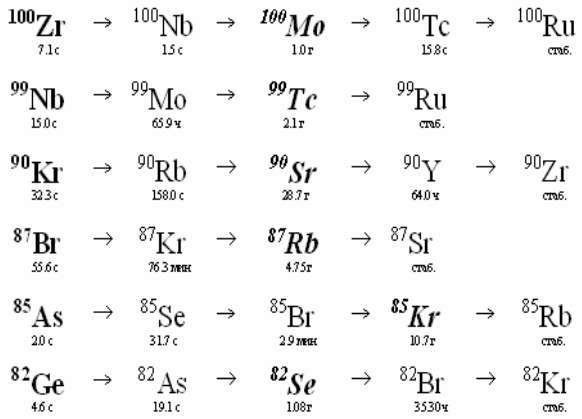


Рис. 2. Цепочки β-распадов осколков деления ^{181}Ta.

Жирным печатными литерами выделены осколки деления ^{181}Ta, жирными прописными – их долгоживущие продукты распада.

На рис. 3 приведен фрагмент аппаратурного спектра остаточной активности танталовой мишени. Спектр был измерен с использованием Ge(Li) γ-детектора в 2006 году с целью поиска уникального долгоживущего изотопа ^{178m2}Hf (31 г.) [6, 7]. Мишень находилась под облучением в течении 25 лет, с момента запуска ускорителя электронов (1965 г.) до момента вывода ускорителя из эксплуатации (1990 г.) и использовалась в качестве радиатора при проведении экспериментов в ННЦ ХФТИ.

Энергия пучка электронов регулировалась в пределах 0.8-1.2 ГэВ, рабочий ток ~ 1 μA.

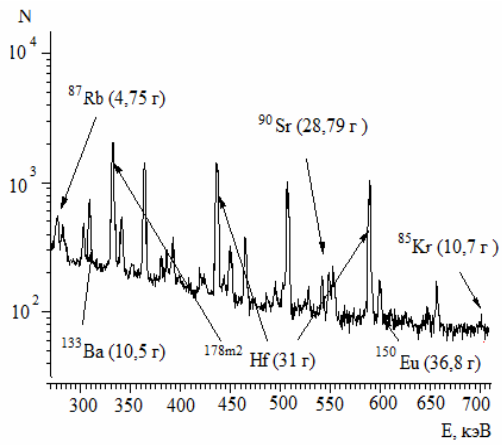


Рис. 3. Фрагмент аппаратурного спектра остаточной активности мишени Ta.

В нижней части рисунка отмечены долгоживущие изотопы, обнаруженные в работах [6, 7]. В верхней части спектра обозначены изотопы, выявленные в настоящей работе с учетом данных теоретического расчета и спектроскопических таблиц [8]. Изотопы: ^{87}Rb, ^{85}Kr, ^{90}Sr можно интерпретировать как долгоживущие продукты распада осколков ^{87}Br, ^{85}As, ^{90}Kr, образованных при делении ^{181}Ta.

Выводы

Информация о долгоживущих продуктах деления ^{181}Ta в литературных источниках отсутствует. Полученные теоретические и экспериментальные результаты могут быть использованы при планировании новых экспериментов по исследованию реакции деления ядер.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rubbia C., Rubio J.A., Buono S. et. al. Conseptual Desing of a Fast Neutron Operated Hight Power Energy Amplifer. CERN/AT/95-44 T.
2. Proc. of the Internat. Workshop – Nuclear Methods for Transmutations of Nuclear Waste. Problems, Perspectives, Cooperetive Research. Dubna, Russia, 29-31 May, 1996. Eds. M. Kh. Khankhasayev, H.S. Plendl, Z.B. Kurmanov. Word Scientific. Singapure, New Jersey, London, Hong Kong.
3. Айзацкий Н.И., Борц Б.В., Водин А.Н. и др. Источник нейтронов ННЦ ХФТИ // ВАНТ. – 2012. – № 3. –Р. 3-9.
4. Грузевич О.Т. Эмиссия нейтронов и γ-квантов из осколков деления // http://www.ippe.ru/podr/cjd/vant/00-1/1-05.pdf
5. Maslyuk V.T. New statistical approach to the systematization of heavy nuclei fission fragment // Intern. J. Phys. – 2000. – Vol. 6, No. 1-2. – P.1-8.
6. Goncharov I.G., Dovbnya A.M., Ranyuk Yu.M., Shevchenko O.S. Production of 178m2Hf of a 1.2 – GeV electron accelerator // Ukr. J. Phys. – 2007. – Vol.52, № 9. – P. 823 – 825.
7. Goncharov I.G., Dovbnya A.M., Ranyuk Yu.M., Shevchenko O.S. Longliving 178m2Hf, 172Hf, 150Eu and 133Ba isotopes photoproduction study // VANT. Nuclear Physics Investigations. – 2007. – №5. – P. 22 –25.
8. Firestone R.B. WWW Table of Radioactive Isotopes. Version 2.1, January 2004. http://ie.lbl.gov/toi/

Стаття надійшла до редакції 10.10.2012

O.S. Shevchenko[1], Yu. M. Ranyuk[1], A.M. Dovbnya[1], V.T. Maslyuk[2], O.O. Parlag[2], I.G. Goncharov[1]
[1]National Science Center “Kharkiv Institute of Physics and Technology”
61108, Kharkiv; Akademichna Srt., 1
e-mail: oksshevchenko@mail.ru
[2]Institute of Electron Physics, National Academy of Sciences of Ukraine
88017, Uzhhorod, Universitetskay Str., 21

INVESTIGATION OF LONG-LIVED PRODUCTS OF FISSION ^{181}Ta

The results of research long-lived products of fission are present.
Keywords: nuclear fission, gamma- spectroscopy, ^{181}Ta.

О.С. Шевченко[1], Ю.М. Ранюк[1], А.М. Довбня[1],
В.Т. Маслюк[2], О.О. Парлаг[2], И.Г. Гончаров[1]
[1]Національний науковий центр "Харківський фізико-технічний інститут" НАН України
61108, Харків, вул. Академічна, 1
e-mail: oksshevchenko@mail.ru
[2]Інститут електронної фізики НАНУ, 88017 Ужгород, вул. Університетська, 21

ДОСЛІДЖЕННЯ ДОВГОЖИВУЧИХ ПРОДУКТІВ ПОДІЛУ ^{181}Та

Представлено результати дослідження довгоживучих продуктів поділу ^{181}Та.
Ключові слова: поділ ядер, гамма-спектроскопія, ^{181}Та.

УДК 543.429.3+539.162

О.М. Поп[1], П.С. Пеняк[2], М.В. Стець[1]
[1]Інститут електронної фізики НАН України, вул. Університетська, 21, 88017, м. Ужгород
e-mail: oksana_pop@i.ua
[2]Інститут українознавства ім. І. Крип'якевича НАН України
вул. Університетська, 21, 88017, м. Ужгород

МЕТОД СТАНДАРТНИХ МНОЖИН ТА МЕТОД ІЗОХРОН ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ПОДІЙ У ЗРАЗКАХ КЕРАМІКИ

Розглядаються результати двох методів визначення подій (датування) зразків кераміки. При цьому використанні абсолютні та відносні активності гамма-активних нуклідів рядів ^{232}Th та ^{238}U, отриманих в результаті теоретичних розрахунків та ядерної гамма-спектрометрії.

Ключові слова: кераміка, подія, гамма-активні нукліди, ядерна гамма-спектрометрія, стандартні множини.

1. Вступ

Поява глиняного посуду – кераміки (назва походить від грецького слова «керамос», що означає глина) стала одним із найважливіших технічних і загальнокультурних надбань людського суспільства. Аналіз керамічних виробів різних історичних періодів Верхнього Потисся показав, що найбільш багатою епохою за кількістю видів посуду, його форм, орнаментації була доба неоліту. За сучасними даними вона тривала на Закарпатті приблизно від 5100 до 3700 / 3600 років до н.е. і представлена кількома археологічними культурами: Кріш–Старчево, мальованої кераміки, раннього етапу полгарської культури.

З культурою Кріш (назву отримала від річки Кріш – лівої притоки Тиси) пов'язується поява найбільш ранніх керамічних виробів регіону, датування якої науковий співробітник ужгородської групи відділу археології Інституту українознавства НАН України М. Потушняк запропонував у межах 5300 – 4600 років до н.е. [1]. На досліджених ним поселеннях зафіксовано понад 20 тисяч фрагментів кераміки, у тому числі і десятки цілих (реставрованих) посудин. Вони походять від трьох груп – кухонної, столової (використовувалися для зберігання продуктів і приготування їжі) і святкової (ритуального призначення).

Інший вид посуду – миски, серед яких М. Потушняк виділив декілька варіантів: глибокі конічні з майже рівними, стягнутими до дна стінками; біконічні з вертикальними або трохи загнутими до середини у верхній частині стінками; котлоподібні з дуговидно або овально профільованими стінками [1]. Викликає захоплення крішська "святкова" кераміка, яка виготовлена з добре відмученої глини з домішками дрібного піску, поверхня покрита ангобом червоного, рожевого і світлокоричневого кольору. Стінки товщиною 1–2 мм [2].

На зміну культурі Кріш на Закарпатті прийшла культура мальованої кераміки, яка охоплювала період між 4500–4000 роками до н.е. Свою назву отримала від посуду, орнаментованого розмалюванням (чорною і червоною фарбами), яке покривало всю поверхню посудин. З'являється візерунок з хвилястих і прямих ліній, спіралей, що супроводжується широкими смугами. Столова кераміка репрезентована кулястими і яйцеподібними горщиками, мисками, глечиками з опуклим тулубом [3]. Крім столового посуду, носії культури виготовляли кухонний посуд – горщики, миски, сковорідки.

Отже, технологія виготовлення керамічних виробів має практично 10000-річну історію. Це дозволяє вважати кераміку виключно археологічним об'єктом. Тому дуже багато є робіт, які присвячені датуванню даних зразків, використовуючи різ-

ні методи датування [4-6].

Для датування керамічних виробів часто застосовують радіонукліди (РАН), які фіксують час існування зразка та наступні події метаморфізму. Розпад материнського ізотопу, накопичення продуктів розпаду, перехід системи в стан радіоактивної рівноваги – всі ці процеси залежать від часу. Використовуючи радіонукліди можна визначати вік зразків в межах від декількох років до міліонна років і більше.

Метою нашої роботи є визначення подій у зразках кераміки методом стандартних множин та методом ізохрон.

2. Експериментальна частина

2.1. Виміри

На сьогодні одним із методів, який використовується для аналізу вмісту радіонуклідів в зразках керамічних виробів, є низькофонова гамма-спектрометрія з напівпровідниковим детектором.

Виміри природної гамма–активності зразків здійснювались на гамма-спектрометричному пристрої СЕГ–40К-Ge у відділі фотоядерних процесів ІЕФ НАН України. Кожен із зразків вимірювався багаторазово на протязі тривалості одного виміру *ТСх* = 0,5 год; 1 год; 2 год. Після цього комбінаторно отримувались фізичні суми апаратурних гамма-спектрів для тривалостей виміру *ТС1+ТС2, ТС1+ТС3, …, ТС1+ТС2+ТС3, …* (прямий бутстреп-метод). Заодно проводилося вимірювання радіаційного фону.

Для пошуку слабих фотопіків низьких енергій різних гамма-активних нуклідів були використані Фур'є-, Вейвлет – фільтрації та конкатенація (об'єднання).

2.2. Розрахунки

Після програмної обробки апаратурних гамма-спектрів аналізатором SBS-40 та пошуку фотопіків отримуються потрібні експериментальні значення інтенсивностей *I* ліній гамма-активних нуклідів.

Робочим виразом для розрахунків активності *A* в об'ємних зразках з використанням лінії гамма-активного нукліду є вираз:

$$A = \frac{I}{n \cdot TB} \qquad (1),$$

де: $I = \Delta S/TCж$ – інтенсивність лінії гамма-активних нуклідів; *n* – квантовий вихід цієї лінії; ΔS – площа фотопіка лінії; *ТСж* – живий час виміру; *ТВ* – метрологічний коефіцієнт для ліній різних енергій та маси *К* зразка [7].

3. Аналіз даних

3.1. Зразки

Для дослідження були вибрані два типи кераміки:

1. кераміка першого типу. Дані зразки кераміки розглядаються як еталон – пряма задача [8].
2. кераміка другого типу – обернена задача [8].

Зразки кераміки першого типу виготовлені з промислової глини Ужгородського цегольняного заводу. Вони однакової маси K_0, діаметром 10 см та двох товщин *d* – 3 мм та 10 мм. Випікання зразків здійснювалось в двох режимах: режим О – у газовій духовій печі (не герметичний об'єм; температура T^o: 300ºС; тривалість випікання = 1, 3, 5 годин); режим С – у муфельній печі (закритий об'єм; тривалість випікання = 1, 3, 5 годин; температури T^o: 600, 800, 1000ºС). Це дозволило задати точки значень температурних доз $Д = T^o$(Кгод) – 573; 1719; 2865; 4365; 5365; 6375. В кожній із цих точок дози випікались одночасно 3 зразки, котрі одночасно і вимірялись.

Виміри отриманої нами кераміки здійснювались для гомогенізованих зразків.

Після випікання кожен із зразків щільно герметизувався, що дозволило елімінувати неконтрольовані втрати Радону.

Зразки кераміки першого типу виготовленні у листопаді 2009 року, виміри зразків гамма-спектрометрією проведені у липні 2011 року.

Зразками кераміки другого типу є археологічна кераміка (з Інституту українознавства ім. І. Крип'якевича НАН України м. Ужгород), яка представлена посудом епохи неоліту (16-17 ст.).

3.2. Методи визначення подій зразків кераміки

3.2.1. Метод стандартних множин

Стандартні множини (СМ) – це генетично-пов'язана послідовність радіоактивних нуклідів, що входять відповідно в ряди ^{232}Th, ^{235}U та ^{238}U.

Модельним нуклідним спектром називається розрахована для певного моменту часу $T=T_m$ впорядкована множина значень активностей для множини радіонуклідів.

Часова залежність СМ – це сукупність часових залежностей всіх радіонуклідів для цієї стандартної множини.

Особливістю радіоактивних нуклідів рядів ^{232}Th (і відповідно ^{235}U, ^{238}U) є те, що множина радіонуклідів є впорядкованою множиною, бо має емерджентну властивість – всі радіонукліди одного ряду генетично-пов'язані взаємним ядерним перетворенням (утворенням/розпадом). Генетичний зв'язок робить множину радіонуклідів системою. Ми використовуємо емерджентність множини радіонуклідів у системі рівнянь Батемана – Рубінсона [9] та її розв'язках. Це дозволило отримати модельні нуклідні спектри активностей та часові еволюції стандартних множин (часові залежності стандартної множини) [11].

У відповідності з аксіомами метрології, всяку властивість (величину) можна виміряти, маючи в розпорядженні певний стандарт (міру). Ми розглядаємо можливість використання модельних нуклідних спектрів *A* в якості таких стандартів та їх використання в процедурі вимірів.

Модельні нуклідні спектри та часові залежності стандартної множини отримані в результаті теоретичних розрахунків. Основні аспекти та рівняння наведені у роботах [10, 11].

В ядерній гамма-спектрометрії визначають значення гамма-активностей *A*, впорядкована множина яких розглядається як експериментальний нуклідний спектр ЕНС *A*, отриманих одночасно. Тому порівняльний аналіз модельних нуклідних спектрів і експериментальних нуклідних спектрів є основним інструментом для вирішення багатьох задач ідентифікації з використанням інструментальних методів ядерної гамма-спектрометрії.

На практиці необхідно розглядати множини, складніші, ніж стандартні множини. Причиною утворення таких множин є:

а) втрати певної кількості ядер одного чи декількох радіонуклідів із стандартної множини;
б) надходження до стандартної множини певної кількості радіонуклідів;
в) комбінації втрат та надходжень.

Зрозуміло, що зміни певної кількості ядер одного чи декількох радіонуклідів у стандартній множині змінюють рівень її рівноважності. Цей акт ми будемо йменувати **подією**. Зміну кількості радіонуклідів одного типу будемо розглядати як елементарну подію.

Таким чином, ми маємо справу з стандартними множинами, в яких відбулась принаймні одна елементарна подія. Назвемо такі множини нестандартними множинами. Видно, що події у стандартних множинах створюють нестандартні множини. Послідовність подій створює послідовність нестандартних множин.

У нашому випадку експериментальна множина – це сукупність двох впорядкованих множин активностей гамма-активних нуклідів рядів ^{232}Th та ^{238}U, зареєстрованих ядерною гамма-спектрометрією у зразку.

У зразкові першого типу знаходиться стандартна множина ^{232}Th (див. рис. 1, 2). На рис. 1 наведені експериментальні нуклідні спектри (чорні прямокутники) та модельні нуклідні спектри ($T_{мін}$ – світлі прямокутники зліва та $T_{макс}$ світлі прямокутники справа) стандартної множини ^{232}Th. Як видно з рисунку, отримані значення модельного нуклідного спектра *A* знаходяться у відповідності з експериментальним нуклідним спектром *A*. Ця відповідність і є виміром експериментального нуклідного спектра. На рис. 2 наведена часова залежність активностей радіонуклідів стандартної множини ^{232}Th, у якій приведено положення експериментального нуклідного спектра *A* (вертикальний зріз у світлому прямокутнику на рис. 2) Ширина даного прямокутника задається значенням часового проміжку ΔT ($\Delta T = T_{макс} - T_{мін}$).

Цей проміжок вказує на невизначеність положення експериментального нуклідного спектра *A*. Часовий проміжок, відповідно, рівний 0,3 – 2,4 роки. В отриманому часовому проміжку і знаходиться дата, яка відповідає події випікання зразка.

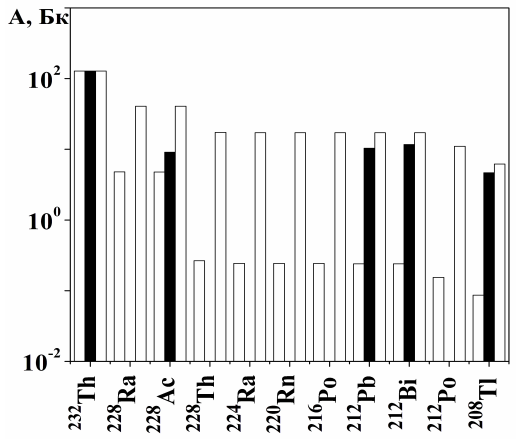


Рис. 1. Експериментальний нуклідний спектр *A* активностей зразка першого типу (виділено чорним) та МНС *A* стандартної множини ^{232}Th (світлі прямокутники).

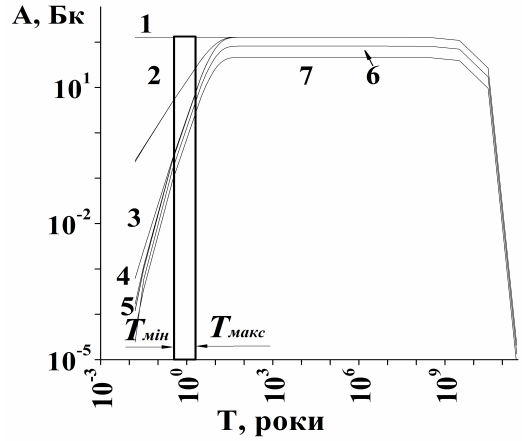


Рис. 2. Часова залежність активностей радіонуклідів стандартної множини ^{232}Th (1 – ^{232}Th; 2 – ^{228}Ra, ^{228}Ac; 3 – ^{228}Th; 4 – ^{224}Ra, ^{220}Rn, ^{216}Po; 5 – ^{212}Pb, ^{212}Bi; 6 – ^{212}Po; 7 – ^{208}Tl) зразка першого типу та часовий проміжок ΔT (виділено прямокутником), роки = 0,3 – 2,4.

Для зразка другого типу ряд ^{232}Th не наведений, оскільки даний ряд у порівняні з рядом ^{238}U короткоживучий.

На рис. 3 наведені експериментальний нуклідний спектр (чорні прямо кутники) та модельний нуклідний спектр (світлі прямокутники) стандартної множини ^{238}U для зразка другого типу. Як видно з рисунку, активність дочірніх радіонуклідів є дещо вищою, у порівнянні з материнськими радіонуклідами, що свідчить про те, що в зразку відбулось надходження радіонуклідів – відбулась подія. Отже, у даному випадку, ми маємо справу з нестандартною множиною – сумою стандартної множини ^{238}U та стандартної множини ^{226}Ra. Тому дану нестандартну множину ми розкладаємо на дві стандартні множини – віднімаємо (декомпозиція) від нестандартної множини стандартну множину ^{238}U. Отримана стандартна множина ^{226}Ra наведена на рис. 4, де значення модельного нуклідного спектра А знаходяться у відповідності з експериментальним нуклідним спектром *A*. На рис. 5 наведена часова залежність питомих активностей радіонуклідів стандартної множини ^{226}Ra, часовий проміжок ΔT якого рівний 2500 – 3200 років.

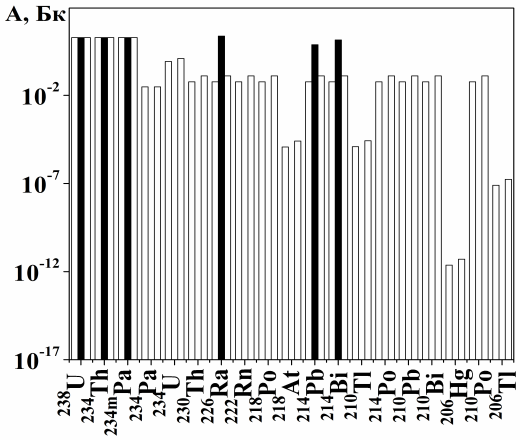


Рис. 3. Експериментальний нуклідний спектр *A* активностей зразка другого типу (виділено чорним) та МНС *A* стандартної множини ^{238}U (світлі прямокутники).

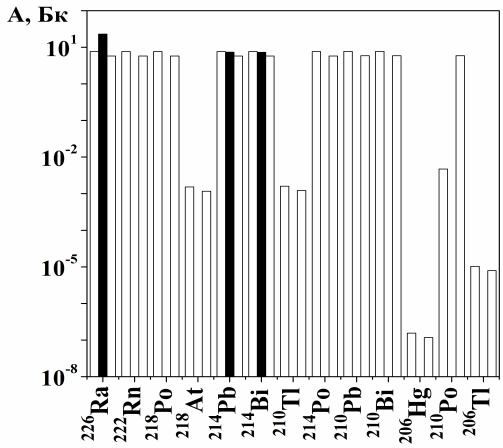


Рис. 4. Експериментальний нуклідний спектр *A* активностей зразка другого типу (виділено чорним) після декомпозиції (віднімання) та МНС *A* стандартної множини ^{226}Ra (світлі прямокутники).

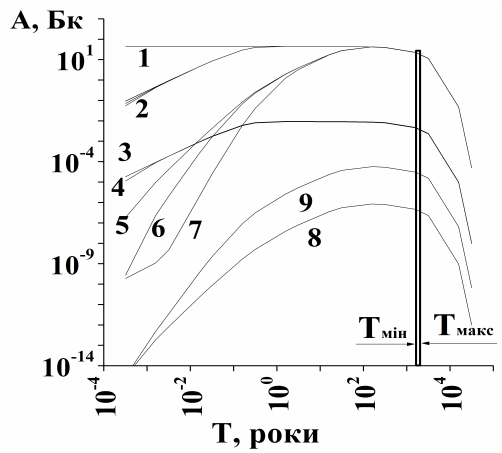


Рис. 5. Часова залежність активностей РАН стандартної множини ^{226}Ra (1 – ^{226}Ra; 2 – ^{222}Rn, ^{214}Pb, ^{214}Bi, ^{214}Po, ^{218}Po; 3 – ^{218}At; 4 – ^{210}Tl; 5 – ^{210}Pb; 6 – ^{210}Bi; 7 – ^{210}Po; 8 – ^{206}Hg; 9 – ^{206}Tl) зразка другого типу та часовий проміжок ΔT (виділено прямокутником), роки = 2500 – 3200.

3.2.2. Метод ізохрони

Порушення радіоактивної рівноваги використовують для визначення часу існування зразка. Стан радіоактивної рівноваги може бути порушений в ході хімічних (вивітрювання, осадження, магматична диференціація), фізичних (адсорбція) і біологічних процесів, при яких материнські або дочірні ізотопи можуть надходити (додаватися) або виходити (виділятися) з системи. Після закінчення порушення, наприклад, після седиментації і нового закриття системи, радіоактивна рівновага поступово знову відновлюється. Швидкість, з якою встановлюється нова рівновага, залежить від періоду напіврозпаду нуклідів. Так, потрібно принаймні п'ять періодів напіврозпаду дочірнього ізотопу, перш ніж дочірній ізотоп прийде в рівновагу з материнським. Ця залежність процесу від часу дозволяє датувати момент порушення [4, 5].

Метод ізохрон – математичний метод обробки експериментальних даних, який застосовують для встановлення істинного віку групи матеріалів. На основі аналітичних даних, по вмісту радіоактивних елементів і продуктів їх розпаду, отриманих при дослідженні *n* зразків одного віку, складається система з *n* лінійних рівнянь із двома невідомими. Вирішення їх одним із методів математичної статистики (напр., методом найменших квадратів) дає можливість отримати рівняння *ізохрони*.

Метод ізохрон може бути застосований при наступних умовах, які і є недоліками даного методу визначення подій [12]:

1. всі досліджувані зразки матеріалів повинні бути одного віку;
2. відношення радіоактивних материнських елементів до їх дочірніх у різних зразках повинні бути різними;
3. припускається, що зразки представляють собою закриті системи щодо материнських і дочірніх елементів, або зазнали одноразову і одночасну зміну.

На рис. 6 наведена ізохрона в координатах ^{230}Th/^{232}Th – ^{234}U/^{232}Th [12]. Всі зразки одного типу і одного віку добре лягають на одну пряму лінію. Дана пряма лінія є ізохроною, так як описується рівнянням: $y=ax+b$, де $a=e^{\lambda t}-1$ (якщо вік t розглядуваних зразків один і той же, тоді a – постійна величина), λ – стала розпаду, b – початкове відношення гамма-активних нуклідів у зразках. Нахил ізохрони визначається величиною a, тобто віком t.

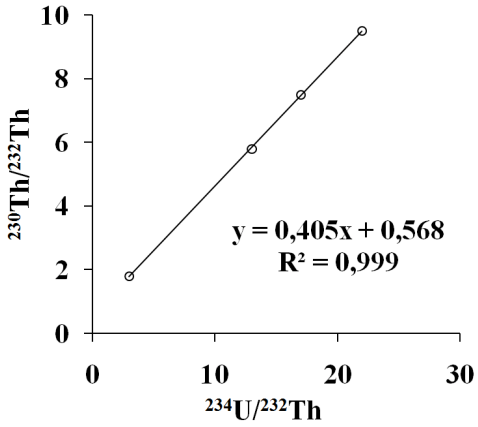


Рис. 6. Ізохрона в координатах ^{230}Th/^{232}Th – ^{234}U/^{232}Th [4, 12].

При аналізі зразків кераміки ми йшли шляхом їх систематизації та певної послідовності кроків (факторизації): від статистичної обробки (оцінка загальних тенденцій) до деталізації: пошуку функціональних залежностей – залежностей питомих активностей *A* для різних пар гамма-активних нуклідів. На цьому етапі було встановлено, що дані залежності мають вид подібний до лінійної з коефіцієнтом детермінації R^2>0,5. Ці лінійні тренди схожі на ізохрони [12].

Метод ізохрон використовують для визначення віку у млн. років для зразків, які зазнали значного впливу (значних змін) (напр., вулканічні породи). Однак, ми використовували значно менші температурні дози та часовий діапазон. Тому пари для побудови ізохрон ми брали відповідно до нашого часового діапазону.

Вік подій по ізохронам розраховувався для активностей дочірнього (*D*) та материнського (*M*) ядер наступним чином [12]:

$$t = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln(a(\frac{D}{M})_A + 1)$$

На рис. 7-9 наведені такі ізохрони:

- ізохрона в координатах ^{226}Ra – ^{234m}Pa – відповідно до якої вік зразків 10 років (рис. 7);
- ізохрона в координатах ^{214}Pb – ^{234m}Pa з віком зразків у 2 роки (рис. 8);
- ізохрона в координатах ^{214}Bi – ^{234m}Pa з віком зразків 3,5-4 роки (рис. 9).

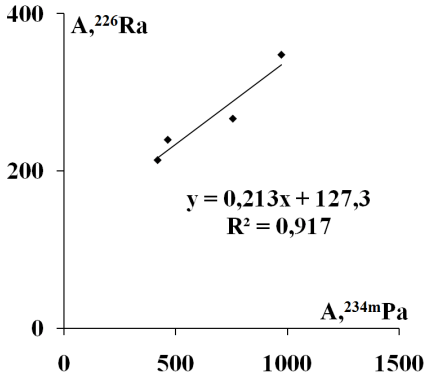


Рис. 7. Ізохрона в координатах ^{226}Ra – ^{234m}Pa.

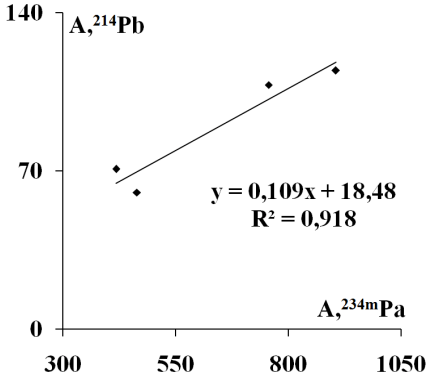


Рис. 8. Ізохрона в координатах ^{214}Pb – ^{234m}Pa.

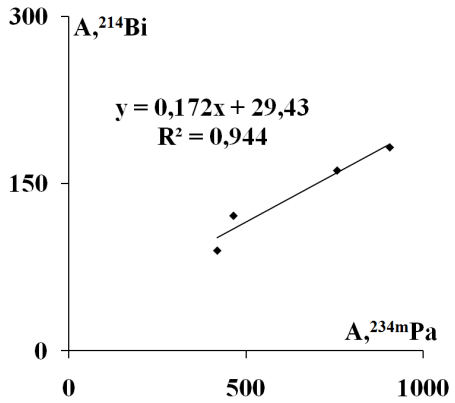


Рис. 9. Ізохрона в координатах ^{214}Bi – ^{234m}Pa.

Висновки

Розглядаються два методи визначення подій (датування): метод ізохрон та, розроблений нами, метод стандартних множин.

Використаний метод ізохрон має досить обмежене використання – тільки для зразків одного типу та одного віку, але з різним відношенням гамма-активних нуклідів. Отриманий вік узгоджується з датою (подією) випікання.

Метод стандартних множин – метод з новим об’єктом визначення – стандартна множина: генетично-пов’язана сукупність радіонуклідів одного ряду. Вона знаходить своє кількісне вираження у нестандартних множинах *A* – впорядкованій множині значень активностей *A* радіонуклідів. Метод стандартних множин знаходиться у стадії розробки і визначає тривалості існування стандартних множин, не претендуючи на подальшу археологічну інтерпретацію. Однак видно, що отримані часові проміжки стандартних множин, для зразків першого типу 0,3 – 2,4 роки та для зразків другого типу 2500 – 3200 років, співрозмірні з датами випікання зразків обох типів.

Метод стандартних множин, на відміну від методу ізохрон, може використовуватись для будь-яких зразків. Також даний метод може визначати декілька подій, які іноді буває важко інтерпретувати. Основною перевагою даного методу є відсутність визначення початкового відношення гамма-активних нуклідів, що є основним недоліком дуже багатьох методів датування.

Частина матеріалу представлена на Міжнародній науковій конференції молодих вчених і аспірантів “ІЕФ’2013”.

Автори завдячують В.М. Мазуру за підтримку у дослідженні.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Потушняк М. Пам’ятки раннього неоліту у верхів’ї р. Тиси // Науковий збірник Закарпатського краєзнавчого музею. – 2005. – Вип. VII. – С. 172–207.
2. Пеняк П. Давнє гончарство Закарпаття. – Ужгород, 2007. – 103 с.
3. Балагури Э.А., Куруц К. Каменный век // Древняя история Верхнего Потисья. – Л., 1991. – С. 23–50.
4. Вагнер Г.А. Научные методы датирования в геологии, археологии и истории. – М.: – ТЕХНОСФЕРА, 2006. – 543 с.
5. Фор Г. Основы изотопной геологии. – М.: Мир, 1989. – 590 с.
6. Титаева Н.А. Ядерная геохимия. – М.: Из-во Моск. гос. ун-та, 2000. – 336 с.
7. Поп О.М., Стець М.В. Експериментальне визначення метрологічних коефіцієнтів ядерної гамма-спектрометрії об’ємних зразків // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2010. – Вип. 28. – С. 93–98.
8. Поп О.М., Стець М.В. Статистичні характеристики термічного впливу на вміст нуклідів рядів торію 232, урану 238 та К40 в процесах отримання кераміки // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Хімія. – 2010. – Вип. 24. – С. 197-203.
9. Маслов И.А., Лукницкий В.А., Справочник по нейтронному активационному анализу. – Л: Наука, 1971. – 320 с.
10. Поп О.М., Стець М.В. Моделі еволюції множин радіоактивних нуклідів рядів торію 232, урану 235, урану 238 та їх застосування // Доповіді Національної академії наук України. – 2013. – №4. – С. 65-71.
11. Матьовка О.М., Стець М.В., Маслюк В.Т. Модельні нуклідні спектри рядів Th232, U235 та U238 // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2010. – № 27. – С. 39–44.
12. Мейер В.А., Ваганов П.А. Основы ядерной геофизики. – Л.: Изд-во Ленингр. гос. ун-та, 1978. – 360 с.

Стаття надійшла до редакції 30.08.2013

O.M. Pop[1], P.S. Penyak[2], M.V. Stec[1]
[1]Institute of Electron Physics, Ukr.Nat.Acad.Sci., University Str., 21, 88017, Uzhhorod
e-mail: oksana_pop@i.ua
[2]Institute of Ukrainian Studies I. Krypyakevych, Ukr.Nat.Acad.Sci., University Str., 21, 88017, Uzhhorod

STANDARD SETS METHOD AND ISOCHRON METHOD FOR DETERMINATION OF EVENTS IN CERAMICS SAMPLES.

This paper considers the results of the two methods of determining events (dating) ceramic samples. Here we have used the absolute and relative activities of gamma-active nuclides series of ^{232}Th and ^{238}U, resulting from theoretical calculations and nuclear gamma-spectrometry.

Key words: ceramics, events, gamma-active nuclides, nuclear gamma-spectrometry, standard set.

О.М. Поп[1], П.С. Пеняк[2], М.В. Стец[1]
[1]Институт электронной физики НАН Украины, ул. Университетская, 21, 88017,г. Ужгород
e-mail: oksana_pop@i.ua
[2]Институт украиноведения им. И. Крипякевича НАН Украины
ул. Университетская, 21, 88017, г. Ужгород

МЕТОД СТАНДАРТНЫХ МНОЖЕСТВ И МЕТОД ИЗОХРОН ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОБЫТИЙ В ОБРАЗЦАХ КЕРАМИКИ

Рассматриваются результаты двух методов определения событий (датировка) образцов керамики. При этом использованы абсолютные и относительные активности гамма-активных нуклидов рядов ^{232}Th и ^{238}U, полученных в результате теоретических расчетов и ядерной гамма-спетрометрии.

Ключевые слова: керамика, событие, гамма-активные нуклиды, ядерная гамма-спетрометрия, стандартные множества.

УДК 550.35; 539.16

И. Адам[1,2], Ч. Бхатия[3], И. Гайсак[4], С.А. Густов[1], Л. Заворка[1], Ю. Киш[4], В. Кумар[3], И.В. Мирохин[1], В.С. Пронских[1], А.А. Солнышкин[1], М. Сухопар[2], Ж.Х. Хушвактов[1], В.М.Цупко-Ситников[1], В.Ю. Щеголев[1]

[1]Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия
[2]Институт ядерной физики Чешской академии наук, Ржеж, Чехия
[3]Университет в Раджастхане, Джайпур, Индия
[4]Ужгородский национальный университет, Ужгород, Украина

ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ ^{nat}U С ВТОРИЧНЫМИ НЕЙТРОНАМИ, ВОЗНИКАЮЩИМИ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ МАССИВНОЙ СВИНЦОВОЙ МИШЕНИ ПРОТОНАМИ С ЭНЕРГИЕЙ 660 МэВ

Экспериментально изучен процесс взаимодействия вторичных нейтронов с ядрами ^{nat}U. Поле вторичных нейтронов генерировалось в результате облучения массивной свинцовой мишени пучком протонов от фазотрона ОИЯИ с энергией 660 МэВ. Исследования были проведены для двух образцов ^{nat}U, установленных на боковой поверхности мишени. Получены данные о скоростях реакций для большого количества ядер продуктов.

Ключевые слова: протон, вторичные нейтроны, скорости реакций, ядро, уран, свинец, γ-спектр.

Введение

Экспериментальное исследование процессов взаимодействия вторичных нейтронов с ядрами представляет существенный интерес, как с точки зрения теории, так и для практического применения. В Объединенном институте ядерных исследований в Лаборатории Ядерных Проблем (ЛЯП) на протонном ускорителе ФАЗОТРОН проведены эксперименты по наработке вторичных нейтронов путем облучения свинцовой мишени пучком протонов. Это позволяет формировать поле вторичных нейтронов и получать данные о продуктах и скоростях реакций для большого количества ядер для процессов взаимодействия нейтронов с ядрами мишени.

В данной работе приводятся результаты экспериментальных исследований процесса взаимодействия вторичных нейтронов с ядрами натурального урана ^{nat}U.

Эксперимент

Эксперимент проведен на протонном ускорителе ФАЗОТРОН в ЛЯП ОИЯИ. Для генерации вторичных нейтронов использовалась массивная свинцовая мишень диаметром 8 см и длиной 33 см (установка «ГЕНЕРАТОР»), которая облучалась пучком протонов с энергией 660 МэВ. Размеры пучка в поперечном сечении составляли величины ΔX=2.5 см и ΔY=2.6 см, а его направление совпадало с осью мишени. Схема установки показана на рис. 1. Интегральный поток протонов на мишени составил величину 1.98(9)E+15 частиц за 295 мин. облучения. Образцы из ^{nat}U, которые обозначены на рисунке как U2 и U13, размещались на боковой поверхности мишени на расстоянии 12,5 см от плоскости входа пучка в мишень. Массы образцов составляли 0.1719 и 0.3297 граммов диаметром 1.5 см каждый.

После облучения образцы перемещались на спектрометрический комплекс

ЯСНАПП-2 [1] в ЛЯП ОИЯИ, где проводились измерения их γ-спектров с помощью рентгеновского (КХ) HPGe-детектора (фирма ORTEC) объемом 2 см^3 и разрешением ΔE_γ = 580 эВ на линии E_γ = 120 кэВ. Измерение каждого образца проводилось многократно в течение различных временных интервалов.

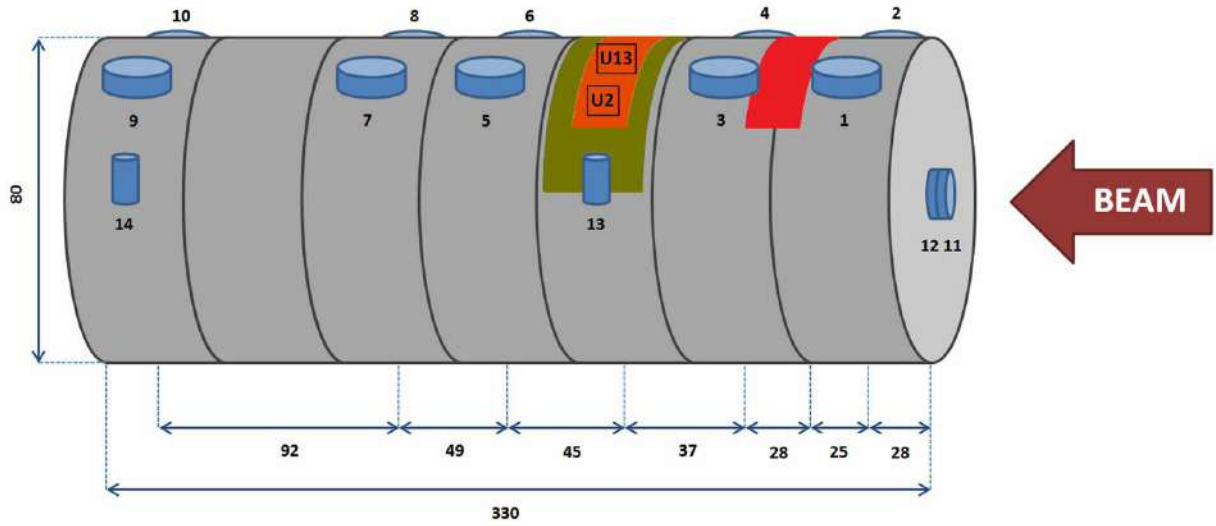


Рис. 1. Схема установки «ГЕНЕРАТОР» ЛЯП ОИЯИ (массивная свинцовая мишень диаметром 8 см и длиной 33 см).

На рис. 2 представлен пример спектра γ-излучения, облученного нейтронами образца ^{nat}U, измеренного с помощью (КХ) HPGe-детектора. Как видно, на представленном спектре четко проявляется целый ряд пиков, которые после обработки с помощью программы DEIMOS [2] можно идентифицировать, то есть установить их принадлежность к тому или иному изотопу.

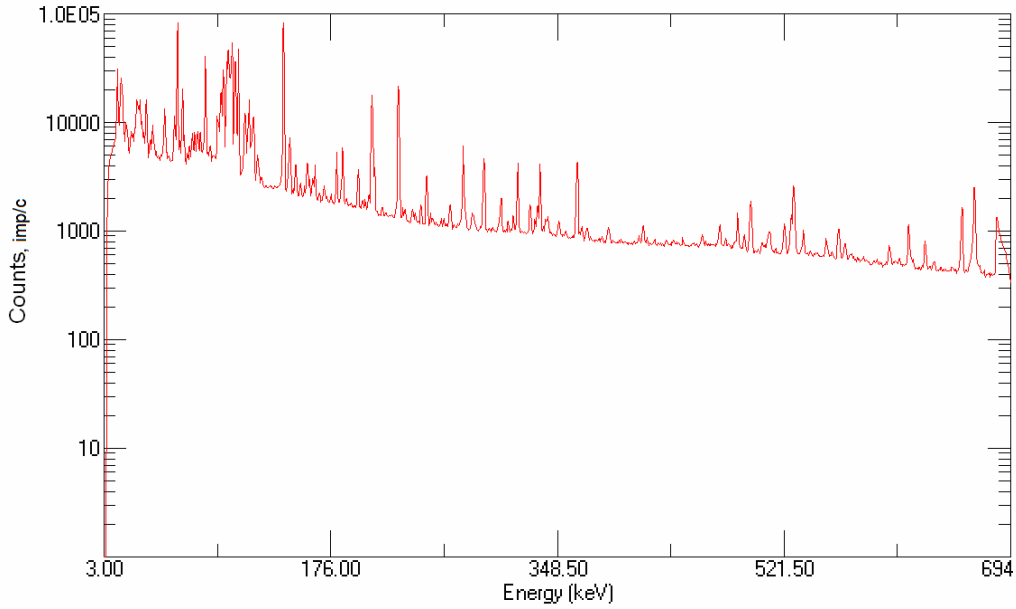


Рис. 2. Спектр γ-излучения облученного нейтронами образца ^{nat}U, измеренного с помощью (КХ) HPGe-детектора.

Таким образом идентификация по пикам ядер, образовавшихся в результате взаимодействия вторичных нейтронов с образцами ^{nat}U, проводилась по величинам энергий и интенсивностей характерных для каждого изотопа γ-линий E_γ и I_γ, а

также по их периодам полураспада $T_{1/2}$. При этом использовались литературные данные [3] и пакет программ [4].

В результате были получены сведения о скоростях реакций (R) для более, чем 30 ядер продуктов, большая часть которых представлена на рис. 3 и в таблице 1. Для определения скоростей реакций использовалось соотношение из работы [5]:

$$R(A_r,Z_r) = Q(A_r,Z_r) / N_t N_p ,$$

где $Q(A_r,Z_r)$ – скорость образования радионуклида (r), N_t – число атомов в образце, N_p – число падающих протонов на мишень.

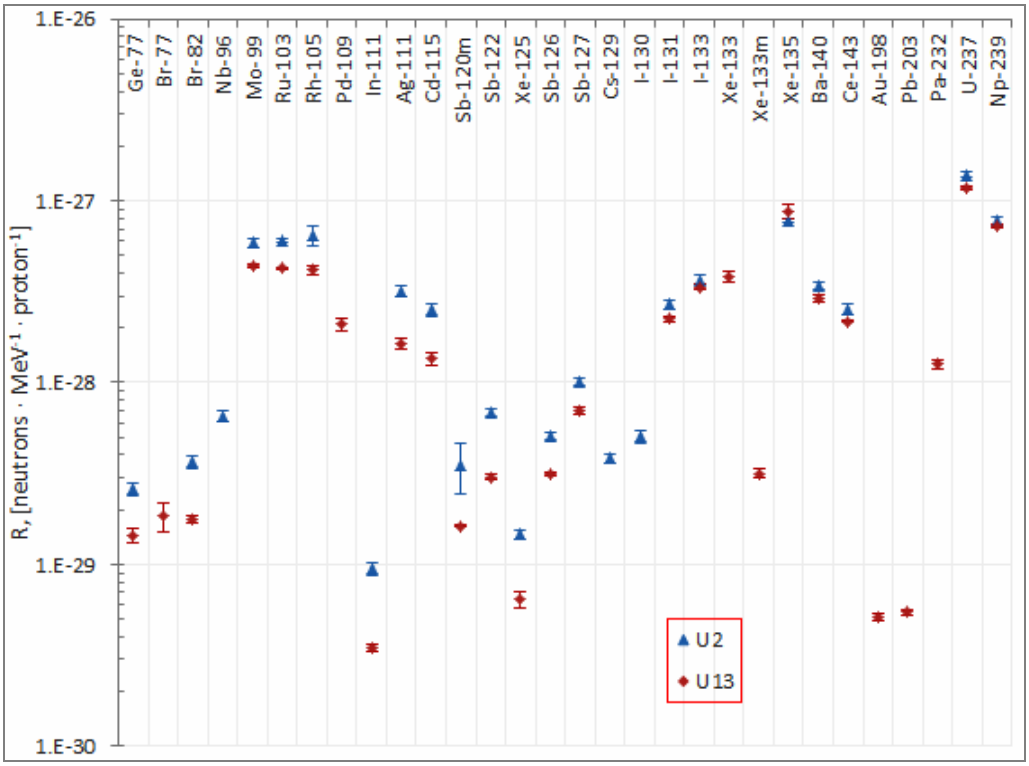


Рис. 3. Экспериментальные данные о скоростях реакций (R) для ядер продуктов (указаны в верхней части рисунка), образовавшихся в результате взаимодействия вторичных нейтронов с образцами ^{nat}U.

Таблица 1

Скорости реакций R, образования ядер и продуктов реакции ^{nat}U вторичными нейтронами (E_p = 660 МэВ, Фазотрон-2010)

Изотоп E_γ [кэВ]	I_γ [%]	**$T_{1/2}$(Литература)** $T_{1/2}$(Эксп.)	**<R>** R	Число спектров
1	**2**	**3**	**4**	**5**
Mo-99		**2.75(2) d**	**5.12(17)E-28**	
140.511	89.4	2.81(3) d	4.46(8)E-28	7-X,U13
		2.91(18) d	6.2(3)E-28	6-X,U2
181.063	6.0	2.72(6) d	4.04(8)E-28	7-X,U13
		3.02(12) d	5.78(23)E-28	6-X,U2
Ru-103		**39.26(2) d**	**5.33(16)E-28**	
497.080	91	45(5) d	4.36(8)E-28	7-X,U13
		47(7) d	6.30(15)E-28	6-X,U2
Rh-105		**1.47(2) d**	**5.19(35)E-28**	
306.250	5.1	1.55(2) d	4.18(14)E-28	6-X,U13
		1.86(11) d	6.48(40)E-28	4-X,U2
319.140	19	1.58(3) d	3.97(23)E-28	7-X,U13
		1.71(6) d	6.13(65)E-28	6-X,U2

Продолжение Таблицы 1

1	2	3	4	5
I-131		**8.02(3) d**	**2.71(10)E-28**	
284.305	6.1	7.44(26) d	2.53(6)E-28	7-X,U13
		7.6(7) d	3.30(14)E-28	6-X,U2
364.489	81.7	9.4(6) d	2.26(8)E-28	7-X,U13
		9.2(5) d	2.75(13)E-28	6-X,U2
I-133		**20.8(1) h**	**3.55(9)E-28**	
529.872	87	21.2(4) h	3.39(8)E-28	5-X,U13
		21.0(4) h	3.71(11)E-28	5-X,U2
Ba-140		**12.75(3) d**	**2.94(12)E-28**	
162.660	6.2	15.6(10) d	2.71(6)E-28	7-X,U13
		11.6(9) d	2.89(8)E-28	6-X,U2
423.722	3.1	19(5) d	2.79(14)E-28	6-X,U13
		19(11) d	3.25(23)E-28	4-X,U2
537.261	24.4	14.6(9) d	2.82(6)E-28	7-X,U13
		19(4) d	3.20(15)E-28	6-X,U2
Ce-143		**1.38(2) d**	**2.33(14)E-28**	
57.356	11.7	1.44(7) d	2.30(7)E-28	5-X,U13
		1.52(8) d	2.72(14)E-28	5-X,U2
293.266	42.8	1.41(3) d	2.16(4)E-28	6-X,U13
		1.50(5) d	2.48(19)E-28	6-X,U2
350.619	3.2	1.61(9) d	2.62(13)E-28	5-X,U13
490.368	2.2	1.44(25) d	2.17(20)E-28	4-X,U13
664.571	5.7	1.45(18) d	2.06(14)E-28	4-X,U13
		1.25(23) d	2.13(25)E-28	4-X,U2
U-237		**6.75(1) d**	**1.30(4)E-27**	
59.541	34.5	7.06(18) d	1.20(3)E-27	7-X,U13
		7.4(4) d	1.47(4)E-27	6-X,U2
64.830	1.3	6.48(29) d	1.23(3)E-27	7-X,U13
		6.4(5) d	1.71(10)E-27	6-X,U2
164.610	1.9	7.23(18) d	1.10(2)E-27	7-X,U13
		6.3(3) d	1.23(3)E-27	6-X,U2
208.000	21.2	7.10(18) d	1.17(2)E-27	7-X,U13
		7.4(5) d	1.38(5)E-27	6-X,U2
332.360	1.2	6.8(5) d	1.09(4)E-27	7-X,U13
		8.1(10) d	1.41(7)E-27	5-X,U2
Np-239		**2.35(2) d**	**7.36(32)E-28**	
61.461	1.3	2.34(19) d	6.56(30)E-28	6-X,U13
		2.18(11) d	8.46(33)E-28	5-X,U2
106.125	27.2	2.48(5) d	7.02(16)E-28	7-X,U13
		2.65(12) d	7.19(37)E-28	6-X,U2
209.753	3.42	2.39(7) d	8.14(19)E-28	7-X,U13
		2.78(21) d	7.56(64)E-28	6-X,U2
277.599	14.4	2.48(6) d	6.94(17)E-28	7-X,U13
		2.70(8) d	7.40(39)E-28	6-X,U2
315.879	1.6	2.56(10) d	6.96(30)E-28	7-X,U13
		2.63(13) d	7.35(34)E-28	6-X,U2

Заключение

Из рис. 3 и табл. 1 видно, что при взаимодействии вторичных нейтронов с ядрами урана ^{nat}U наблюдается целый ряд различного типа ядерных реакций. Это и реакции деления (n,f), в которых образуются такие изотопы как ^{99}Mo, ^{115}Cd, ^{135}Xe,

^{140}Ba, ^{143}Ce и т. д. Наблюдается и продукт (n,γ)-реакции (образуется ^{239}U, который распадается в ^{239}Np). Наблюдаемый нами изотоп ^{237}U является продуктом (n,2n)-реакции. Подавляющая часть образовавшихся изотопов обязана своим появлениям реакциям глубокого расщепления ^{238}U быстрыми нейтронами. Все эти экспериментальные данные будут крайне полезны как для развития теоретических подходов к описанию процессов взаимодействия нейтронов с тяжелыми ядрами, так и их использования в расчетах реакторов и подкритических систем.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kalinnikov V.G. et al. Experimental complex to study nuclei far from the beta-stability line — ISOL - facility YASNAPP-2// NIM, 1992, V. B70, P. 62-68.
2. Frana J. Program DEIMOS32 for gamma-ray spectra evaluation // J.Radioanal. Nucl. Chem. 2003, V. 257, 583.
3. Extrom L.P. and Firestone R.B., WWW Table of Radioactive Isotopes, database. / http://ie.lbl.gov/toi/
4. Адам И. и др. Система программ и дополнения к методу активационного анализа для определения сечений ядерных реакций // Препр. ОИЯИ, Р10-2000-28, Дубна, 2000, 22 с.
5. Adam J. et al. Transmutation of Th and U with neutrons produced in Pb target and U-blanket system by relativistic deuterons //JINR Prepr. E15-2008-118. Dubna, 2008, 29 p.

Стаття надійшла до редакції 20.04.2013

J. Adam[1,2], Ch. Bhatia[3], I. Haysak[4], S.A. Gustov[1], L. Zavorka[1], J. Kish[4], V. Kumar[3], I.V. Mirokhin[1], V.S Pronskikh[1], A.A. Solnyshkin[1], M. Suchopar[2], J.Khushvaktov[1], V.M. Tsoupko-Sitnikov[1], V.Yu. Schegolev[1]

[1]Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia
[2]Nuclear Physics Institute, Rez, Czech Republic
[3]University of Rajastan, Jaipur, India
[4]Uzhhorod National University, Uzhhorod, Ukraine

MEASUREMENT OF THE REACTION RATES IN ^{nat}U SAMPLES IRRADIATED BY THE SECONDARY NEUTRONS GENERATED WITH 660 MeV PROTON BEAM IN A MASSIVE LEAD TARGET

Interaction of secondary neutrons with ^{nat}U nuclei has been experimentally investigated. Secondary neutron field has been generated as a result of irradiation of the massive lead target with the JINR Phasotron proton beam with energy 660 MeV. A set of two ^{nat}U samples placed at the surface of the target has been studied. The results on reaction rates of a large number of residual nuclei have been obtained.

Keywords: proton, secondary neutrons, reaction rate, nucleus, uranium, lead, gamma spectrum.

І. Адам[1,2], Ч. Бхатия[3], І. Гайсак[4], С.А. Густов[1], Л. Заворка[1], Ю. Кіш[4], В. Кумар[3], І.В. Мирохін[1], В.С. Пронскіх[1], А.А. Солнишкін[1], М. Сухопар[3], Ж.Х. Хушвактов[1], В.М. Цупко-Ситніков[1], В.Ю. Щеголєв[1]

[1]Об'єднаний інститут ядерних досліджень, Дубна, Росія
[2]Інститут ядерної фізики Чеської академії наук, Ржеж, Чехія
[3]Університет в Раджастхані, Джайпур, Індія
[4]Ужгородський національний університет, Ужгород, Україна

ВИМІРЮВАННЯ ШВИДКОСТЕЙ РЕАКЦІЙ ^{nat}U З ВТОРИННИМИ НЕЙТРОНАМИ, УТВОРЕНИМИ ПРИ ОПРОМІНЕННІ МАСИВНОЇ СВИНЦЕВОЇ МІШЕНІ ПРОТОНАМИ З ЕНЕРГІЄЮ 660 МеВ

Експериментально вивчено процес взаємодії вторинних нейтронів з ядрами природного урану. Поле вторинних нейтронів генерувалося при опроміненні масивної свинцевої мішені пучком протонів фазотрона ОІЯД з енергією 660 МеВ. Дослідження проведено для двох взірців природного урану, встановлених на боковій поверхні нейтроноутворюючої мішені. Отримано дані про швидкості реакцій для великої кількості ядер-продуктів.

Ключові слова: протон, вторинні нейтрони, швидкість реакції, ядро, уран, свинець, γ-спектр.

УДК 539.186

О.М. Карбованець, М.І. Карбованець, В.Ю. Лазур, М.В. Хома
Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

ДВОЕЛЕКТРОННИЙ ОБМІН ПРИ ПОВІЛЬНИХ ЗІТКНЕННЯХ ІОНІВ З ПОЛЯРНИМИ МОЛЕКУЛАМИ

У рамках асимптотичної теорії одержано аналітичне представлення для матричного елемента обмінної взаємодії, що визначає процес прямого двоелектронного захоплення у повільних зіткненнях іонів з полярними молекулами.

Ключові слова: полярні молекули, повільні зіткнення, двоелектронна обмінна взаємодія, асимптотична теорія.

Вступ

Процеси обміну двома електронами при повільних зіткненнях іонів B^{Z_b+} з полярними молекулами $A_p^{(Z_a-2)+}$ виду

$$A_p^{(Z_a-2)+} + B^{Z_b+} \to A_p^{Z_a+} + B^{(Z_b-2)+} \qquad (1)$$

становлять значний інтерес для астрофізики, фізики плазми та квантової хімії [1-4] (Z_a і Z_b – ефективні заряди $A_p^{Z_a+}$ і B^{Z_b+}).

У даній роботі одержано аналітичне представлення для головного члена розкладу за степенями $R^{-1} << 1$ асимптотики матричного елемента H_{ab} двоелектронної обмінної взаємодії полярних молекул з іонами (R - міжцентрова відстань). Зазначимо, що для обчислення H_{ab} необхідні правильні асимптотики двоелектронних хвильових функцій квазімолекулярної системи $\left(A_p B\right)^{(Z_a+Z_b-2)+}$ у всьому конфігураційному просторі електронних координат [5]. Ця задача розв'язана нами аналітично для модельного ефективного потенціалу полярної молекули, що включає взаємодію з кулонівським полем залишкового молекулярного іона та точковим диполем.

Вважаючи, що молекулярний та іонний залишки мають замкнуті електронні оболонки і не змінюють свого стану в процесі зіткнення, зведемо задачу до розгляду руху двох активних електронів у полі двох іонів: $A_p^{Z_a+}$ і B^{Z_b+}. У двоелектронному наближенні електронний гамільтоніан квазімолекули $\left(A_p B\right)^{(Z_a+Z_b-2)+}$ має вид:

$$\hat{H}_{el} = \sum_{i=1}^{2}\left(-\Delta_{\vec{r}_i}/2 + V_a(\vec{r}_{ia}) + V_b(\vec{r}_{ib})\right) + r_{12}^{-1}, \qquad (2)$$

де $\vec{r}_{ia(b)}$ – радіус-вектор i-го електрона відносно центра мас $A_p^{Z_a+}$ (B^{Z_B+}); r_{12} – відстань між електронами (рис. 1). Потенціали $V_{a(b)}$ взаємодії електрона з іонними залишками $A_p^{Z_a+}$ і B^{Z_B+} мають наступну асимптотичну поведінку:

$$V_{a,b}(\vec{r}) \xrightarrow[r\to\infty]{} -Z_{a,b}/r. \qquad (3)$$

Задамо системи координат $\{x, y, z\}$ та $\{\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}\}$ зі спільним початком O у центрі мас полярної молекули так, щоб вісь z була направлена уздовж вектора $\vec{R}$, а вісь $\tilde{z}$ – уздовж напрямку дипольного моменту $\vec{d}_1$ молекулярного іона $A_p^{(Z_a-1)+}$ [3, 4].

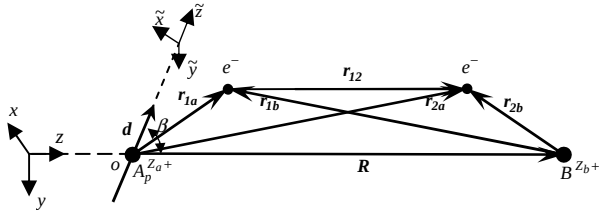


Рис. 1. Геометрія квазімолекули.

Нехай m_{1a} і m_{2a} – проекції на вісь $O\tilde{z}$ орбітальних моментів двох активних електронів у початковому стані, коли вони центровані на іоні $A_p^{(Z_a-2)+}$. Позначимо через $\ell_{1b}m_{1b}$, $\ell_{2b}m_{2b}$ орбітальні моменти і їх проекції на вісь $\vec{R}$ електронів у кінцевому стані, коли вони центровані на B^{Z_b+}. Нехай L_b, S_b – їх повний орбіталь-

ний і спіновий моменти, M_{L_b} – проекція орбітального моменту L_b на $\vec{R}$.

Як показано в [5, 6], для асимптотики H_{ab} можна одержати наступне представлення через одноелектронні орбіталі:

$$H_{ab} \underset{R\to\infty}{\cong} (-1)^{S_b} \sum_{m_{1b},m_{2b}} C^{L_b M_{L_b}}_{\ell_{1b}m_{1b},\ell_{2b}m_{2b}} \times$$

$$\times < \tilde{\varphi}_b^{(0)}(\vec{r}_{1b})\varphi_{ba}(\vec{r}_{2a})\left|r_{12}^{-1}\right|\varphi_{ab}(\vec{r}_{1b})\tilde{\varphi}_a^{(0)}(\vec{r}_{2a}) > , \quad (4)$$

$C^{L_b M_{L_b}}_{\ell_{1b}m_{1b},\ell_{2b}m_{2b}}$ - коефіцієнти Клебша-Гордона; φ_{ab} – хвильова функція “зовнішнього” електрона молекули $A_p^{(Z_a-2)+}$ у околі іона B^{Z_b+}, $\tilde{\varphi}_a^{(0)}$ – хвильова функція основного електронного стану молекулярного іона $A_p^{(Z_a-1)+}$. Аналогічно, φ_{ba} - хвильова функція “зовнішнього” електрона іона $B^{(Z_b-2)+}$ у околі молекулярного залишку $A_p^{Z_a+}$, а $\tilde{\varphi}_b^{(0)}$ – хвильова функція основного стану іона $B^{(Z_b-1)+}$. Функції $\tilde{\varphi}_a^{(0)}$ і $\tilde{\varphi}_b^{(0)}$ вважаємо відомими, як незбурені хвильові функції основних станів іонів $A_p^{(Z_a-1)+}$ і $B^{(Z_b-1)+}$.

Перейдемо до знаходження асимптотик хвильових функцій $\varphi_{ab}(\vec{r}_{1b})$ і $\varphi_{ba}(\vec{r}_{2a})$ квазімолекулярних систем $A_p^{(Z_a-2)+} + B^{Z_b+}$ і $A_p^{Z_a+} + B^{(Z_b-2)+}$ у областях конфігураційного простору двоелектронних координат, що дають основний внесок у асимптотику обмінного матричного елемента (4) – відповідно в околах іонів B^{Z_b+} і A^{Z_a+}.

1. Одноелектронна хвильова функція квазімолекулярної системи $A_p^{(Z_a-2)+} + B^{Z_b+}$

Знайдемо асимптотику хвильової функції φ_{ab} полярної молекули у околі іона, де взаємодія тунелюючого електрона з чужим центром B^{Z_b+} є великою, а зі своїм центром $A_p^{(Z_a-1)+}$ – малим збуренням. Хвильова функція $\varphi_{ab}(\vec{r}_b)$ задовольняє двоцентрове рівняння Шредінґера:

$$\left(-\Delta/2 + U_a(r_a) + V_b(r_b) - E_{1a}\right)\varphi_{ab}(\vec{r}_b) = 0, \quad (5)$$

де $\vec{r}_b = \vec{r}_a - \vec{R}$; $U_a(r_a)$ і $V_b(r_b)$ - потенціали взаємодії електрона з іонами $A_p^{(Z_a-1)+}$ і B^{Z_b+}.

Електронна енергія E_{1a} квазімолекулярної системи $A_p^{(Z_a-2)+} + B^{Z_b+}$ при $R \to \infty$ збігається до енергії зв’язку $E_{1a}^{(0)} = -1/2n_{1a}^2$ незбуреної молекули $A_p^{(Z_a-2)+}$. У рамках моделі точкового диполя вважаємо, що “зовнішній” електрон полярної молекули рухається в ефективному полі з аксіально-симетричним потенціалом, що включає взаємодію з кулонівським полем молекулярного залишку та дипольним моментом $\vec{d}_1$ молекулярного іона $A_p^{(Z_a-1)+}$:

$$U_a(r_a) = -(Z_a - 1)/r_a - \vec{d}_1\tilde{\vec{r}}_a/r_a^3. \quad (6)$$

Розв’язок рівняння Шредінґера (5) при $r_a \sim 1$ повинен переходити у асимптотику незбуреної хвильової функції полярної молекули $\varphi_a^{(0)}(\vec{r}_a)$, яка у моделі точкового диполя (6) в координатах $\{\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}\}$ має вид [3, 4]:

$$\varphi_{ab}(\tilde{\vec{r}}_a) \xrightarrow[1<r_a<<R]{} \varphi_a^{(0)}(\tilde{\vec{r}}_a) = \frac{(2/n_{1a})^{n_{1a}(Z_a-1)+1}}{2(Z_a-1)^{1/2}\Gamma^{1/2}(2n_{1a}(Z_a-1))} r_a^{n_{1a}(Z_a-1)-1} e^{-r_a/n_{1a}} Z^{(1)}_{Lm_{1a}}(\tilde{\theta}_a, \tilde{\phi}_a), \quad (7)$$

$\Gamma(t)$ – гамма функція. Дипольно-сферичні функції $Z^{(1)}_{Lm_{1a}}(\tilde{\theta}_a, \tilde{\phi}_a)$ задовольняють рівняння

$$\left[-\frac{1}{\sin\tilde{\theta}_a}\frac{\partial}{\partial\tilde{\theta}_a}\left(\sin\tilde{\theta}_a\frac{\partial}{\partial\tilde{\theta}_a}\right) - \frac{1}{\sin^2\tilde{\theta}_a}\frac{\partial^2}{\partial\tilde{\phi}_a^2} - 2d_1\cos\tilde{\theta}_a\right] Z^{(1)}_{Lm_{1a}}(\tilde{\theta}_a, \tilde{\phi}_a) = \eta_{Lm_{1a}} Z^{(1)}_{Lm_{1a}}(\tilde{\theta}_a, \tilde{\phi}_a). \quad (8)$$

Розкладаючи функції $\mathrm{Z}^{(1)}_{Lm_{1a}}\left(\tilde{\theta}_a,\tilde{\phi}_a\right)$ за повною ортонормованою системою сферичних функцій $\mathrm{Y}^{m_{1a}}_{\ell}\left(\tilde{\theta}_a,\tilde{\phi}_a\right)$

$$\mathrm{Z}^{(1)}_{Lm_{1a}}\left(\tilde{\theta}_a,\tilde{\phi}_a\right)=\sum_{\ell\geq|m_{1a}|}a^{m_{1a}}_{L\ell}(d_1)\mathrm{Y}^{m_{1a}}_{\ell}\left(\tilde{\theta}_a,\tilde{\phi}_a\right), \quad (9)$$

зобразимо $\varphi^{(0)}_a(\vec{r}_a)$ в (7) у виді (у системі координат $\{x,y,z\}$) [3, 4]:

$$\varphi^{(0)}_a(\vec{r}_a)\underset{1<r_a<<R}{\approx}\frac{(2/n_{1a})^{n_{1a}(Z_a-1)+1}r_a^{n_{1a}(Z_a-1)-1}}{2(Z_a-1)^{1/2}\Gamma^{1/2}(2n_{1a}(Z_a-1))}e^{-r_a/n_{1a}}\sum_{\ell\geq|m_{1a}|}\sum_{k=-\ell}^{\ell}a^{m_{1a}}_{L\ell}(d_1)D^{\ell}_{km_{1a}}(0,\beta,0)\mathrm{Y}^{k}_{\ell}(\theta_a,\phi_a). \quad (10)$$

$D^{\ell}_{km_{1a}}(\alpha,\beta,\gamma)$ - функції Віґнера. Коефіцієнти розкладу $a^{m_{1a}}_{L\ell}(d_1)$ задовольняють рекурентну систему:

$$2d_1\left[\frac{\ell^2-m_{1a}^2}{4\ell^2-1}\right]^{1/2}a^{m_{1a}}_{L\ell-1}+\left[\ell(\ell+1)-\eta_{Lm_{1a}}\right]a^{m_{1a}}_{L\ell}+2d_1\left[\frac{(\ell+1)^2-m_{1a}^2}{(2\ell+1)(2\ell+3)}\right]^{1/2}a^{m_{1a}}_{L\ell+1}=0. \quad (11)$$

У міжцентровій області електронних координат, де потенціали $U_a(r_a)$ і $V_b(r_b)$ можна замінити їх кулонівськими асимптотиками, розв'язок рівняння (5) при $\theta_a\approx 0$ (тобто близько до осі $\vec{R}$) був одержаний нами у роботах [3,4]:

$$\varphi_a(\vec{r}_a)\underset{r_a\sim R/2}{\approx}\frac{1}{n_{1a}\pi^{1/2}\Gamma^{1/2}(2n_{1a}(Z_a-1)+1)}\left(\frac{n_{1a}(Z_a-1)}{e}\right)^{n_{1a}(Z_a-1)}\frac{1}{z_a|p_a(z_a)|^{1/2}}\exp\left(-\int_{z_{1a}}^{z_a}|p_a(z)|dz\right)\times$$
$$\times\exp\left(-\frac{\rho^2p_a(z_a)}{2z_a}\right)\sum_{\ell\geq|m_{1a}|}\sum_{k=-\ell}^{\ell}a^{m_{1a}}_{L\ell}(d_1)D^{\ell}_{km_{1a}}(0,\beta,0)\frac{1}{2^{|k|}|k|!}\left[\frac{(2\ell+1)(\ell+|k|)!}{2(\ell-|k|)!}\right]^{1/2}\left(\frac{\rho}{z_a}\right)^{|k|}e^{ik\phi_a}, \quad (12)$$

де z_a - проекція $\vec{r}_a$ на вісь $\vec{R}$, ρ - відстань від осі $\vec{R}$, $p_a(z)$ - квазіімпульс при русі електрона уздовж $\vec{R}$:

$$p_a^2(z_a)=2\left(-|E_{1a}|+(Z_a-1)/z_a+Z_b/(R-z_a)\right).$$

Точки повороту z_{1a},z_{2a} на між'ядерній осі визначаються співвідношенням $p_a(z_{1a})=$ $=p_a(z_{2a})=0$. При $r_a\sim 1$ розв'язок (12) переходить у асимптотику незбуреної хвильової функції полярної молекули (10).

Для знаходження хвильової функції $\varphi_{ab}(\vec{r}_a)$ у околі B^{Z_b+} перейдемо від диференціального рівняння (5) до еквівалентного інтегрального рівняння. Запровадимо одноелектронну двоцентрову функцію Ґріна $G_b(\vec{r}_b,\vec{r}_b';E_{1a})$ квазімолекулярної системи $A_p^{(Z_a-1)+}+B^{Z_b+}$, яка є розв'язком рівняння

$$\left(-\frac{\Delta}{2}+U_a\left(\left|\vec{R}-\vec{r}_b\right|\right)+V_b(r_b)-E_{1a}\right)G_b(\vec{r}_b,\vec{r}_b';E_{1a})=$$
$$=\delta(\vec{r}_b-\vec{r}_b'). \quad (13)$$

Щоб одержати інтегральне рівняння на функцію $\varphi_{ab}(\vec{r}_a)$, помножимо зліва рівняння (13) на $\varphi_{ab}(\vec{r}_a)$, а (5) - на $G_b(\vec{r}_b,\vec{r}_b';E_{1a})$ і проінтегруємо по напівпростору, що містить центр B^{Z_b+}. Віднімаючи потім одне рівняння від іншого і перетворюючи за теоремою Гауса об'ємний інтеграл у інтеграл поверхневий, прийдемо до рівняння

$$\varphi_{ab}(\vec{r}_b)=-\frac{1}{2}\int_{\Sigma}\left[\varphi_{ab}(\vec{r}_b')\vec{\nabla}G_b(\vec{r}_b,\vec{r}_b';E_{1a})-G_b(\vec{r}_b,\vec{r}_b';E_{1a})\vec{\nabla}\varphi_{ab}(\vec{r}_b')\right]d\vec{\Sigma}. \quad (14)$$

У якості поверхні Σ можна вибрати площину, розташовану у асимптотичній області $r_b \sim R/2$ перпендикулярно $\vec{R}$. Інтегральне рівняння (14) дозволяє обчислити $\varphi_{ab}(\vec{r}_b)$ за допомогою ітераційної процедури, причому вже перша ітерація (вибір у якості функції $\varphi_{ab}(\vec{r}_b')$ під інтегралом в (14) функцію (12)) приводить до правильного виразу для головного члена асимптотичного розкладу хвильової функції $\varphi_{ab}(\vec{r}_b)$. Розкладемо функцію Гріна $G_b(\vec{r}_b, \vec{r}_b'; E_{1a})$ та дельта-функцію $\delta(\vec{r}_b - \vec{r}_b')$ в (13) за повною ортонормованою системою сферичних функцій $\mathrm{Y}_{\ell'}^{m'}(\theta_b, \phi_b)$:

$$G_b(\vec{r}_b, \vec{r}_b'; E_{1a}) = -\frac{2}{r_b r_b'} \sum_{\ell'=0}^{\infty} \sum_{m'=-\ell'}^{+\ell'} g_{\ell'}(r_b, r_b'; E_{1a}) \mathrm{Y}_{\ell'}^{m'}(\theta_b, \phi_b) \mathrm{Y}_{\ell'}^{m'*}(\theta_b', \phi_b'), \tag{15}$$

$$\delta(\vec{r}_b - \vec{r}_b') = \frac{1}{r_b r_b'} \delta(r_b - r_b') \sum_{\ell'=0}^{\infty} \sum_{m'=-\ell'}^{+\ell'} \mathrm{Y}_{\ell'}^{m'}(\theta_b, \phi_b) \mathrm{Y}_{\ell'}^{m'*}(\theta_b', \phi_b'),$$

де $g_{\ell'}(r_b, r_b'; E_{1a})$ – функція Гріна радіального руху. Підставивши розклади (15) у (13), одержимо рівняння на радіальну функцію Гріна:

$$\left\{ \frac{d^2}{dr_b^2} + 2\left[E_{1a} - U_a\left(\left|\vec{R} - \vec{r}_b\right|\right) - V_b(r_b) - \frac{\ell'(\ell'+1)}{2r_b^2} \right] \right\} g_{\ell'}(r_b, r_b'; E_{1a}) = \delta(r_b - r_b'). \tag{16}$$

Функцію $g_{\ell'}(r_b, r_b'; E_{1a})$ можна представити у виді [5]:

$$g_{\ell'}(r_b, r_b'; E_{1a}) = W_b^{-1} f_{1\ell'}(r_<) f_{2\ell'}(r_>), \tag{17}$$

$$W_b = f_{1\ell'} f_{2\ell'}' - f_{2\ell'} f_{1\ell'}' = -2/n_{1a},$$

$$r_< = \min(r_b, r_b'), \quad r_> = \max(r_b, r_b'),$$

де $f_{1\ell',2\ell'}(r)$ - лінійно незалежні розв'язки однорідного рівняння

$$\frac{d^2 f_{i\ell'}(r)}{dr^2} + 2\left[E_{1a} - U_a\left(\left|\vec{R} - \vec{r}\right|\right) - V_b(r) - \frac{\ell'(\ell'+1)}{2r^2} \right] f_{i\ell'}(r) = 0, \quad i = 1,2, \tag{18}$$

$$f_{1\ell'}(r) \underset{r\to\infty}{=} r^{-n_{1a}Z_b} e^{r/n_{1a}}, \quad f_{2\ell'}(r) \underset{r\to\infty}{=} r^{n_{1a}Z_b} e^{-r/n_{1a}}. \tag{19}$$

Як видно із (14), асимптотика φ_{ab} за змінною r_a визначається асимптотикою функції Гріна $G_b(\vec{r}_b, \vec{r}_b'; E_{1a})$ при $r_b' \sim R >> 1$, $r_b \sim 1$, тому $r_< = r_b$ і $r_> = r_b'$. У цій області конфігураційного простору електронних координат членом $\left|U_a\right| \underset{r_b\sim 1}{\approx} (Z_a - 1)/R << 1$ в рівнянні (18) можна знехтувати, а в якості $f_{1\ell'}(r_b)$ взяти розв'язок $f_{1\ell'}^{(0)}(r_b)$ рівняння (18) без цього потенціалу, тобто

$$\frac{d^2 f_{1\ell'}^{(0)}}{dr^2} + 2\left(E_{1a} - V_b - \frac{\ell'(\ell'+1)}{2r^2} \right) f_{1\ell'}^{(0)} = 0. \tag{20}$$

Знайдемо розв'язок $f_{2\ell'}(r_b')$ рівняння (18) у асимптотичній області $r_b' >> 1$, де потенціали U_a, V_b можна замінити їх кулонівськими асимптотиками, а також знехтувавти малим членом $\sim r_b'^{-2}$. У результаті одержимо наступний розв'язок рівняння (16) у квазікласичному наближенні, нормований на асимптотику функції $f_{2\ell'}(r_b')$ (19):

$$f_{2\ell'}(r_b') = \frac{1}{n_{1a}^{1/2}}\left(\frac{n_{1a}^2 Z_b}{2e}\right)^{n_{1a}Z_b} \frac{1}{\left|p(z_b')\right|^{1/2}} \exp\left(-\int_{z_{1b}'}^{z_b'} |p(z)| dz\right) \exp\left(-\frac{\rho^2 p(z_b')}{2z_b'}\right), \qquad (21)$$

$$p^2(z_b') = 2\left(-|E_{1a}| + \frac{Z_a - 1}{R - z_b'} + \frac{Z_b}{z_b'}\right), \qquad z_a' + z_b' = R. \qquad (22)$$

Тут z_b' - проекція вектора $\vec{r}_b'$ на вісь $\vec{R}$; $p(z_{1b}') = p(z_{2b}') = 0$, $z_{1b,2b}' = R - z_{2a,1a}'$.

Використовуючи (17), (21) і розклад $\mathrm{Y}_{\ell'}^{m'*}(\theta_b', \phi_b')$ при малих кутах $\theta_b' \approx 0$, запишемо остаточний вираз для асимптотики функції Гріна $G_b(\vec{r}_b, \vec{r}_b'; E_{1a})$ за змінною $r_b' \sim R >> 1$ (при цьому $r_b \approx 1$):

$$G_b(\vec{r}_b, \vec{r}_b'; E_{1a}) \underset{1 \approx r_b << r'_b \sim R}{\approx} \frac{n_{1a}}{4\pi}\left(\frac{n_{1a}^2 Z_b}{2e}\right)^{n_{1a}Z_b} \exp\left(-\int_{z_a'}^{z_{2a}} |p_a(z)| dz\right) \exp\left(-\frac{\rho^2 p(z_b')}{2z_b'}\right) \frac{1}{z_b'} \times$$

$$\times \sum_{\ell'=0}^{\infty} \sum_{m'=-\ell'}^{+\ell'} \frac{(-1)^{|m'|}(2\ell'+1)}{2^{|m'|}|m'|} \frac{f_{1\ell'}^{(0)}(r_b)}{r_b} P_{\ell'}^{|m'|}(\theta_b) \left(\frac{\rho}{z_b'}\right)^{|m'|} e^{im'(\phi_b - \phi_b')}. \qquad (23)$$

Підставивши (12) і (23) у (14) та обчисливши одержаний інтеграл, знайдемо асимптотику хвильової функції $\varphi_{ab}(\vec{r}_{1b})$ полярної молекули у околі іона B^{Z_b+}:

$$\varphi_{ab}(\vec{r}_{1b}) \underset{r_{1b} \approx 1}{\approx} D_a(R) \sum_{\ell \geq |m_{1a}|} (2\ell+1)^{1/2} a_{L\ell}^{m_{1a}}(d_1) \sum_{k=-\ell}^{+\ell} \frac{(-1)^{|k|}}{|k|!} D_{km_{1a}}^{\ell}(0;\beta;0) \left[\frac{(\ell+|k|)!}{(\ell-|k|)!}\right]^{1/2} \times$$

$$\times (n_{1a}/2)^{|k|+1/2} R^{-|k|-1} \sum_{\ell' \geq |k|} (2\ell'+1) \frac{f_{1\ell'}^{(0)}(r_{1b})}{r_{1b}} P_{\ell'}^{|k|}(\theta_{1b}) e^{ik\phi_{1b}}, \qquad (24)$$

$$D_a(R) = -\frac{1}{2\pi^{1/2}\Gamma^{1/2}(2n_{1a}(Z_a - 1) + 1)} \left(\frac{n_{1a}^2 Z_b}{2e}\right)^{n_{1a}Z_b} \left(\frac{n_{1a}(Z_a - 1)}{e}\right)^{n_{1a}(Z_a - 1)} \exp(-\mathrm{I}_a(R)), \qquad (25)$$

$$\mathrm{I}_a(R) = \int_{z_{1a}}^{z_{2a}} |p_a(z)| dz = \frac{1}{n_{1a}[(R - z_{1a})z_{2a}]^{1/2}} \{ [-R^2 + (z_{1a} + z_{2a})R - z_{1a}z_{2a}] K(k_a) +$$

$$+ (R - z_{1a}) z_{2a} E(k_a) + [R^2 - (z_{1a} + 2z_{2a})R + z_{1a}z_{2a} + z_{2a}^2] \Pi(\nu_a, k_a) \}, \qquad (26)$$

$$\nu_a = (z_{2a} - z_{1a})/(R - z_{1a}), \quad k_a = (\nu_a R / z_{2a})^{1/2},$$

$K(k)$, $E(k)$ і $\Pi(\nu, k)$ - повні еліптичні інтеграли першого, другого та третього роду.

2. Одноелектронна хвильова функція квазімолекулярної системи $A_p^{Z_a+} + B^{(Z_b-2)+}$

Для обчислення обмінного матричного елемента (4) необхідна і асимптотика хвильової функції $\varphi_{ba}(\vec{\tilde{r}}_{2a})$ іона $B^{(Z_b-2)+}$ у околі молекулярного іона $A_p^{Z_a+}$. Метод знаходження φ_{ba}, в цілому, повторює описану вище процедуру одержання $\varphi_{ab}(\vec{r}_{1b})$. Зокрема, для обчислення φ_{ba} можна одержати наступне інтегральне рівняння (у координат $\{\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}\}$):

$$\varphi_{ba}\left(\tilde{\vec{r}}_a\right)=-\frac{1}{2}\int_{\Sigma'}\left[\varphi_{ba}\left(\tilde{\vec{r}}_a'\right)\vec{\nabla}G_a\left(\tilde{\vec{r}}_a,\tilde{\vec{r}}_a';E_{1b}\right)-G_a\left(\tilde{\vec{r}}_a,\tilde{\vec{r}}_a';E_{1b}\right)\vec{\nabla}\varphi_{ba}\left(\tilde{\vec{r}}_a'\right)\right]d\vec{\Sigma}'. \quad (27)$$

Одноелектронна двоцентрова функція Гріна $G_a\left(\tilde{\vec{r}}_a,\tilde{\vec{r}}_a';E_{1b}\right)$ квазімолекулярної системи $A_p^{Z_a+}+B^{(Z_b-1)+}$ задовольняє рівняння

$$\left(-\frac{\Delta}{2}+V_a(r_a)+U_b\left(\left|\vec{R}-\tilde{\vec{r}}_a\right|\right)-E_{1b}\right)G_a\left(\tilde{\vec{r}}_a,\tilde{\vec{r}}_a';E_{1b}\right)=\delta\left(\tilde{\vec{r}}_a-\tilde{\vec{r}}_a'\right). \quad (28)$$

Потенціал $U_b(r_b)$ взаємодії електрона з полем іона $B^{(Z_b-1)+}$ має асимптотику: $U_b(r_b)\xrightarrow[r_b\to\infty]{}-(Z_b-1)/r_b$, а $V_a(r_a)$ у рамках моделі точкового диполя має вид:

$$V_a(r_a)=-Z_a/r_a-\vec{d}_2\tilde{\vec{r}}_a/r_a^3, \quad (29)$$

де $\vec{d}_2$ - дипольний момент молекулярного залишку $A_p^{Z_a+}$.

Розкладемо функцію Гріна $G_a\left(\tilde{\vec{r}}_a,\tilde{\vec{r}}_a';E_{1b}\right)$ за повною ортонормованою системою дипольно-сферичних функцій $\mathrm{Z}^{(2)}_{\tilde{\ell}\tilde{m}}\left(\tilde{\theta}_a,\tilde{\phi}_a\right)$:

$$G_a\left(\tilde{\vec{r}}_a,\tilde{\vec{r}}_a';E_{1b}\right)=-\frac{2}{r_a r_a'}\sum_{\tilde{\ell}=0}^{\infty}\sum_{\tilde{m}=-\tilde{\ell}}^{+\tilde{\ell}}\tilde{g}_{\tilde{\ell}\tilde{m}}(r_a,r_a';E_{1b})\mathrm{Z}^{(2)}_{\tilde{\ell}\tilde{m}}\left(\tilde{\theta}_a,\tilde{\phi}_a\right)\mathrm{Z}^{(2)*}_{\tilde{\ell}\tilde{m}}\left(\tilde{\theta}_a',\tilde{\phi}_a'\right). \quad (30)$$

Функції $\mathrm{Z}^{(2)}_{\tilde{\ell}\tilde{m}}\left(\tilde{\theta}_a,\tilde{\phi}_a\right)$ є розв'язками рівняння (8), у якому виконано заміни: $\vec{d}_1\to\vec{d}_2$ і $\eta_{Lm_{1a}}\to s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}\left(s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}+1\right)$.

Функція Гріна радіального руху $\tilde{g}_{\tilde{\ell}\tilde{m}}(r_a,r_a';E_{1b})$ в (30) задовольняє рівняння

$$\left\{\frac{d^2}{dr_a^2}+2\left(E_{1b}-U_b\left(\left|\vec{R}-\tilde{\vec{r}}_a\right|\right)+\frac{Z_a}{r_a}-\frac{s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}\left(s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}+1\right)}{2r_a^2}\right)\right\}\tilde{g}_{\tilde{\ell}\tilde{m}}(r_a,r_a';E_{1b})=\delta(r_a-r_a')$$

і може бути представлена у вигляді:

$$\tilde{g}_{\tilde{\ell}\tilde{m}}(r_a,r_a';E_{1b})=W_a^{-1}\tilde{f}_{1\tilde{\ell}\tilde{m}}(r_<)\tilde{f}_{2\tilde{\ell}\tilde{m}}(r_>), \quad (31)$$

$$r_<=\min(r_a,r_a'),\quad r_>=\max(r_a,r_a').$$

Тут $\tilde{f}_{i\tilde{\ell}\tilde{m}}(r)$ $(i=1,2)$ - лінійно незалежні розв'язки однорідного рівняння:

$$\frac{d^2\tilde{f}_{i\tilde{\ell}\tilde{m}}(r)}{dr^2}+2\left(E_{1b}-U_b\left(\left|\vec{R}-\tilde{\vec{r}}\right|\right)+\frac{Z_a}{r}-\frac{s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}\left(s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}+1\right)}{2r^2}\right)\tilde{f}_{i\tilde{\ell}\tilde{m}}(r)=0, \quad (32)$$

$$\tilde{f}_{1\tilde{\ell}\tilde{m}}(r)\underset{r\to\infty}{=}r^{-n_{1b}Z_a}e^{r/n_{1b}},\quad \tilde{f}_{2\tilde{\ell}\tilde{m}}(r)\underset{r\to\infty}{=}r^{n_{1b}Z_a}e^{-r/n_{1b}},\quad W_a=\tilde{f}_{1\tilde{\ell}\tilde{m}}\tilde{f}'_{2\tilde{\ell}\tilde{m}}-\tilde{f}_{2\tilde{\ell}\tilde{m}}\tilde{f}'_{1\tilde{\ell}\tilde{m}}=-2/n_{1b}. \quad (33)$$

Розкладаючи в (30) дипольно-сферичні функції $\mathrm{Z}^{(2)}_{\tilde{\ell}\tilde{m}}\left(\tilde{\theta}_a,\tilde{\phi}_a\right)$ за сферичними функціями $\mathrm{Y}^{\tilde{m}}_{\lambda(\mu)}\left(\tilde{\theta}_a,\tilde{\phi}_a\right)$ (див. (9)), перейшовши у $\mathrm{Y}^{\tilde{m}*}_{\mu}\left(\tilde{\theta}_a',\tilde{\phi}_a'\right)$ від координат $\{\tilde{x},\tilde{y},\tilde{z}\}$ до $\{x,y,z\}$:

$$\mathrm{Y}^{\tilde{m}*}_{\mu}\left(\tilde{\theta}_a',\tilde{\phi}_a'\right)=\sum_{s=-\mu}^{\mu}D^{\mu}_{s\tilde{m}}(0,\beta,0)\mathrm{Y}^{s*}_{\mu}(\theta_a',\phi_a'),$$

та використавши (31) і (33), одержимо:

$$G_a\left(\vec{\tilde{r}}_a,\vec{r}_a';E_{1b}\right)=\frac{n_{1b}}{r_a r_a'}\sum_{\tilde{\ell}=0}^{\infty}\sum_{\tilde{m}=-\tilde{\ell}}^{+\tilde{\ell}}\tilde{f}_{1\tilde{\ell}\tilde{m}}(r_<)\tilde{f}_{2\tilde{\ell}\tilde{m}}(r_>)\sum_{\lambda\geq|\tilde{m}|}\sum_{\mu\geq|\tilde{m}|}a_{\tilde{\ell}\lambda}^{\tilde{m}}(d_2)a_{\tilde{\ell}\mu}^{\tilde{m}}(d_2)\mathrm{Y}_{\lambda}^{\tilde{m}}\left(\tilde{\theta}_a,\tilde{\phi}_a\right)\sum_{s=-\mu}^{\mu}D_{s\tilde{m}}^{\mu}(0,\beta,0)\mathrm{Y}_{\mu}^{s*}\left(\theta_a',\phi_a'\right).(34)$$

Коефіцієнти $a_{\tilde{\ell}\lambda(\mu)}^{\tilde{m}}(d_2)$ задовольняють рекурентну систему (11), у якій зроблено заміни: $\vec{d}_1\to\vec{d}_2$ і $\eta_{Lm_{1a}}\to s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}\left(s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}+1\right)$.

Для визначення асимптотики $G_a\left(\vec{\tilde{r}}_a,\vec{r}_a';E_{1b}\right)$ за змінною $r_a'\sim R>>1$ застосуємо метод, описаний у попередньому розділі при побудові асимптотики $G_b\left(\vec{r}_b,\vec{r}_b';E_{1a}\right)$. Для $\tilde{f}_{2\tilde{\ell}\tilde{m}}(r_a')$ одержимо:

$$\tilde{f}_{2\tilde{\ell}\tilde{m}}(r_a')=\frac{1}{n_{1b}^{1/2}}\left(\frac{n_{1b}^2Z_a}{2e}\right)^{n_{1b}Z_a}\frac{1}{\left|\overline{p}(z_a')\right|^{1/2}}\exp\left(-\int_{z_{1a}'}^{z_a'}\left|\overline{p}(z)\right|dz\right)\exp\left(-\frac{\rho^2\overline{p}(z_a')}{2z_a'}\right),\qquad(35)$$

$$\overline{p}^2(z_a')=2\left(-\left|E_{1b}\right|+\frac{Z_a}{z_a'}+\frac{Z_b-1}{R-z_a'}\right),\qquad \overline{p}(z_{1a}')=0\,.$$

Використовуючи (35), асимптотику $\mathrm{Y}_{\mu}^{s*}\left(\theta_a',\phi_a'\right)$ при $\theta_a'\approx 0$, а також зв'язок сферичних функцій з приєднаними функціями Лежандра, одержимо остаточний вираз для асимптотики функції Гріна $G_a\left(\vec{\tilde{r}}_a,\vec{r}_a';E_{1b}\right)$ за змінною $r_a'\sim R>>1$ у моделі точкового диполя:

$$G_a\left(\vec{\tilde{r}}_a,\vec{r}_a';E_{1b}\right)\underset{1\approx r_a<<r_a'\sim R}{\approx}\frac{n_{1b}}{4\pi}\left(\frac{n_{1b}^2Z_a}{2e}\right)^{n_{1b}Z_a}\exp\left(-\int_{z_b'}^{z_{2b}}\left|p_b(z)\right|dz\right)\exp\left(-\frac{\rho^2\overline{p}(z_a')}{2z_a'}\right)\frac{1}{z_a z_a'}\times$$

$$\times\sum_{\tilde{\ell}=0}^{\infty}\sum_{\tilde{m}=-\tilde{\ell}}^{+\tilde{\ell}}\sum_{\lambda\geq|\tilde{m}|}\sum_{\mu\geq|\tilde{m}|}(-1)^{\lambda+|\tilde{m}|}a_{\tilde{\ell}\lambda}^{\tilde{m}}(d_2)a_{\tilde{\ell}\mu}^{\tilde{m}}(d_2)\left[\frac{(2\lambda+1)\left(\lambda-|\tilde{m}|\right)!}{\left(\lambda+|\tilde{m}|\right)!}\right]^{1/2}\times$$

$$\times\tilde{f}_{1\tilde{\ell}\tilde{m}}^{(0)}(r_a)P_{\lambda}^{|\tilde{m}|}\left(\tilde{\theta}_a\right)e^{i\tilde{m}\tilde{\phi}_a}\sum_{s=-\mu}^{\mu}D_{s\tilde{m}}^{\mu}(0,\beta,0)\frac{1}{2^{|s|}|s|!}\left[\frac{(2\mu+1)\left(\mu+|s|\right)!}{\left(\mu-|s|\right)!}\right]^{1/2}\left(\frac{\rho}{z_a'}\right)^{|s|}e^{-is\phi_a'}\,.\qquad(36)$$

Функції $\tilde{f}_{1\tilde{\ell}\tilde{m}}^{(0)}(r_a)$ задовольняють рівняння

$$\frac{d^2\tilde{f}_{1\tilde{\ell}\tilde{m}}^{(0)}(r)}{dr^2}+2\left(E_{1b}+\frac{Z_a}{r}-\frac{s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}\left(s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}+1\right)}{2r^2}\right)\tilde{f}_{1\tilde{\ell}\tilde{m}}^{(0)}(r)=0.(37)$$

Для обчислення інтеграла в (27), необхідна також асимптотика хвильової функції іона $B^{(Z_b-2)+}$ у міжцентровій області. Її одержимо, перейшовши у формулі (12) до границі об'єднаних атомів полярної молекули і виконавши заміни: $Z_a\to Z_b$, $n_{1a}\to n_{1b}$. Результат має вид:

$$\varphi_b\left(\vec{r}_b'\right)\underset{r_b\sim R/2}{\approx}\frac{(-1)^{\ell_{1b}}B_1}{2^{|m_{1b}|}\left|m_{1b}\right|!z_b'}\left(\frac{n_{1b}^2(Z_b-1)}{2e}\right)^{n_{1b}(Z_b-1)}\left[\frac{(2\ell_{1b}+1)\left(\ell_{1b}+|m_{1b}|\right)!}{2\left(\ell_{1b}-|m_{1b}|\right)!}\right]^{1/2}\times$$

$$\times\left(\frac{\rho}{z_b'}\right)^{|m_{1b}|}\frac{e^{im_{1b}\phi_b'}}{(2\pi)^{1/2}}\exp\left(-\int_{z_{1b}}^{z_b'}\left|p_b(z)\right|dz\right)\exp\left(-\frac{\rho^2p_b(z_b')}{2z_b'}\right),\qquad(38)$$

$$p_b^2(z_b')=2\left(-\left|E_{1b}\right|+\frac{Z_a}{R-z_b'}+\frac{Z_b-1}{z_b'}\right),\quad p_b(z_{1b})=p_b(z_{2b})=0\,.$$

де z_b' - проекція вектора $\vec{r}_b'$ на вісь $\vec{R}$.

Використовуючи (36) і (38) та обчислюючи інтеграл (27), знайдемо асимптотику хвильової функції $\varphi_{ba}\left(\tilde{\vec{r}}_{2a}\right)$ іона $B^{(Z_b-2)+}$ у околі молекулярного іона $A_p^{Z_a+}$:

$$\varphi_{ba}\left(\tilde{\vec{r}}_{2a}\right)\underset{r_{2a}\approx 1}{\approx} D_b(R)\sum_{\tilde{\ell}=0}^{\infty}\sum_{\tilde{m}=-\tilde{\ell}}^{+\tilde{\ell}}\sum_{\lambda\geq|\tilde{m}|}\sum_{\mu\geq|\tilde{m}|}(-1)^{\lambda+|\tilde{m}|}a_{\tilde{\ell}\lambda}^{\tilde{m}}(d_2)a_{\tilde{\ell}\mu}^{\tilde{m}}(d_2)D_{m_{1b}\tilde{m}}^{\mu}(0;\beta;0)\times$$
$$\times\left[\frac{(2\mu+1)(\mu+|m_{1b}|)!}{(\mu-|m_{1b}|)!}\right]^{1/2}\left[\frac{(2\lambda+1)(\lambda-|\tilde{m}|)!}{(\lambda+|\tilde{m}|)!}\right]^{1/2}\frac{\tilde{f}_{1\tilde{\ell}\tilde{m}}^{(0)}(r_{2a})}{r_{2a}}P_{\lambda}^{|\tilde{m}|}\left(\tilde{\theta}_{2a}\right)e^{i\tilde{m}\tilde{\phi}_{2a}}, \quad (39)$$

$$D_b(R)=\frac{(-1)^{\ell_{1b}}B_1}{2\pi^{1/2}|m_{1b}|!}\left(\frac{n_{1b}}{2}\right)^{|m_{1b}|+1}\left(\frac{n_{1b}^2}{2e}\right)^{n_{1b}(Z_a+Z_b-1)}Z_a^{n_{1b}Z_a}(Z_b-1)^{n_{1b}(Z_b-1)}\left[\frac{(2\ell_{1b}+1)(\ell_{1b}+|m_{1b}|)!}{(\ell_{1b}-|m_{1b}|)!}\right]^{1/2}\frac{\exp(-\mathrm{I}_b(R))}{R^{|m_{1b}|+1}}, \quad (40)$$

$$\mathrm{I}_b(R)=\int_{z_{1b}}^{z_{2b}}|p_b(z)|dz=\frac{1}{n_{1b}\left[(R-z_{1b})z_{2b}\right]^{1/2}}\left\{\left[-R^2+(z_{1b}+z_{2b})R-z_{1b}z_{2b}\right]K(k_b)+\right.$$
$$\left.+(R-z_{1b})z_{2b}E(k_b)+\left[R^2-(z_{1b}+2z_{2b})R+z_{1b}z_{2b}+z_{2b}^2\right]\Pi(\nu_b,k_b)\right\}, \quad (41)$$

$$\nu_b=(z_{2b}-z_{1b})/(R-z_{1b}),\quad k_b=(\nu_b R/z_{2b})^{1/2}.$$

3. Обмінний матричний елемент для прямого двоелектронного захоплення

Для обчислення H_{ab} в (4) необхідно визначити функції $f_{1\ell'}^{(0)}(r_{1b})$ та $\tilde{f}_{1\tilde{\ell}\tilde{m}}^{(0)}(r_{2a})$, що є розв'язками відповідно рівнянь (20) та (37). У якості потенціалу $V_b(r_b)$ візьмемо модельний потенціал виду:

$$V_b(r_b)=-Z_b/r_b+C/r_b^2. \quad (42)$$

Функції $f_{1\ell'}^{(0)}(r_{1b})$ виражаються у цьому випадку через функції Уіттекера [5]:

$$f_{1\ell'}^{(0)}(r_{1b})=\left(\frac{2}{n_{1a}}\right)^{n_{1a}Z_b}\frac{\Gamma(1+s_{\ell'}-n_{1a}Z_b)}{\Gamma(2s_{\ell'}+2)}\mathrm{M}_{n_{1a}Z_b;s_{\ell'}+1/2}\left(\frac{2r_{1b}}{n_{1a}}\right),\quad s_{\ell'}=\sqrt{(\ell'+1/2)^2+2C}-1/2. \quad (43)$$

Нормована хвильова функція $\tilde{\varphi}_b^{(0)}$ для модельного потенціалу (42) має вид [5]:

$$\tilde{\varphi}_b^{(0)}(\vec{r}_{1b})=B_2 r_{1b}^{s_{\ell_{2b}}}e^{-r_{1b}/n_{2b}}\mathrm{Y}_{\ell_{2b}}^{m_{2b}}(\theta_{1b},\phi_{1b}), \quad (44)$$

$$B_2=(2/n_{2b})^{s_{\ell_{2b}}+3/2}\Gamma^{-1/2}\left(2s_{\ell_{2b}}+3\right).$$

Запишемо також розв'язок рівняння (37):

$$\tilde{f}_{1\tilde{\ell}\tilde{m}}^{(0)}(r_{2a})=\left(\frac{2}{n_{1b}}\right)^{n_{1b}Z_a}\frac{\Gamma(1+s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}-n_{1b}Z_a)}{\Gamma(2s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}+2)}\mathrm{M}_{n_{1b}Z_a;s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}+1/2}\left(\frac{2r_{2a}}{n_{1b}}\right), \quad (45)$$

та хвильову функцію $\tilde{\varphi}_a^{(0)}$ [3]:

$$\tilde{\varphi}_a^{(0)}\left(\tilde{\vec{r}}_{2a}\right)=A_2 r_{2a}^{n_{2a}Z_a-1}e^{-r_{2a}/n_{2a}}\sum_{n\geq|m_{2a}|}b_{L'n}^{m_{2a}}(d_2)Y_n^{m_{2a}}\left(\tilde{\theta}_{2a},\tilde{\phi}_{2a}\right),\quad A_2=\frac{1}{2Z_a^{1/2}\Gamma^{1/2}(2n_{2a}Z_a)}\left(\frac{2}{n_{2b}}\right)^{n_{2a}Z_a+1}. \quad (46)$$

Представивши потенціал міжелектронної взаємодії r_{12}^{-1} в (4) в дипольному наближенні:

$$\frac{1}{r_{12}} = -\frac{8\pi}{3R^3}\sum_{q=-1}^{+1}\sum_{j=-1}^{+1}\frac{r_{2a}\Upsilon_1^j\left(\tilde{\theta}_{2a},\tilde{\phi}_{2a}\right)D_{qj}^1(0,\beta,0)r_{1b}\Upsilon_1^{-q}\left(\theta_{1b},\phi_{1b}\right)}{(1+q)!(1-q)!},$$

одержимо наступний вираз для H_{ab}:

$$H_{ab} = \frac{8\pi(-1)^{S+1}}{3R^3}\sum_{m_{1b},m_{2b}} C_{\ell_{1b}m_{1b},\ell_{2b}m_{2b}}^{L_bM_{L_b}}\sum_{q=-1}^{+1}\sum_{j=-1}^{+1}\frac{D_{qj}^1(0,\beta,0)}{(1+q)!(1-q)!}H_{1b}H_{2a}, \quad (47)$$

$$H_{1b} = \int \varphi_{ab}(\vec{r}_{1b})\tilde{\varphi}_b^{(0)*}(\vec{r}_{1b})r_{1b}\Upsilon_1^{-q}(\theta_{1b},\phi_{1b})d\vec{r}_{1b}, \quad (48)$$

$$H_{2a} = \int \varphi_{ba}^*\left(\tilde{\vec{r}}_{2a}\right)\tilde{\varphi}_a^{(0)}\left(\tilde{\vec{r}}_{2a}\right)r_{2a}Y_1^j\left(\tilde{\theta}_{2a},\tilde{\phi}_{2a}\right)d\tilde{\vec{r}}_{2a}. \quad (49)$$

Обчисливши інтеграл (48) з одержаними виразами для хвильових функцій (24), (43) та (44), знайдемо H_{1b}:

$$H_{1b} = 3^{1/2}B_2D_a(R)(2\ell_{2b}+1)^{1/2}\sum_{\ell\geq|m_{1a}|}a_{L\ell}^{m_{1a}}(d_1)\sum_{k=-\ell}^{+\ell}\frac{1}{|k|!}(n_{1a}/2)^{|k|+1/2}\left[\frac{(2\ell+1)(\ell+|k|)!}{(\ell-|k|)!}\right]^{1/2}\times$$

$$\times D_{km_{1a}}^{\ell}(0;\beta;0)\sum_{\ell'\geq|k|}(-1)^{-\ell'}(2\ell'+1)\left[\frac{(\ell'+|k|)!}{(\ell'-|k|)!}\right]^{1/2}\begin{pmatrix}\ell' & \ell_{2b} & 1\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\ell' & \ell_{2b} & 1\\ k & m_{2b} & -q\end{pmatrix}R^{-|k|-1}J_b(n_{2b},s_{\ell'}), \quad (50)$$

$$J_b(n_{2b},s_{\ell'}) = \left(\frac{2}{n_{1a}}\right)^{n_{1a}Z_b+s_{\ell'}+1}\frac{\Gamma(1+s_{\ell'}-n_{1a}Z_b)\Gamma\left(s_{\ell_{2b}}+s_{\ell'}+4\right)}{\Gamma(2s_{\ell'}+2)}\left(\frac{n_{1a}n_{2b}}{n_{1a}+n_{2b}}\right)^{s_{\ell_{2b}}+s_{\ell'}+4}\times$$

$$\times{}_2F_1\left(-n_{1a}Z_b+s_{\ell'}+1, s_{\ell_{2b}}+s_{\ell'}+4; 2s_{\ell'}+2; \frac{2n_{2b}}{n_{1a}+n_{2b}}\right), \quad (51)$$

де ${}_2F_1(...)$ – гіпергеометрична функція, а $(:::)$ - 3j – символи Віґнера. Аналогічно обчислюється інтеграл (49) з функціями (39), (45) та (46). Результат має вид:

$$H_{2a} = 3^{1/2}A_2D_b(R)\sum_{\tilde{\ell}=0}^{\infty}\sum_{\tilde{m}=-\tilde{\ell}}^{+\tilde{\ell}}\sum_{\lambda\geq|\tilde{m}|}\sum_{\mu\geq|\tilde{m}|}a_{\tilde{\ell}\lambda}^{\tilde{m}}(d_2)a_{\tilde{\ell}\mu}^{\tilde{m}}(d_2)\left[\frac{(2\mu+1)(\mu+|m_{1b}|)!}{(\mu-|m_{1b}|)!}\right]^{1/2}\times$$

$$\times D_{m_{1b}\tilde{m}}^{\mu}(0;\beta;0)\sum_{n\geq|m_{2a}|}b_{L'n}^{m_{2a}}(d_2)(2n+1)^{1/2}(2\lambda+1)^{1/2}\begin{pmatrix}\lambda & n & 1\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\lambda & n & 1\\ \tilde{m} & m_{2a} & j\end{pmatrix}J_a\left(n_{2a},s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}\right), \quad (52)$$

$$J_a\left(n_{2a},s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}\right) = \left(\frac{2}{n_{1b}}\right)^{n_{1b}Z_a+s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}+1}\frac{\Gamma\left(1+s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}-n_{1b}Z_a\right)\Gamma\left(n_{2a}Z_a+s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}+3\right)}{\Gamma\left(2s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}+2\right)}\left(\frac{n_{2a}n_{1b}}{n_{2a}+n_{1b}}\right)^{n_{2a}Z_a+s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}+3}\times$$

$$\times{}_2F_1\left(-n_{1b}Z_a+s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}+1, n_{2a}Z_a+s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}+3; 2s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}+2; \frac{2n_{2a}}{n_{2a}+n_{1b}}\right). \quad (53)$$

Висновки

У даній роботі одержано аналітичне представлення у термінах повних еліптичних інтегралів для головного члена розкладу експоненціально малої двоелектронної обмінної взаємодії полярної молекули з іоном у квазікласичному варіанті асимптотичної теорії. Одержані

результати дозволяють проводити систематичні розрахунки перерізів непружних двоелектронних процесів з перерозподілом частинок при повільних іон-молекулярних зіткненнях.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Otranto S., Olson R.E. Charge exchange and X-ray emission cross sections for multiply charged ions colliding with H_2O // Phys. Rev. A. - 2008. - Vol.77. - 022709.
2. Kharchenko V. *et al*. Charge Abundances of the solar wind ions inferred from cometary X-ray spectra // Astrophys. J. Lett. - 2003. - Vol. 585. - P. L73-L75.
3. Khoma M.V. *et al.* A simple theoretical approach of charge transfer processes in collisions of atomic ions with polar targets // Chem. Phys. - 2008. - Vol.352. - P. 142-146.
4. Карбованець О.М. *et al.* Метод поверхневих інтегралів в теорії обмінної взаємодії полярної молекули з багатозарядним іоном // ЖФД. - 2010. – Т.14. – № 4. – 4301 (11 с.).
5. Chibisov M.I., Janev R.K. Asymptotic exchange interactions in ion-atom systems // Physics Peports. – 1988. – Vol.166. – №1. – P. 1-87.
6. Карбованець О.М., Карбованець М.І. Двоелектронна обмінна взаємодія полярних молекул з іонами // Наук. вісник. Ужг. ун-ту. Серія Фізика. – 2010. – № 28. – С. 107-116.

Стаття надійшла до редакції 29.08.2013

O.M. Karbovanets, M.I. Karbovanets, V.Yu. Lazur, M.V. Khoma
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

TWO-ELECTRON EXCHANGE IN SLOW COLLISIONS OF IONS AND POLAR MOLECULES

The closed analytic expression for matrix element of exchange interaction responsible for direct two-electron capture in slow collision of ions with polar molecules has been obtained in the framework of asymptotic theory.

Keywords: polar molecules, slow collisions, two-electron exchange interaction, asymptotic theory.

А.М. Карбованец, М.И. Карбованец, В.Ю. Лазур, М.В. Хома
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

ДВУХЭЛЕКТРОННЫЙ ОБМЕН ПРИ МЕДЛЕННЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ ИОНОВ С ПОЛЯРНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

В рамках асимптотической теории получено аналитическое представление для матричного элемента двухэлектронного обменного взаимодействия, ответственного за процесс прямого двухэлектронного захвата при медленных столкновениях ионов с полярными молекулами.

Ключевые слова: полярные молекулы, медленные столкновения, двухэлектронное обменное взаимодействие, асимптотическая теория.

УДК 539.1.08, 539.198

В.І. Келемен, М.М. Довганич, Є.Ю. Ремета
Інститут електронної фізики НАН України, 88017, Ужгород, вул. Університетська, 21
e-mail: remetov@inbox.ru

СПІНОВА ОБМІННА АСИМЕТРІЯ В ПРУЖНОМУ РОЗСІЮВАННІ ЕЛЕКТРОНА НА АТОМІ ЄВРОПІЮ

В рамках метода дійсного релятивістського оптичного потенціалу та в спін-поляризованому наближенні досліджено пружне розсіювання електрона на атомі європію. Розраховані кутові залежності спінової обмінної асиметрії $A(E,\theta)$. Показано, що для енергій *d*- та *f*-резонансів форми асиметрія може досягнути великих (до 100 %) значень. В околах критичних мінімумів функція асиметрії також досягає відносно великих значень та має різку поведінку типу мінімум-максимум.

Ключові слова: релятивістський оптичний потенціал, пружне розсіювання, спінова обмінна асиметрія, резонанс форми, критичний мінімум.

Вступ

Атом європію відноситься до лантаноідів – елементів періодичної Таблиці з електронними конфігураціями $[Xe]4f^n 6s^2$ (n=3–7 і 9–14) та має конфігурацію $[Xe]\ 4f^7 6s^2$ з напівзаповненою субвалентною $4f$ підоболонкою. Для різноманітних досліджень розсіювання поляризованих електронів на поляризованій мішені цей атом є єдиним зручним елементом з такою напівзаповненою підоболонкою. Тому є певний інтерес до вказаного теоретичного вивчення особливостей потенціального розсіювання електрона на атомі Eu.

Відмітимо, що в роботі [1] було виміряно, у відносних одиницях, енергетичну залежність диференціального перерізу (ДП) пружного розсіювання на кут 90° в інтервалі енергій зіткнень 1–10 eV. В роботі [2] напіврелятивістське локальне наближення методу комплексного оптичного потенціалу (ОП) було використано для розрахунку перерізів розсіювання та параметрів спінової поляризації (функції *S*, *U*, *T*) для енергій налітаючих електронів 2–500 eV. Нещодавно у [3, 4] були представлені результати розрахунків ДП пружного розсіювання електронів на деяких атомах лантаноідів, в тому числі і на атомі Eu, при малих (до 1 eV) енергіях. Однак зауважимо, що для обчислень там було використано потенціал розсіювання типу Томаса-Фермі, який хоча і має правильну асимптотику, але містить два довільні параметри.

У роботах [5-7] нами було розглянуто пружне розсіювання електронів на атомах з напівзаповненою підоболонкою в спін-поляризованому наближенні з врахуванням спін-орбітальної взаємодії. Наприклад, в [5] було використано локальне спінове наближення комплексного ОП для обчислення спінової обмінної асиметрії $A(E,\theta)$ та ДП пружного e-Eu розсіювання при 10 eV. Оптичні потенціали взаємодії були представлені в спін-поляризованому наближенні – з врахуванням залежності від спіна не тільки обмінних, але і кореляційно-поляризаційних потенціалів. При цьому обмінна взаємодія налітаючого електрона з фіксованим напрямком спіна із спін-поляризованим атомом відбувається з електронами відповідної спінової підоболонки. У повідомленні [7] було представлено кутову залежність функції $A(E,\theta)$ при деяких енергіях налітаючого електрона процесу e-Eu розсіювання.

У даній статті пружне e-Eu розсіювання досліджено з більш повним врахуванням релятивістських ефектів у розсіюванні, ніж це було зроблено у [5-7]. Спін-поляризоване наближення тут застосовано для дослідження кутової залежності параметра спінової обмінної асиметрії у пружному розсіюванні електронів атомами європію в широкій області енергій взаємодії 0-500 еВ.

Теоретичний метод

Атом європію в основному стані має напівзаповнену $4f^7$-підоболонку. Відповідно до правила Хунда така система має максимальний спін 7/2. В наближенні локальної спінової густини (ЛСГ) теорії функціоналу густини (ТФГ) всю електронну оболонку атома Eu (Z=63) розбивають на дві заповнені спінові підоболонки: 35 електронів спіна вверх (sp=↑) та 28 електронів спіна вниз (sp=↓). В результаті атомного розрахунку для цих підоболонок маємо дві електронні спінові густини $\rho_{\uparrow}(r)$ та $\rho_{\downarrow}(r)$. Повна електронна густина дорівнює $\rho(r) = \rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r)$.

Обмінна взаємодія налітаючого електрона з фіксованим напрямком спіна із спін-поляризованим атомом можлива лише з електронами відповідної підоболонки. Таким чином, процес розсіювання може бути розглянуто для двох випадків, коли орієнтація спінів налітаючого електрона та атома співпадають – розсіювання з паралельними (λ=↑↑) спінами, і коли ці спіни мають протилежну орієнтацію – розсіювання із антипаралельними (λ=↓↑) спінами. Характеристики розсіювання для цих випадків розраховані з використанням дійсного релятивістського оптичного безпараметричного потенціалу

$$V_{\lambda}^{\pm}(r,E) = V_{st}(r) + V_{ex}^{\lambda}(r,E) + V_{pol}^{\lambda}(r) + V_{so}^{\pm}(r,E) + VRS(r,E) \qquad (1)$$

Ми використовуємо атомну систему одиниць (а.о.): $\hbar = e = m_e = 1$, $E = k^2/2$, де E – енергія та k – імпульс налітаючого електрона. Позначення '±' відповідає величині повного кутового моменту електрона $j = \ell \pm 1/2$, де ℓ – орбітальний момент електрона.

У виразі (1) $V_{st}(r)$ – статичний, $V_{ex}^{\lambda}(r,E)$ – обмінний та $V_{pol}^{\lambda}(r)$ – поляризаційний потенціали. Релятивістські ефекти в розсіюванні враховані шляхом використання потенціалу спін-орбітальної взаємодії $V_{so}^{\pm}(r,E)$ та скалярної частини $VRS(r,E)$ релятивістського Діраківського потенціалу.

Статичний потенціал $V_{st}(r)$, спінові електронні густини $\rho_{sp}(r)$ та повна густина $\rho(r)$ знайдено чисельно у самоузгодженому атомному розрахунку у межах скалярно-релятивістського та ЛСГ наближень ТФГ з виключенням енергії самодії електронів. Ці величини апроксимовані аналітичними виразами, подібними до виразів в [8]

$$V_{st}(r) = -\frac{Z}{r}\left[\sum_{i=1}^{n} A_i \exp(-B_i r) + r\sum_{j=1}^{m} C_j \exp(-D_j r)\right], \qquad (2)$$

$$\rho_{sp}(r) = \frac{N_{sp}}{4\pi r}\left[\sum_{i=1}^{n} A_i B_i^2 \exp(-B_i r) + \sum_{j=1}^{m} C_j D_j (D_j r - 2)\exp(-D_j r)\right]. \qquad (3)$$

Тут величини n, m та параметри A, B, C, D знайдені із найкращого наближення до розрахованих значень вихідних таблиць. Так, в (2) сума береться до n=6 та m=6. Для обчислення $\rho_{\uparrow}(r)$ та $\rho_{\downarrow}(r)$ в рівнянні (3) $N_{\uparrow} = 35$ та $N_{\downarrow} = 28$, відповідно, а значення n=6 та m=6 однакові в обох випадках. Для обчислення повної густини $\rho(r)$ також використано вираз (3), але із заміною $N_{sp} \to N_{\uparrow} + N_{\downarrow} = Z$, суми обчислюються до n=6 та m=6, а параметри A, B, C і D мають ті ж значення, що і для розрахунку $V_{st}(r)$ в (2).

Потенціал спін-орбітальної взаємодії $V_{so}^{\pm}(r,E)$ пропорційний похідній dV_{st}/dr та має вигляд [9]

$$V_{so}^{\pm}(r,E)=\zeta^{\pm}(j,\ell)\frac{\chi}{r}\frac{dV_{st}}{dr}\ , \qquad \chi=\alpha^2/[2+\alpha^2(E-V_{st})]\ , \tag{4}$$

де $\zeta^{+}(j,\ell)=\ell/2$ для $j=\ell+1/2$ і $\zeta^{-}(j,\ell)=-(\ell+1)/2$ для $j=\ell-1/2$ та α – постійна тонкої структури. Для врахування скалярних релятивістських поправок використовується Діраківський потенціал [10]

$$VRS\,(r,E)=-\frac{\alpha^2}{2}V_{st}^2+\frac{\chi}{4}\frac{d^2V_{st}}{dr^2}+\frac{3\chi^2}{8}\left(\frac{dV_{st}}{dr}\right)^2\ . \tag{5}$$

Спіновий потенціал обмінної взаємодії $V_{ex}^{\lambda}(r,E)$ у наближенні вільного поляризованого електронного газу (див., наприклад, [5, 11] і посилання там) має вигляд

$$V_{ex}^{\lambda}(r,E)=-\frac{k_F^{sp}(r)}{\pi}\left(1+\frac{1-\eta_{sp}^2}{2\eta_{sp}}\ln\left|\frac{1+\eta_{sp}}{1-\eta_{sp}}\right|\right). \tag{6}$$

Для випадку, коли λ=↑↑ імпульс Фермі $k_F^{sp}(r)=k_F^{\uparrow}(r)=[6\pi^2\rho_{\uparrow}(r)]^{1/3}$, і для випадку λ=↓↑– $k_F^{sp}(r)=k_F^{\downarrow}(r)=[6\pi^2\rho_{\downarrow}(r)]^{1/3}$. У виразі (6) величина $\eta_{sp}(r,E)=k_s^{sp}(r,E)/k_F^{sp}(r)$, а імпульс розсіяного електрона $k_s^{sp}(r,E)$ має вигляд (див., також, вираз (5) в [11])

$$\left[k_s^{sp}(r,E)\right]^2=k^2+\left[k_F^{sp}(r)\right]^2+2I/\left[1+\tfrac{1}{2}(kr)^2\right].$$

Для розрахунку $k_s^{sp}(r,E)$ використовується потенціал іонізації атома європію $I=5.67045\,eV$ [12].

Безпараметричний спіновий кореляційно-поляризаційний потенціал складається із двох частин на малих (SR) та великих (LR) відстанях:

$$V_{pol}^{\lambda}(r)=\begin{cases}Vp_{SR}^{\lambda}(r), & r\le r_c^{\lambda}\\ Vp_{LR}(r), & r>r_c^{\lambda}\end{cases}. \tag{7}$$

У внутрішній області атома спіновий потенціал $V_{pol}^{\lambda}(r)$ визначається кореляційною взаємодією налітаючого електрона з *N*-електронами мішені (див., наприклад, [5] та посилання там). На цих малих відстанях, $r\le r_c^{\lambda}$, кореляційна частина $Vp_{SR}^{\lambda}(r)$ поляризаційного потенціалу (7) має вигляд

$$Vp_{SR}^{\lambda}(r)=\varepsilon_c(r_s,\zeta)-\frac{r_s}{3}\frac{\partial\varepsilon_c}{\partial r_s}\pm(1\mp\zeta)\frac{\partial\varepsilon_c}{\partial\zeta}\ , \tag{8}$$

де верхній та нижній знаки відповідають випадкам λ=↑↑ та λ=↓↑. Густина кореляційної енергії $\varepsilon_c[r_s(r),\zeta(r)]$ визначається радіусом Вігнера $r_s(r)=\{3/[4\pi\rho(r)]\}^{1/3}$ та функцією спінової поляризації $\zeta(r)=[\rho_{\uparrow}(r)-\rho_{\downarrow}(r)]/\rho(r)$. На великих відстанях, $r>r_c^{\lambda}$, потенціал має добре відомий асимптотичний вигляд $Vp_{LR}(r)=-\alpha_d(0)/2r^4$. Величина статичної дипольної поляризації атома європію $\alpha_d(0)=204.4\,a_0^3$ одержана в [5] у локальному наближенні часозалежної ТФГ з релятивістським ефективним локальним потенціалом.

У випадку розсіювання з паралельними спінами (λ=↑↑) дві частини поляризаційного потенціалу (7), а саме, $Vp_{SR}^{\uparrow\uparrow}(r)$ та $Vp_{LR}(r)$, перетинаються вперше в точці $r_c^{\uparrow\uparrow}=9.544\,a_0$. У іншому випадку (λ=↓↑), дві частини поляризаційного потенціалу, $Vp_{SR}^{\downarrow\uparrow}(r)$ та $Vp_{LR}(r)$, перетинаються вперше в точці $r_c^{\downarrow\uparrow}=11.6\,a_0$.

У спін-поляризованому наближенні з використанням потенціалу $V_{\lambda}^{\pm}(r,E)$ (1) в результаті розрахунків маємо чотири набори дійсних парціальних фаз розсіювання $\delta_{\ell}^{\lambda,\pm}(E)$. Так, як і в попередніх роботах [5, 6, 11], для розрахунку фазових зсувів використаний метод фазових функцій [13, 14].

Маючи фази $\delta_{\ell}^{\lambda,\pm}(E)$, можна розрахувати "пряму" амплітуду розсіювання:

$$f^{\lambda}(E,\theta)=\frac{1}{2ik}\sum_{\ell=0}^{\infty}\left\{(\ell+1)\left[\exp(2i\delta_{\ell}^{\lambda,+})-1\right]+\ell\left[\exp(2i\delta_{\ell}^{\lambda,-})-1\right]\right\}P_{\ell}(\cos\theta) \tag{9}$$

та амплітуду розсіювання "з переворотом спіну":

$$g^{\lambda}(E,\theta)=\frac{1}{2ik}\sum_{\ell=1}^{\infty}\left[\exp(2i\delta_{\ell}^{\lambda,-})-\exp(2i\delta_{\ell}^{\lambda,+})\right]P_{\ell}^{1}(\cos\theta) \quad . \qquad (10)$$

Тут θ – кут розсіювання, $P_{\ell}(\cos\theta)$ – многочлен Лежандра, $P_{\ell}^{1}(\cos\theta)$ – приєднана функція Лежандра першого роду. Спінові диференціальні перерізи паралельного $d\sigma^{\uparrow\uparrow}/d\Omega$ та антипаралельного $d\sigma^{\downarrow\uparrow}/d\Omega$ пружного розсіювання визначаються цими амплітудами

$$\frac{d\sigma^{\lambda}}{d\Omega}(E,\theta)=\left|f^{\lambda}(E,\theta)\right|^{2}+\left|g^{\lambda}(E,\theta)\right|^{2}. \qquad (11)$$

Параметр спінової обмінної асиметрії $A(E,\theta)$ при розсіюванні повністю поляризованого пучка електронів на поляризованому атомі знаходимо як [5, 6]

$$A(E,\theta)=\frac{d\sigma^{\downarrow\uparrow}/d\Omega-d\sigma^{\uparrow\uparrow}/d\Omega}{d\sigma^{\downarrow\uparrow}/d\Omega+d\sigma^{\uparrow\uparrow}/d\Omega} \quad . \qquad (12)$$

Обговорення результатів

На рис. 1 і 2 наведені кутові залежності параметра спінової обмінної асиметрії $A(E,\theta)$ при енергіях налітаючого електрона 0.9, 1.2, 4 та 4.8 еВ. Ці значення енергії E відносяться до енергетичних околів ряду резонансів форми. А саме, як бачимо у таблиці 1, мова йде про *d*- та *f*- резонанси форми.

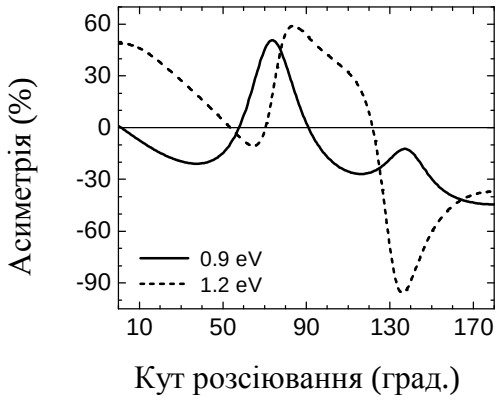


Рис. 1. Кутова залежність функції спінової обмінної асиметрії $A(E,\theta)$ (в %) пружного розсіювання електрона на атомі Eu. Енергії налітаючого електрона 0.9 та 1.2 еВ з енергетичного околу *d*-резонансів форми (j=5/2) для паралельного і антипаралельного випадків, відповідно.

Кутова залежність $A(E,\theta)$ при 0.4 еВ, енергія *f*-резонанса форми для *j*=7.2 та λ=↑↑, не наведена на рис. 1, оскільки величина асиметрії при цій енергії відносно мала – не перевищує 6.5%. Навпаки, для енергетичного околу інших резонансів форми характерні великі значення асиметрії, аж до –96% (для 1.2 еВ при 136°) та +93% (для 4.8 еВ при 126.5°).

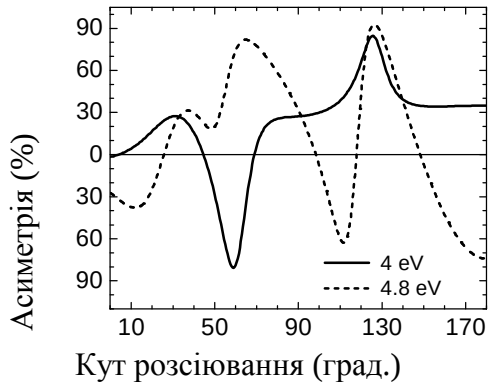


Рис. 2. Кутова залежність функції спінової обмінної асиметрії $A(E,\theta)$ (в %) пружного розсіювання електрона на атомі Eu. Енергії налітаючого електрона 4 та 4.8 еВ з енергетичного околу *f*-резонансів форми у антипаралельному випадку для *j*=5/2 та *j*=7/2, відповідно.

Відносно околу низькоенергетичного *p*-резонанса форми (див. табл. 1) відмітимо, що асиметрія для 0.077 еВ при 87° досягає також великих значень ~65%.

Таблиця 1

Енергетичні положення E_r^{λ} (eV) парціально-хвильових *d*- та *f*-резонансів форми

ℓ	j	$E_r^{\uparrow\uparrow}$ (eV)	$E_r^{\downarrow\uparrow}$ (eV)
1	1/2	0.077	0.078
	3/2	0.072	0.077
2	3/2	0.80	1.17
	5/2	0.91	1.24
3	5/2	0.351	4.04
	7/2	0.403	4.75

Із збільшенням енергії E величина асиметрії зменшується і досягає декількох десятків процентів тільки в околах критичних мінімумів ДП.

Нагадаємо, що критичними мінімумами ДП називають такі мінімуми, де досягаються найменші величини перерізів та спінова поляризація може бути повною (100%) [6]. Енергетичні та кутові положення цих мінімумів визначаються співвідношенням між комплексними амплітудами $f^{\lambda}(E,\theta)$ (9) та $g^{\lambda}(E,\theta)$ (10).

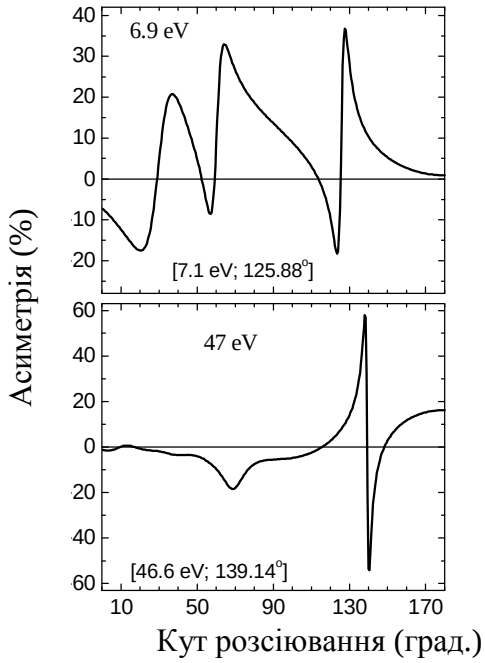


Рис. 3. Кутова залежність функції спінової обмінної асиметрії $A(E,\theta)$ (в %) пружного розсіювання електрона на атомі Eu. Енергії налітаючого електрона 6.9 та 47 еВ з околів критичних мінімумів [7.1 еВ; 125.88°] та [46.6 еВ; 139.14°], відповідно.

На рис. 3 бачимо відносно великі значення асиметрії для енергій 6.9 еВ при куті 128° (до 40%) та для 47 еВ при кутах 138° і 140° (до 60%). Ці значення енергій та кутів відносяться до околів критичних мінімумів: [7.1 еВ; 125.88°] та [46.6 еВ; 139.14°]. Як видно на рис. 4, для енергій більших ніж 100 еВ асиметрія досягає менших значень, не більше за 30% при 145° для 149 еВ та –9% при 58° для 346 еВ. Останній мінімум функції $A(E,\theta)$ можна віднести до широкого околу критичного мінімуму при [290.6 еВ; 62.46°], в якому значення асиметрії не перевищує 25%. Різку зміну в поведінці параметра $A(E,\theta)$ типу мінімум-максимум при 145° та 152° маємо для околів критичних мінімумів [148.6 еВ; 144.65°] та [345.7 еВ; 151.31°], відповідно.

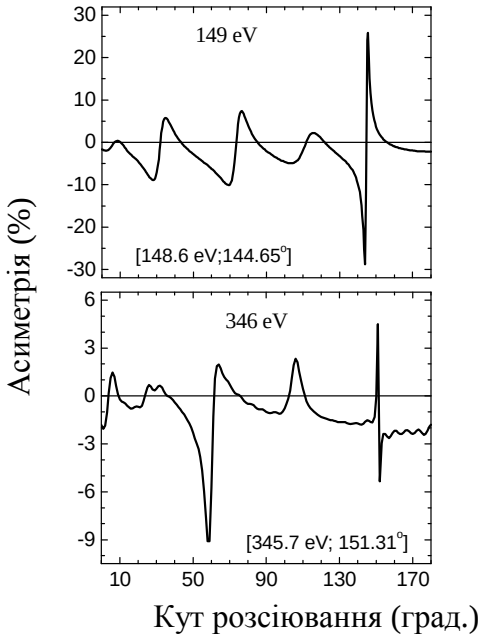


Рис. 4. Кутова залежність функції спінової обмінної асиметрії $A(E,\theta)$ (в %) пружного розсіювання електрона на атомі Eu. Енергії налітаючого електрона 149 та 346 еВ з околів критичних мінімумів [148.6 еВ; 144.65°] та [345.7 еВ; 151.31°], відповідно.

Висновки

У методі релятивістського дійсного оптичного потенціалу, з врахуванням спін-орбітальних та скалярних релятивістських ефектів, теоретично вивчено поведінку функції спінової обмінної асиметрії процесу пружного розсіювання електрона на атомі європію. Оптичні потенціали розглянуто у спін-поляризованому підході, що базується на локальному спіновому наближенні теорії функціонала густини.

Показано, що потенціальне розсіювання електрона на атомі європію характеризується резонансами форми у парціальних p-, d-, f-хвилях. Розраховано енергії цих резонансів. Показано, що великі значення функція спінової асиметрії досягає як в околах d- та f-резонансів, так і в енергетичних та кутових околах критичних мінімумів диференціальних перерізів. Кутова поведінка функції асиметрії в цьому випадку має різку форму – типу мінімум-максимум.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Казаков С.М., Христофоров О.В. Электронный спектр паров европия // ЖЭТФ. – 1984. – Т.86. – С. 835-846.
2. Neerja, Tripathi A.N. Spin polarization of electrons elastically scattered from europium and bismuth atoms // Eur. Phys. J. D. – 2001. – Vol.13. – P. 5-10.
3. Felfli Z., Msezane A.Z., Sokolovski D. Resonances in low-energy electron elastic cross sections for lanthanide atoms // Phys. Rev. A. – 2009. – Vol. 79. – P.012714 (19pp).
4. Felfli Z., Msezane A.Z., Sokolovski D. Differential cross sections for low-energy electron elastic scattering by lanthanide atoms: La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, and Tm // Phys. Rev. A. – 2009. – Vol. 79. – P. 062709, 10 pp.
5. Remeta E.Yu., Kelemen V.I. Potential elastic electron scattering by atoms in the spin-polarized approach // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 2010. – Vol. 43. – P.045202 (10pp).
6. Kelemen V.I., Remeta E.Yu. Elastic electron scattering from the antimony atom in the spin-polarized optical potential approach // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 2010. – Vol. 43. – P.235204 (18pp).
7. Kelemen V.I., Remeta E.Yu. Spin exchange asymmetry in the elastic electron scattering by Eu atom // Proc. 5th Conf. on Elementary Process in Atomic Systems, Belgrad, Serbia. – 2011. – P. W9.
8. Strand T.G., Bonham R.A. Analytical expressions for the Hartree-Fock potential of neutral atoms and for the corresponding scattering factors for X rays and electrons // J. Chem. Phys. – 1964. – Vol. 40. – P. 1686-1691.
9. Cowan R. Theory of Atomic Structure and Spectra / University of California Press, Berkeley. – 1981.
10. Фок В.А. Начала квантовой механики. М.: Наука, 1976. – 376 с.
11. Kelemen V.I., Remeta E.Yu., Sabad E.P. Scattering of electrons by Ca, Sr, Ba and Yb atoms in the 0-200 eV energy region in the optical potential approach model // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 1995. – Vol. 28. – P. 1527-1546.
12. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Параметры атомов и атомных ионов. Справочник. М.: Энергоатомиздат. – 1986. – 344 с.
13. Калоджеро Ф. Метод фазовых функций в теории потенциального рассеяния / Пер. с англ. - М.: Мир. – 1972. – 292 с.
14. Бабиков В.В. Метод фазовых функций в квантовой механике. - М.: Наука, 1988. – 256 с.

Стаття надійшла до редакції 29.09.2012

V.I. Kelemen, M.M. Dovhanych, E.Yu. Remeta
Institute of Electron Physics, National Academy of Sciences of Ukraine
21 Universytetska Str., 88017, Uzhhorod, Ukraine

SPIN EXCHANGE ASYMMETRY IN ELASTIC ELECTRON SCATTERING FROM EUROPIUM ATOM

In the framework of the real part of relativistic optical potential method and in the spin-polarized approach the elastic electron scattering by europium atom have been investigated. The angular dependences of spin exchange asymmetry $A(E,\theta)$ are calculated. It is shown, that at the *d*- and *f*- shape resonance energy the asymmetry has the large values (up to 100%). In the vicinities of the critical minima the asymmetry function as well reaches the relatively large values and has a minimum-maximum-type sharp behavior.

Keywords: relativistic optical potential, elastic scattering, spin exchange asymmetry, shape resonance, critical minimum.

В.И. Келемен, М.М. Довганич, Е.Ю. Ремета
Институт электронной физики НАН Украины
88017, Ужгород, ул. Университетская, 21

СПИНОВАЯ ОБМЕННАЯ АСИММЕТРИЯ В УПРУГОМ РАССЕЯНИИ ЭЛЕКТРОНА НА АТОМЕ ЕВРОПИЯ

В рамках метода вещественного релятивистского оптического потенциала и в спин-поляризованном приближении исследовано упругое рассеяние электрона на атоме европия. Вычислены угловые зависимости спиновой обменной асимметрии $A(E,\theta)$. Показано, что для энергий *d*- та *f*-резонансов формы асимметрия может достигать больших (до 100 %) значений. В окрестностях критических минимумов функция асимметрии также достигает относительно больших значений и имеет резкое поведение типа минимум-максимум.

Ключевые слова: релятивистский оптический потенциал, упругое рассеяние, спиновая обменная асимметрия, резонанс формы, критический минимум.

УДК 539.18

А.С. Четвёркина[1], А.Н. Грум-Гржимайло[2],
Е.В. Грызлова[2], С.И. Страхова[2]
[1] Физический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 119991, Москва, Россия
e-mail: asybit@yandex.ru
[2] НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, МГУ им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 119991, Москва, Россия

ДВОЙНАЯ ТРЁХФОТОННАЯ ИОНИЗАЦИЯ АТОМОВ С ФОРМИРОВАНИЕМ ПРОМЕЖУТОЧНОГО ПОЛЯРИЗОВАННОГО ИОНА

Последовательная двойная трёхфотонная ионизация атомов - один из нелинейных процессов, происходящих под действием импульса диапазона рентгеновского или вакуумно-ультрафиолетового излучения лазера на свободных электронах. Для данного явления разработано теоретическое описание в рамках дипольного приближения и второго порядка теории возмущений. Получены сечение двойной трёхфотонной ионизации и угловые распределения фотоэлектронов для атома неона.

Ключевые слова: нелинейные процессы, излучение рентгеновского и ультрафиолетового диапазона, спектроскопия, фотоионизация атомов и ионов.

Введение

Взаимодействие интенсивных коротковолновых лазерных импульсов с веществом является одной из наиболее актуальных тем фундаментальных исследований [1]. Лазеры на свободных электронах (ЛСЭ), такие как FLASH (Германия), SCSS (Япония), FERMI (Италия), служат уникальным инструментом для исследования взаимодействия сильных лазерных импульсов диапазона вакуумного ультрафиолета (ВУФ) с атомами [2-4], молекулами [5, 6] и кластерами [7]. Одним из этих нелинейных явлений, изучение которых стало возможным с появлением ЛСЭ, является процесс последовательной двойной двухфотонной ионизации (ПДДИ) атомов. Этот процесс идёт в два этапа. На первой ступени один фотон ионизирует нейтральный атом, формируя промежуточный ион. На следующей ступени происходит ионизация промежуточного иона вторым фотоном того же импульса ЛСЭ. ПДДИ p-оболочки атомов инертных газов исследовалась методами фотоэлектронной спектроскопии [2, 3], а её теоретическое описание было разработано нашей научной группой [8-10]. Для двух вылетевших электронов были получены угловые распределения и функции угловых корреляций, вид которых содержит богатую информацию о динамике процесса. Когда энергии фотона ЛСЭ недостаточно, чтобы ионизировать промежуточный ион, вторая ступень идёт через двухфотонное поглощение, и такой процесс представляет собой последовательную двойную трёхфотонную ионизацию (ПДТИ). Если интервал энергий фотона ЛСЭ перекрывается с энергией одного или нескольких возбуждённых состояний промежуточного иона, то говорят о резонансной ПДТИ. Резонансная ПДТИ наблюдалась экспериментально и описана теоретически в [11]. Нерезонансная ПДТИ также имеет экспериментальное подтверждение [12], а предварительные теоретические результаты для этого случая обсуждались нами в [13].

В данной статье мы излагаем формализм нерезонансной ПДТИ атомов в рамках второго порядка теории возмущений. Схема нерезонансной ПДТИ (на примере атома неона) представлена на рис. 1. Мы

рассматриваем линейно поляризованное излучение ЛСЭ, вследствие чего промежуточный ион оказывается выстроенным.

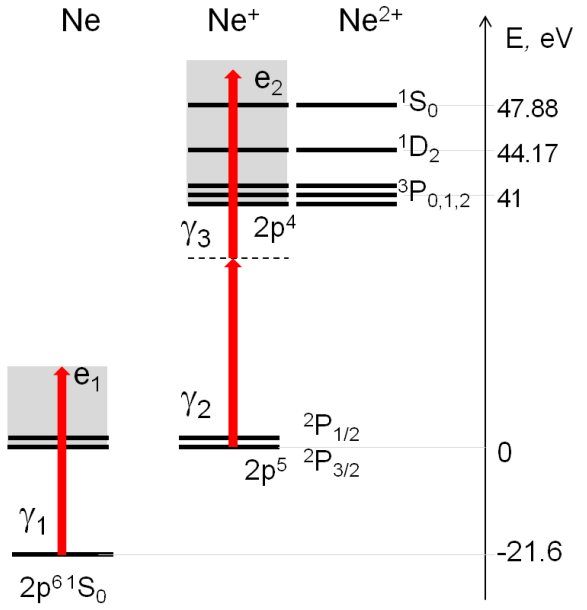


Рис. 1. Схема последовательной трёхфотонной двойной нерезонансной ионизации 2p оболочки атома неона.

В отличие от резонансной ПДТИ в данной работе для теоретического вычисления угловых распределений и функций угловых корреляций требуется расчёт электромагнитных переходов в непрерывном спектре. Переход между состояниями непрерывного спектра представляет собой отдельную задачу, так как дипольные матричные элементы такого перехода во втором порядке теории возмущений содержат сингулярность, которая не позволяет провести вычисления напрямую.

В работе используется атомная система единиц, если специально не оговорено.

Формализм и метод расчета

Две ступени процесса нерезонансной ПДТИ атома A условно можно записать следующим образом:

$$\gamma_1 + A(\alpha_0 J_0) \to A^+(\alpha_i J_i) + e_1(l_1 j_1), \qquad (1)$$

$$\gamma_2 + \gamma_3 + A^+(\alpha_i J_i) \to A^{++}(\alpha_f J_f) + e_2(l_2 j_2). \qquad (2)$$

Состояния атома, однократно и двукратно заряженных ионов в (1) и (2) характеризуются полными угловыми моментами J_0, J_i и J_f, соответственно, а α_0, α_i и α_f обозначают все остальные квантовые числа, необходимые для полного описания состояний. Введены обозначения для орбитального (l) и полного (j) угловых моментов фотоэлектронов с соответствующими индексами для каждой из ступеней.

Мы описываем поляризацию атомов, ионов, электронов и фотонов в формализме статистических тензоров, связанных с элементами матрицы плотности углового момента [14]:

$$\rho_{kq}(J;J') = \sum_{MM'} (-1)^{J'-M'} \left(JMJ'-M' \middle| kq\right) \times \left\langle J'M' \middle| \hat{\rho} \middle| JM \right\rangle, \qquad (3)$$

где введено стандартное обозначение для коэффициентов Клебша-Гордона.

Угловые распределения электронов e_1 после поглощения первого фотона для атомов неона и аргона приведены в [8]. Чтобы получить угловое распределение второго электрона e_2 (при заданных углах вылета первого электрона e_1), мы свернули статистический тензор системы ($A^{++} + e_2$) после нерезонансного поглощения двух фотонов с тензором эффективности де тектора электронов e_1 [14]. Выберем систему координат с осью Z вдоль вектора линейной поляризации излучения и осью X вдоль его волнового вектора. Если состояние конечного иона не регистрируется, то функцию угловой корреляции между двумя электронами можно представить в виде

$$W(\theta_1,\varphi_1;\theta_2,\varphi_2) = \pi\alpha\omega \sum_{k_{\gamma_2} k_p k_{\gamma_3}} \sum_{k_i q_i k_2 q_2} \hat{k}_i \hat{k}_{\gamma_2} \hat{k}_p \hat{k}_{\gamma_3} \rho_{k_i q_i}(J_i;\theta_1,\varphi_1)\, \rho^{\gamma}_{k_{\gamma_2} 0} \rho^{\gamma}_{k_{\gamma_3} 0}$$
$$\times \left(k_i q_i k_{\gamma_2} 0 \middle| k_p q_i\right) \left(k_p q_i k_{\gamma_3} 0 \middle| k_2 q_i\right) B\,(k_i, k_{\gamma_2}, k_p, k_{\gamma_3}, k_2) \sqrt{\frac{4\pi}{2k_2+1}} Y_{k_2 q_2}(\theta_2,\varphi_2) \qquad (4)$$

с динамическими коэффициентами

$$B(k_i,k_{\gamma_2},k_p,k_{\gamma_3},k_2)=(-1)^{L_f+J_i+1/2}\hat{L}_i^2\hat{J}_i^2\begin{Bmatrix} J_i & J_i & k_i \\ L_i & L_i & S_i \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} L_i & L_i & k_i \\ l_i & l_i & L_f \end{Bmatrix}$$

$$\times\sum_{l_2 l_2' l_p l_p'}\hat{l}_2\hat{l}_2'\left(l_2 0 l_2' 0\,|\,k_2 0\right)\begin{Bmatrix} l_i & 1 & l_p \\ l_i & 1 & l_p' \\ k_i & k_{\gamma_2} & k_p \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} l_p & 1 & l_2 \\ l_p' & 1 & l_2' \\ k_p & k_{\gamma_3} & k_2 \end{Bmatrix}T(l_2,l_p)\,T^*(l_2',l_p'), \tag{5}$$

где введено обозначение для двухфотонной одночастичной амплитуды второй ступени ионизации (2)

$$T(l_2,l_p)=N\,G_{S_f L_f}^{S_p L_p}\times\left(\sum_d\frac{\left\langle l_2\left\|\hat{D}\right\|l_p\right\rangle\left\langle l_p\left\|\hat{D}\right\|l_i\right\rangle}{\varepsilon_d-\varepsilon_i-\omega}+\int_c\frac{\left\langle l_2\left\|\hat{D}\right\|l_p\right\rangle\left\langle l_p\left\|\hat{D}\right\|l_i\right\rangle}{\varepsilon_c-\varepsilon_i-\omega}d\varepsilon_c\right). \tag{6}$$

Следуя работам [3, 8], мы рассматриваем случай некогерентного возбуждения состояний тонкой структуры промежуточного иона A^+, поляризационное состояние которого после первой ступени ионизации характеризуется статистическими тензорами $\rho_{k_i q_i}(J_i;\theta_1,\varphi_1)$. В формулах (4)-(6) α – постоянная тонкой структуры; ω – энергия фотона; $Y_{kq}(\theta_n,\varphi_n)$ – сферическая гармоника; θ_n,φ_n – углы вылета первого (n=1) и второго (n=2) электронов; L_i, S_i, L_p, S_p, L_f, S_f – полные орбитальные и спиновые моменты промежуточного иона (i), виртуального состояния иона (p) и конечного состояния двукратно заряженного иона (f), соответственно ($S_i=S_p$); l_p – орбитальный момент электрона в виртуальном состоянии иона, а l_i – орбитальный момент электрона в промежуточном состоянии иона. Отличные от нуля статистические тензоры фотона $\rho_{k_\gamma 0}^{\gamma}$ принимают значения $\rho_{00}^{\gamma}=1/\sqrt{3}$ и $\rho_{20}^{\gamma}=-\sqrt{2/3}$. Введены стандартные обозначения для 6j- и 9j-символов и для приведенных матричных элементов дипольного оператора $\hat{D}$, $G_{S_f L_f}^{S_p L_p}$ – генеалогический коэффициент, N – количество эквивалентных электронов в ионизуемой оболочке промежуточного иона A^+, $\hat{a}\equiv\sqrt{2a+1}$. Волновые функции электронов с орбитальным моментом l в непрерывном спектре, которые входят в матричные элементы дипольного оператора, нормированы на энергию и включают фазовый множитель $i^l e^{-i\delta_l}$, где δ_l – фаза рассеяния. Суммирование в (6) проводится по всем возможным дискретным состояниям промежуточного иона A^+ с энергиями ε_d, а интегрирование проводится по энергиям ε_c состояний непрерывного спектра иона. В данной статье не учитывается вклад от дискретных состояний и, таким образом, наши результаты могут описывать ПДТИ, если энергия фотона не попадает в область расположения дискретных или автоионизационных состояний иона A^+. Формулы (5) и (6) получены в одноконфигурационном приближении и приближении LSJ-связи, поэтому суммирование по полным угловым моментам проводится аналитически.

Интегрированием функции угловой корреляции (4) по углам вылета одного из электронов можно получить угловые распределения первого или второго электрона, соответственно. Для электрона e_2 имеем

$$W(\theta_2)=\frac{W_0}{4\pi}\left(1+\beta_2 P_2(\cos\theta_2)+\beta_4 P_4(\cos\theta_2)+\beta_6 P_6(\cos\theta_2)\right), \tag{7}$$

где $P_n(x)$ – полиномы Лежандра, β_n – параметры угловой асимметрии. Максимальный ранг $n=6$ появляется ввиду того, что в рассматриваемом процессе поглощается три дипольных фотона, каждый из которых передаёт по единице углового момента системе. Общий коэффициент в (7) имеет вид

$$W_0 = \frac{2\pi(\pi\alpha\omega)^2}{3\hat{J}_i^2} \sum_{k_i k_{\gamma_2} k_p} \hat{k}_i \hat{k}_{\gamma_2} \hat{k}_p \rho_{k_i 0}(J_i) \rho^{\gamma}_{k_{\gamma 2} 0} \rho^{\gamma}_{k_p 0} \left(k_i 0 k_{\gamma_2} 0 \,|\, k_p 0\right) B(k_i, k_{\gamma_2}, k_p, k_p, 0). \tag{8}$$

где $\rho_{k_i 0}(J_i)$ – статистический тензор первой ступени ионизации, интегрированный по углам вылета первого электрона.

В выражении (8) слагаемое с $k_i = 0$ имеет вид

$$W_0^{k_i=0} = \frac{2\pi(\pi\alpha\omega)^2}{3\hat{J}_i^2 \hat{l}_i^2} (-1)^{l_i - 2S_f} \sum_{k_p l_2 l_p l_p'} (-1)^{l_p' + k_p} \rho^{\gamma}_{k_p 0}{}^2$$
$$\times \begin{Bmatrix} l_p & l_p' & k_p \\ 1 & 1 & l_i \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_p & l_p' & k_p \\ 1 & 1 & l_2 \end{Bmatrix} T(l_2, l_p) T^*(l_2', l_p'). \tag{9}$$

Оно связано с обобщённым двухфотонным сечением ионизации неполяризованного иона $A^+(\alpha_i J_i)$ линейно поляризованным излучением [15]:

$$\sigma = (\alpha\pi F_0)^{-2} \tau_0^{-1} W_0^{k_i=0}, \tag{10}$$

где сечение σ измеряется в единицах см^{4}с, $\tau_0 = 2.42 \cdot 10^{-17}$ с – атомная единица времени, $F_0 = 3.22 \times 10^{34}$ см$^{-2}$с$^{-1}$ – единица потока фотонов.

В численных расчетах используются волновые функции электронов, полученные методом Хартри-Фока в одноконфигурационном приближении с замороженным остовом [16] и экспериментальные значения энергии порогов. Для вычисления дипольного матричного элемента между состояниями континуума мы применяем метод работы [17].

Результаты и обсуждение

Нами вычислены сечение и параметры угловой асимметрии фотоэлектронов нерезонансной ПДТИ атома неона при энергиях выше порога ионизации 2p-оболочки (21.6 эВ). Сечение процесса приведено на рис. 2а; различные кривые соответствуют переходам в различные термы конечного иона $Ne^{2+}(2p^4\ {}^{2S_f+1}L_f)$. Рис. 2б демонстрирует параметры асимметрии угловых распределений фотоэлектронов для выстроенного состояния промежуточного иона $Ne^+(2p^5\,{}^2P_{3/2})$. Результаты могут быть применимы при энергиях вдали от областей резонансов, отмеченных на шкале энергий. В области выше порога $Ne^{2+}(2p^4\ {}^3P)$ (41 эВ) они характеризуют процесс надпороговой ионизации.

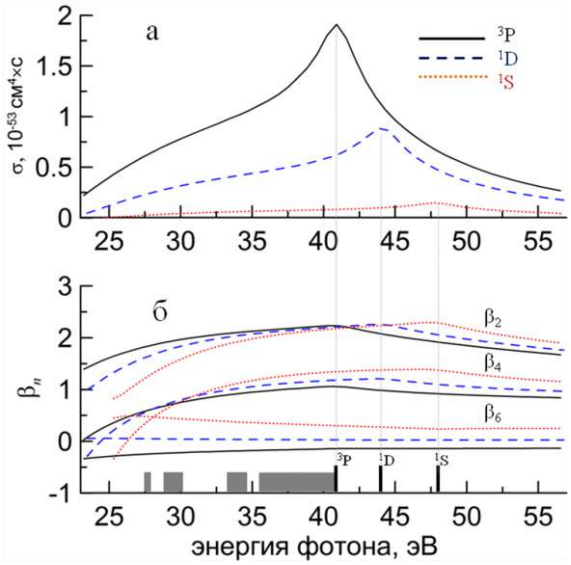


Рис. 2. Зависимость от энергии фотонов а) сечения, б) параметров угловой асимметрии β_2, β_4 и β_6 для нерезонансной ПДТИ 2p оболочки атома неона через промежуточное состояние иона $Ne^+(2p^5\,{}^2P_{3/2})$ для различных конечных состояний $Ne^{2+}(2p^4\,{}^1S,{}^1D,{}^3P)$. Области энергий дискретных состояний иона Ne^+ и его пороги ионизации $Ne^{2+}(2p^4\,{}^1S,{}^1D,{}^3P)$ отмечены на оси энергий фотонов.

Представленные на рис. 2а сечения имеют максимумы при энергиях порогов двукратной ионизации неона (41 эВ, 44.17 эВ и 47.88 эВ соответственно для термов конечных состояний $^3P, ^1D$ и ^1S); при энергиях фотонов выше указанных порогов сечения убывают. Отношение сечений при удалении от порогов ионизации находятся в соответствии со статистическими весами конечных состояний $Ne^{2+}(2p^4\ ^1S, ^1D, ^3P)$.

Параметры асимметрии (рис. 2б) зависят от энергии примерно одинаково для различных состояний $Ne^{2+}(2p^4\ ^1S, ^1D, ^3P)$. Параметры β_6 относительно малы. Заметим, что параметры β_6 для конечных термов ^1S и ^3P имеют противоположный знак, в то время как β_6 для ^1D близко к нулю.

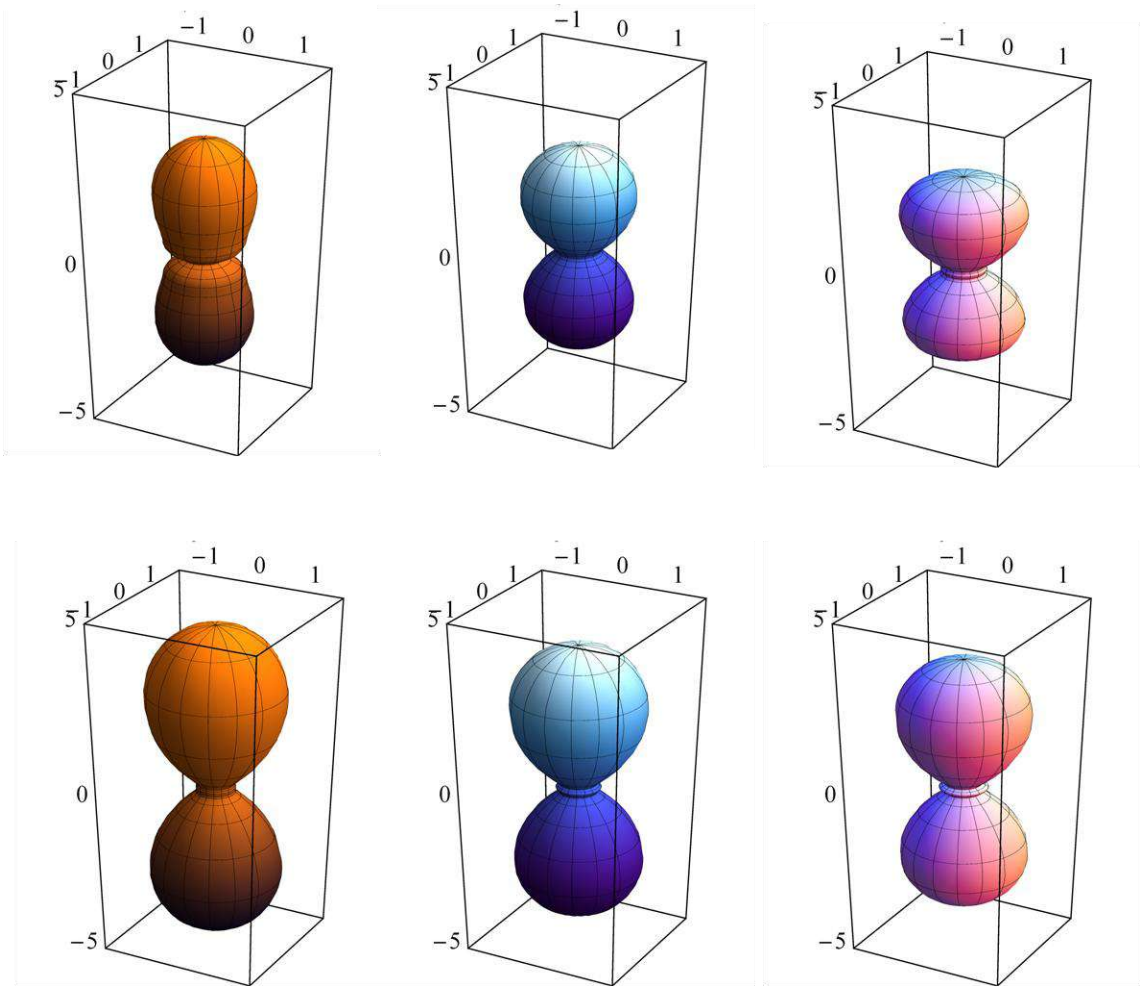


Рис. 3. Угловые распределения электрона e_2 в ПДТИ для различных конечных состояний $Ne^{2+}(2p^4\,^1S, ^1D, ^3P)$ при энергиях фотонов 27.8 эВ (верхний ряд) и 51.15 эВ (нижний ряд), соответствующих прямой двухфотонной и двухфотонной надпороговой ионизации $Ne^+(2p^5\,^2P_{3/2})$, соответственно. Вектор линейной поляризации направлен вертикально. Нормировочный множитель один и тот же для всех угловых распределений.

Абсолютные значения параметров β_n уменьшаются с ростом их ранга, что соответствует угловым распределениям электрона e_2, вытянутым вдоль направления линейной поляризации лазерного поля (рис. 3). Поскольку величина β_2 довольно велика, то вероятность вылета электрона вдоль направления поляризации доминирует.

Выстроенность Ne^+, образуемого на первой ступени (1), мала [8], поэтому параметры β_2 и β_4 для случая ионизации неполяризованного промежуточного иона (в этом случае $\beta_6 = 0$) $Ne^+(2p^5\,^2P_{1/2})$ очень

близки приведённым на рис. 2б для $Ne^{+}(2p^{5\,2}P_{3/2})$.

Заключение

Мы вычислили сечение процесса нерезонансной ПДТИ и параметры угловой асимметрии, которые характеризуют угловое распределение вылетевших фотоэлектронов, для атома Ne. Полученные результаты могут быть использованы для оценки и выбора необходимых условий соответствующих экспериментов на ЛСЭ. Рассмотренные нами энергии фотонов хорошо отвечают диапазону, в котором проводятся эксперименты на FERMI [18].

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований 12-02-01123, гранта Президента Российской Федерации МК-6509.2012.2 и фонда «Династия».

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yamanouchi K., Chin S.L., Agostini P. and Ferrante G. Progress in Ultrafast Intense Laser Science, Berlin: Springer, 2006.
2. Braune M., Reinköster A., Viefhaus J., Lohmann B. and Becker U. – Hamburg: HASYLAB, Annual Report, 2007, P. 457.
3. Kurka M., Rudenko A., Foucar L.et al. Two-photon double ionization of Ne by free-electron laser radiation: a kinematically complete experiment // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 2009. – №42. – P. 141002.
4. Motomura K., Fukuzawa H., Foucar L. et al. Multiple ionization of atomic argon irradiated by EUV free-electron laser pulses at 62 nm: evidence of sequential electron strip // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 2009. – №42. – P. 221003.
5. Sorokin A.A., Bobashev S.V., Tiedtke K. and Richter M. Multi-photon ionization of molecular nitrogen by femtosecond soft x-ray FEL pulses // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 2006. – №39. – L299.
6. Fukuzawa H., Motomura K., Liu X.-J. et al. Ion momentum spectroscopy of N_2 and O_2 molecules irradiated by EUV free-electron laser pulses // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 2009. – №42. – P.181001.
7. Fukuzawa H., Liu X.-J., Prümper G.et al. Dead-time-free ion momentum spectroscopy of multiple ionization of Xe clusters irradiated by euv free-electron laser pulses // Phys. Rev. A., 2009. – №79– P. 031201.
8. Fritzsche S., Grum-Grzhimailo A.N., Gryzlova E.V. and Kabachnik N.M. Angular distributions and angular correlations in sequential two-photon double ionization of atoms // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 2008.– №41, 165601.
9. Grum-Grzhimailo A.N., Gryzlova E.V., Strakhova S.I., Kabachnik N.M. and Fritzsche S. Angular distributions and correlations in sequential two-photon atomic double ionization // J. Phys.: Conf. Ser., 2009. – 194. – P. 012004.
10. Gryzlova E.V., Grum-Grzhimailo A.N., Kabachnik N.M. et al. Angular distributions of electrons in sequential two-photon double ionization of atoms by free electron laser radiation // Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics, 2009. – Issue 24. – P. 73.
11. Fukuzawa H., Gryzlova E.V., Motomura K. et al. Photoelectron spectroscopy of sequential three-photon double ionization of Ar irradiated by EUV free-electron laser pulses // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 2010. – №43, P. 111001.
12. Braune M., Reinköster A., Viefhaus J., Lohmann B. and Becker U. Int. Conf. Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC), Book of Abstracts (Freiburg, 2007), P. Fr034.
13. Bityutskaya A.S., Grum-Grzhimailo A.N., Gryzlova E.V., Kabachnik N.M. and Strakhova S.I. Angular patterns of sequential three-photon double atomic ionization, Abstracts, Joint German- Russian Kick-Off Workshop, Hamburg: DESY, 2011.
14. Balashov V.V., Grum-Grzhimailo A.N. and Kabachnik N.M. Polarization and Correlation Phenomena in Atomic Collisions. A Practical Theory Course, New

York: Kluwer Academic/Plenum Publishes, 2000. – P. 279.
15. Corrniert E. and Lambropoulos P. Extrapolation method for the evaluation of above threshold ionization cross sections for one- and two-electron systems // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 1995. – №28, P. 5043-5055.
16. Froese Fischer C., Brage T. and Jönsson P. Computational Atomic Structure: An MCHF Approach, Bristol: Institute of Physics Publishing, 1997.
17. Mercouris T., Komninos Y., Dionissopoulou S. and Nicolaides C.A. Computation of strong-field multiphoton processes in polyelectronic atoms: State-specific method and applications to H and Li^- // Phys. Rev. A, 1994. – №50. – P. 4109
18. http://www.elettra.trieste.it/FERMI/

Стаття надійшла до редакції 30.05.2013

A.S. Chetverkina[1], A.N. Grum-Grzhimailo[2],
E.V. Gryzlova[2], S.I. Strakhova[2]
[1]Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University,119991, Moscow, Russia
e-mail: asybit@yandex.ru
[2]Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 119991, Moscow, Russia

DOUBLE THREE-PHOTON ATOMIC IONIZATION WITH THE FORMATION OF INTERMEDIATE POLARIZED ION

Sequential double three-photon ionization of atoms is one of nonlinear processes caused by pulses of X-ray or vacuum-ultraviolet radiation from free electron laser. Theoretical description for the phenomenon is developed within the dipole approximation and the second order perturbation theory. Cross section of the double three-photon ionization and the photoelectron angular distributions are obtained for the neon atom.

Keywords: nonlinear processes, X-ray and vacuum-ultraviolet radiation, spectroscopy, atomic and ionic photo ionization.

А.С. Четверкіна[1], О.М. Грум-Гржімайло[2],
Є.В. Гризлова[2], С.І. Страхова[2]
[1]Фізичний факультет, МДУ ім. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Росія
e-mail: asybit@yandex.ru
[2]НДІ ядерної фізики ім. Д.В. Скобельцина, МДУ ім. М.В.Ломоносова, Москва, Росія

ПОДВІЙНА ТРЬОХФОТОННА ІОНІЗАЦІЯ АТОМІВ З ФОРМУВАННЯМ ПРОМІЖНОГО ПОЛЯРИЗОВАНОГО ІОНА

Послідовна подвійна трьохфотонна іонізація атомів - один з нелінійних процесів, що відбуваються під дією імпульсу рентгенівського або вакуумно-ультрафіолетового діапазону випромінювання від лазера на вільних електронах. Для даного явища розроблено теоретичний опис в рамках дипольного наближення і другого порядку теорії збурень. Отримано ефективний переріз подвійної трьохфотонної іонізації і кутові розподілу фотоелектронів для атома неону.

Ключові слова: нелінійні процеси, випромінювання рентгенівського та ультрафіолетового діапазону, спектроскопія, фотоіонізація атомів і іонів.

УДК 539.186.188

В.І. Роман, В.В. Грицько, О.О. Боровик
Інститут електронної фізики НАН України,
вул. Університетська, 21, 88017, Ужгород, Україна
e-mail: viktoriyaroman11@gmail.com

ЕНЕРГЕТИЧНІ СПЕКТРИ РОЗСІЯНИХ ЕЛЕКТРОНІВ НА АТОМАХ РУБІДІЮ

Проведено виміри енергетичних спектрів автоіонізаційних і розсіяних електронів, що утворюються при збудженні $4p^6$ оболонки атомів рубідію електронним ударом. Здійснено експериментальний і теоретичний аналіз одержаних спектрів. Виявлено три метастабільні стани атомів рубідію та отримано для них основні параметри. Енергії збудження та ідентифікація даних станів порівняні із даними інших авторів.

Ключові слова: атом, автоіонізація, збудження, спектри енергетичних втрат.

Вступ

Експериментальне вивчення процесів зіткнень за участю електронів та атомів дає вкрай необхідну інформацію, яка використовується для побудови фундаментальних фізичних моделей атомних систем та перебігу елементарних процесів зіткнень. Особливо важливим при цьому є дослідження спектрів енергетичних втрат розсіяних електронів, які дозволяють вивчити збудження усіх типів атомних станів.

На сьогоднішній день енергетична структура автоіонізаційних і квазіметастабільних станів $4p^5n_1l_1n_2l_2$ в атомах рубідію вивчена досить добре (див. наприклад роботу [1] та посилання в ній), хоча спектроскопічна класифікація встановлена тільки для десяти рівнів з найбільш низьколежачих конфігурацій $4p^55s^2$, $4p^55s6s$ і $4p^55s5p$ [2]. Що стосується метастабільних станів атомів рубідію, то наявні тут малочислені теоретичні [3] та експериментальні дані [4,5] суперечать один одному. Це проявляється як у випадку енергетичних порогів збудження, так і класифікації станів.

З врахуванням усього вищесказаного, в даній роботі ми приводимо результати експериментального і теоретичного аналізу автоіонізаційних спектрів та спектрів втрат з метою пошуку метастабільних станів атомів рубідію.

В роботі коротко описано експериментальну установку, на якій проводились дослідження, та методику проведення вимірів. Приведено енергетичні спектри автоіонізаційних і розсіяних електронів, що утворюються при збудженні $4p^6$ оболонки атомів рубідію електронним ударом. Здійснено порівняльний аналіз одержаних спектрів між собою, а також із даними фотопоглинання та теоретичними розрахунками. Виявлено три метастабільні стани атомів рубідію. Приведені основні параметри цих метастабільних станів, а також порівняння із даними інших робіт.

Експериментальна установка та методика проведення вимірів

Дослідження проводились методом електронної спектроскопії з використанням техніки пучків, що перетинаються. Детальний опис експериментальної установки і методики вимірювань можна знайти в [6]. Тут коротко зупинимося лише на основних деталях проведених досліджень.

Електронний спектрометр містить 127° електростатичний монохроматор з енергетичною роздільною здатністю не гірше 0.12 еВ (повна ширина енергетичного розподілу електронів в пучку на

половині його висоти), аналізатор енергій електронів з енергетичним розділенням 0.04 еВ і джерело пучка нейтральних атомів. Джерело нейтральних атомів з резистивним нагрівом працювало при температурі не більше 130º С, що забезпечувало мінімальну концентрацію димерів рубідію в атомному пучку.

Для реєстрації обох типів електронних спектрів у рамках спільної енергетичної розгортки, необхідною умовою є близьке взаємне розташування їх енергетичних діапазонів. З цією метою вимірювання проводилися при енергії зіткнень 25,5 еВ.

Теоретичні розрахунки енергій, швидкостей розпаду і перерізів збудження рівнів $4p^5n_1l_1n_2l_2$ проведені за нашим проханням А.В. Купляускієне у Вільнюському університеті з використанням програмного пакету [7] з урахуванням конфігураційної взаємодії в базисі релятивістських радіальних орбіталей Дірака-Фока-Слетера.

Результати досліджень та їх обговорення

На рис. 1 представлений спектр розсіяних електронів в області енергій збудження до потенціалу іонізації атома рубідію при 4,18 еВ [2].

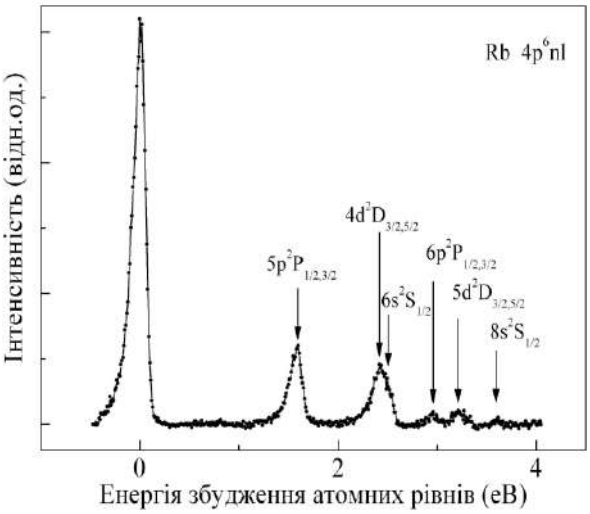


Рис. 1. Спектр енергетичних втрат розсіяних електронів при збудженні станів $4p^6nl$ при енергії зіткнень 22,8 еВ.

Домінуючий пік при нульовій втраті енергії характеризує процес пружного розсіяння. Два наступні максимуми є результатом збудження нижніх енергетичних рівнів атома рубідію - $5p^2P_{1/2,3/2}$, $4d^2D_{3/2,5/2}$ та $6s^2S_{1/2}$. Далі спостерігається серія слабоінтенсивних піків, що відповідають збудженню рівнів $6p^2P_{1/2,3/2}$, $5d^2D_{3/2,5/2}$ та $8s^2S_{1/2}$. Даний спектр використовувався для калібрування енергії пучка первинних електронів, а також для визначення ступеню його моноенергетичності.

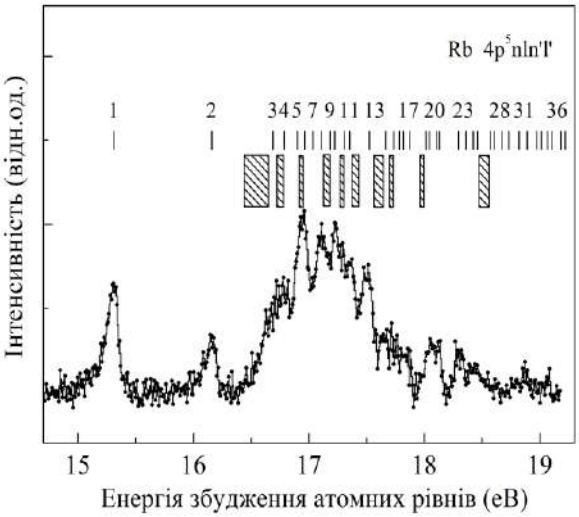


Рис. 2. Спектр енергетичних втрат розсіяних електронів при збудженні автоіонізаційних станів $4p^5nln_1l_1$ енергії зіткнень.

Спектр енергетичних втрат розсіяних електронів при збудженні $4p^6$ оболонки атомів рубідію представлений на рис. 2. Вертикальними лініями на рисунку позначені відомі на даний час автоіонізаційні рівні атома рубідію [8], а заштриховані області вказують на енергетичне положення ліній, які не спостерігались в електронних спектрах та спектрах фотопоглинання [3]. Але як визначити, де саме у на спектрі наявні лінії, що відповідають розпаду метастабільних станів?

На рис. 3 приведено порівняння отриманих при енергії зіткнень 25,5 еВ енергетичних спектрів автоіонізаційних *(а)* і розсіяних *(б)* електронів атомів рубідію. Відзначимо, що якщо перший тип спектрів відображає збудження і розпад тільки короткоживучих автоіонізаційних станів,

то другий показує ефективність збудження всіх рівнів $4p^5n_1l_1n_2l_2$, включаючи квазіметастабільні і метастабільні рівні. Порівняльний аналіз представлених спектрів виявляє цікаву особливість - в автоіонізаційному спектрі *(а)* ділянкам з мінімальною інтенсивністю (заштриховані) у спектрі енергетичних втрат *(б)* відповідають області з високою інтенсивністю ліній (див. лінії "а-в").

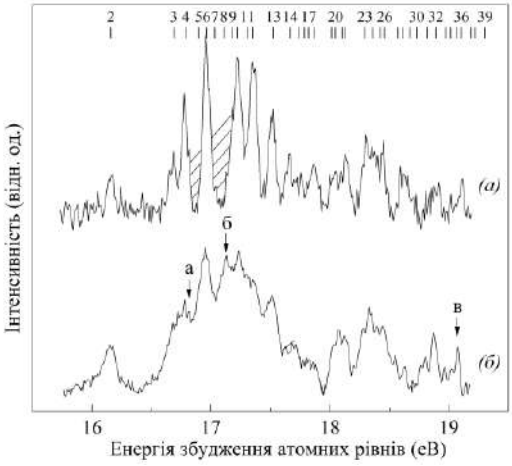


Рис. 3. Енергетичні спектри автоіонізаційних (а) і розсіяних (б) електронів при збудженні $4p^6$ оболонки атома рубідію електронами з енергією 25,5 еВ.

Причиною такої відмінності може бути ефективне припорогове збудження квартетних метастабільних станів, розпад яких, однак, не виявляється в автоіонізаційному спектрі внаслідок великих часів життя (> 10^{-6} с).

У роботі [4] найбільш низьколежачий метастабільний стан атома рубідію було ідентифіковано як рівень **$4d(^3F)5s\ ^4F_{9/2}$** з порогом збудження при 15,8 ± 0,3 еВ. Проте подальші дослідження [5] встановили цей поріг при енергії 16,77 еВ і зв'язали його зі збудженням рівня $5s(^3P)5p^4D_{7/2}$. Як показують проведені теоретичні розрахунки, в спектрі *(б)* на рис. 3, цьому рівню відповідає при енергії 16,82 ± 0,05 еВ лінія "а". Лінії "б" і "в", розташовані при енергіях збудження 17,13 еВ і 19,07 еВ, ідентифіковані як лінії, що відповідають збудженню більш високолежачих метастабільних рівнів, відповідно, **$4d(^3F)5s^4F_{9/2}$** і **$5s(^3P)5d^4F_{9/2}$**. Дані по параметрах і класифікації вивчених метастабільних автоіонізаційних рівнів атома рубідію наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Експериментальні E_{exp} і розраховані E_{cal} (в еВ) енергії збудження та імовірності розпаду A^a (в c^{-1}) метастабільних станів

Лінія	E_{exp}	E_{cal}	A^a	Класифікація
а	16.82; 16.77[5]	16.463	2.88+06	$5s(^3P)5p\ ^4D_{7/2}$
б	17.13; 15.8[4]	17.097	4.76+06	$4d(^3F)5s\ ^4F_{9/2}$
в	19.07	18.957	7.31+05	$5s(^3P)5d\ ^4F_{9/2}$

Висновки

В роботі здійснено порівняльний аналіз автоіонізаційних спектрів та спектрів енергетичних втрат при збудженні атомів рубідію електронним ударом.

Порівняння із даними фотопоглинання та теоретичними розрахунками дозволило вперше виявити енергетичні пороги збудження трьох метастабільних рівнів атомів рубідію і провести їх класифікацію.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Borovik A., Roman V., Kupliauskiene A. The $4p^6$ autoionization cross section of Rb atoms excited by low-energy electron impact. J. Phys. B. – 2012. – V. 45. – P. 045204.
2. Sansonetti J.E. Wavelengths, Transition Probabilities, and Energy Levels for the Spectra of Rubidium „RbI through RbXXXVII // J. Phys. Chem. Ref. Data – 2006. – V. 35. – P. 301.
3. Mansfield M.W.D. A New Interpretation of the Rb I 4p Subshell Excitation Spectrum between 15 and 19 eV. Proc. R. Soc. Lond. – 1978. – V. A364. - P. 135.

4. Feldman P. and Novick R. Auto-Ionizing States in the Alkali Atoms with Micro-second Lifetimes // Phys. Rev. A – 1967. – V.160. – P. 143.
5. Novick R., Sprott G., and Lucatorto T. Identification of the lowest metastable autoionizing level in Rb from rf spectroscopic studies // Phys. Rev. A. – 1976. – V. 14. – P. 273.
6. Borovik A.A., Grum-Grzhimailo A.N., Bartschat K. and Zatsarinny O. Electron impact excitation of the $(3p^5 4s^2)^2P_{3/2,1/2}$ autoionizing states in potassium // J. Phys. B. – 2005. – V. 38. – P. 1081.
7. Gu M.F. The Flexible Atomic Code: IV. Autoionization and Dielectronic Recombination http://kipc-tree-stanfort.edu/fac (2009).
8. Pejcev V., Rassi D., Ross K.J., Ottley T.W. High-resolution ejected-electron spectrum of rubidium vapour autoionising levels excited by electrons with kinetic energies in the range 27 to 400 eV // J. Phys. B – 1977. – V. 10. – P. 1653.

Стаття надійшла до редакції 01.06.2013

V.I. Roman, V.V. Hrytsko, A.A. Borovik
Institute of Electron Physics, National Academy of Sciences of Ukraine,
University Str., 21, 88017, Uzhhorod
e-mail: viktoriyaroman11@gmail.com

ENERGY SPECTRA OF SCATTERED ELECTRONS OF RUBIDIUM ATOMS

The energy spectra of autoionizing and scattered electrons due to excitation of the $4p^6$ subshell of rubidium atoms by electron impact were measured. The experimental and theoretical analysis of the obtained spectra was performed. Three metastable states of rubidium atoms were found and their basic parameters were obtained. The excitation energies and classification were compared with the data of other authors.

Keywords: atom, autoionization, excitation, energy-loss spectra.

В.И. Роман, В.В. Грицко, А.А. Боровик
Институт электронной физики НАН Украины,
ул. Университетская, 21, 88017, Ужгород
e-mail: viktoriyaroman11@gmail.com

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ РАССЕЯННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ НА АТОМАХ РУБИДИЯ

Проведены измерения энергетических спектров автоионизационных и рассеянных электронов, образующихся при возбуждении $4p^6$ оболочки атомов рубидия электронным ударом. Осуществлен экспериментальный и теоретический анализ полученных спектров. Обнаружено три метастабильных состояния атомов рубидия и получено для них основные параметры. Проведено сравнение энергий возбуждения и идентификация этих состояний с данными других авторов.

Ключевые слова: атом, автоионизация, возбуждение, спектры энергетических потерь.

УДК 543.51:537.56/.57:537.591.8

М.І. Микита, А.М. Завілопуло, А.М. Милимко
Інститут електронної фізики НАН України
вул. Університетська, 21, 88017, Ужгород
e-mail: mykhailomi@rambler.ru

МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ ПАРІВ СІРКИ

У роботі проведені мас-спектрометричні дослідження парів сірки з іонізацією електронним ударом. Отримано мас-спектри парів сірки в діапазоні температур джерела молекул від 320 до 670 К при енергії іонізуючих електронів E_i = 70 еВ. З отриманих мас-спектрів проаналізовано особливості ізотопного складу молекул сірки, температурну залежність утворення іонів S_n^+(n = 1 - 6). Проведені виміри енергетичних залежностей ефективності іонізації основних іонів сірки, для яких визначено енергії іонізації молекул, а також енергії появи фрагментних іонів.

Ключові слова: мас-спектрометрія електронного удару, молекула сірки, енергія іонізації, енергія появи.

Вступ

Сірка входить до складу деяких амінокислот (цистеїн, метіонін), вітамінів (біотин, тіамін) і ферментів [1]. Окислювально-відновлювальні реакції сірки являються джерелом енергії в хемосинтезі. Вона також входить до складу атмосфери деяких космічних об’єктів, являється досить поширеним елементом у всесвіті. В міжзоряному середовищі були зафіксовані спостереження випромінювання довжин хвиль, які належать атомам сірки [2].

Сірка - елемент VI групи періодичної системи елементів. У процесі термічного випаровування число атомів (*n*) сірки в молекулах S_n ($1 \le n \le 8$) збільшується зі зменшенням температури [3], таким чином, що при температурах нижче 900 К основною молекулою в парах сірки є S_8.

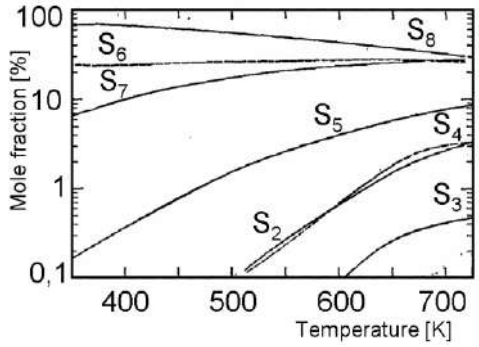


Рис. 1. Залежність складу парів сірки від температури [4].

На рис. 1 наведено склад парів сірки в температурному діапазоні від 400 до 700 К. Аналізуючи ці температурні залежності, можна зробити висновок, що молекула S_8 є основним компонентом середовища в близькому космосі, де температура нижче 400 К. Наприклад, червоні і оранжеві свічення на полярних областях атмосфери супутника Юпітера Іо, які виникають завдяки вулканічному попілу і потокам лави, що забарвлюють його поверхню в різні відтінки жовтого, білого, червоного, чорного і зеленого кольору внаслідок алотропії та сполук сірки. Ці процеси пояснюються збудженням молекул сірки S_3 та S_4, які утворюються внаслідок фрагментації цикло-S_8 молекул під дією заряджених частинок [5].

В основному стані атоми сірки мають електронну конфігурацію $[Ne]3s^2 3p^4$, де два *p*-електрони залишаються неспареними. Оскільки конфігурація зовнішніх електронних оболонок сірки подібна до валентної оболонки атома кисню, то і енергетичні рівні збуджених станів S_2 такі, як і в молекулі O_2 [6]. Але на відміну від молекул кисню, які є стабільними при кімнатній температурі, для молекул сірки найбільш стабільною конфігурацією, при цих температурах, являються кільцеві структури S_8 [4], що знаходяться в твердому стані.

Молекули сірки з кількістю атомів більше трьох можна віднести до кластерних сполук, а оскільки в багатьох аспектах кластери являють собою поки недостатньо вивчений стан матерії: щось проміжне між атомами і молекулами з одного боку і

твердого тіла з іншого, то для покращення наших знань про ці частинки, безумовно, необхідні більш витончені експерименти. Особливе значення мають вимірювання, які дозволяють одночасно визначати залежності розмірів кластерів від зовнішніх чинників. Важливу інформацію про розподіл за розмірами нейтральних кластерів і їхні властивості можна отримати з іонних мас-спектрів. Тим не менше, такі спектри не завжди відображають склад нейтрального кластера. Фрагментація, пов'язана з іонізаційними процесами, може мати домінуючий вплив, тоді розподіл за масами нейтральних та іонізованих кластерів може суттєво відрізнятися. Таким чином, детальні дослідження процесів фрагментації внаслідок електрон-кластерних взаємодій мають особливу цінність.

Атоми сірки здатні з'єднуватись в ланцюжок, утворюючи при цьому олігомери розміром від S_2 до S_{20}. Реальне число молекул, яке присутнє в парах залежить від багатьох факторів. Основною проблемою, яка пов'язана з мас-спектрометричними дослідженнями парів сірки це тенденція їх до деполімеризації, тобто розриву великої молекули на менші при іонізації її електронним ударом.

Разом с тим мас-спектрометричні дослідження парів сірки є важливими при моделюванні атмосфери деяких планет, для моніторингу атмосферного забруднення поблизу родовищ видобутку сірки, а також для розуміння процесів олігомеризації (формування ланцюжка із мономерів). Метою даної роботи було дослідження мас-спектрів парів сірки при різних температурах джерела молекул та отримання залежностей утворення іонів сірки від енергії іонізуючих електронів.

Експеримент

Схема експерименту детально описана в роботі [7], тут ми лише зупинимось на основних її моментах. В якості аналітичного приладу використовувався монопольний мас-спектрометр MX 7304A. Пучок досліджуваних молекул формувався за допомогою багатоканального джерела ефузійного типу, яке забезпечувало концентрацію молекул в області взаємодії з пучком електронів 10^{10} – 10^{11} см$^{-3}$. Джерело іонів з електронною іонізацією працювало в режимі стабілізації електронного струму і дозволяло отримувати пучки електронів з фіксованою енергією від 5 до 90 еВ при струмах 0.05 – 0.5 мА і розкидом по енергіях ΔE = 300 меВ. Калібрування шкали мас проводилося за допомогою мас-спектрів ізотопів атомів Ar і Xe, а шкали енергій – за початковою ділянкою перерізу іонізації атома Kr. Експеримент складався з двох частин: у першій проводились вимірювання мас-спектрів, в другій – досліджувались енергетичні залежності відносних перерізів дисоціативної іонізації в діапазоні енергій іонізуючих електронів від 5 – 40 еВ.

Експериментальні результати та їх обговорення

Мас-спектр парів сірки. На рис. 2 показано мас-спектр парів сірки, отриманий при температурі джерела молекул T = 390 K і енергії іонізуючих електронів E_i = 70 еВ. У мас-спектрі максимальними по інтенсивності є піки іонів S_2^+ (*m/z* 64) та S^+ (*m/z* 32), причому інтенсивність останнього становить приблизно 70 % від S_2^+, тоді як величини піків решти іонів (S_3^+, S_4^+, S_5^+, S_6^+) не перевищують 15% від найінтенсивнішого піку S_2^+. Основний вклад в інтенсивність піків S^+ та S_2^+ вноситься за рахунок процесів фрагментації основної молекули сірки S_8, а також завдяки процесам термічного розкладу. Додамо, що в мас-спектрі (рис. 2) досить чітко спостерігаються ізотопні піки.

Таблиця 1

Відносні інтенсивності іонних піків молекули сірки у мас-спектрі (рис. 1)

Іон	Молекулярна маса іона, m/z	Відносна інтенсивність, %	Співвідношення інтенсивності основного і ізотопного піків, %
S^+	32	53,1	4,7
S_2^+	64	100	9,1
S_3^+	96	13,9	19,1
S_4^+	128	9,6	24,2
S_5^+	160	6,2	31,7
S_6^+	192	12,9	32,1

Звертає на себе увагу співвідношення інтенсивності основного і ізотопного піків.

Так, величина ізотопного піку ^{34}S становить 4,7% від основного ^{32}S, тоді як для інших це співвідношення збільшується з ростом кількості атомів сірки в молекулі (табл. 1). Наприклад, інтенсивність ізотопного піка $^{66}S_2$ становить 9,1%, від $^{64}S_2$, що майже в два рази більше ніж для ^{32}S.

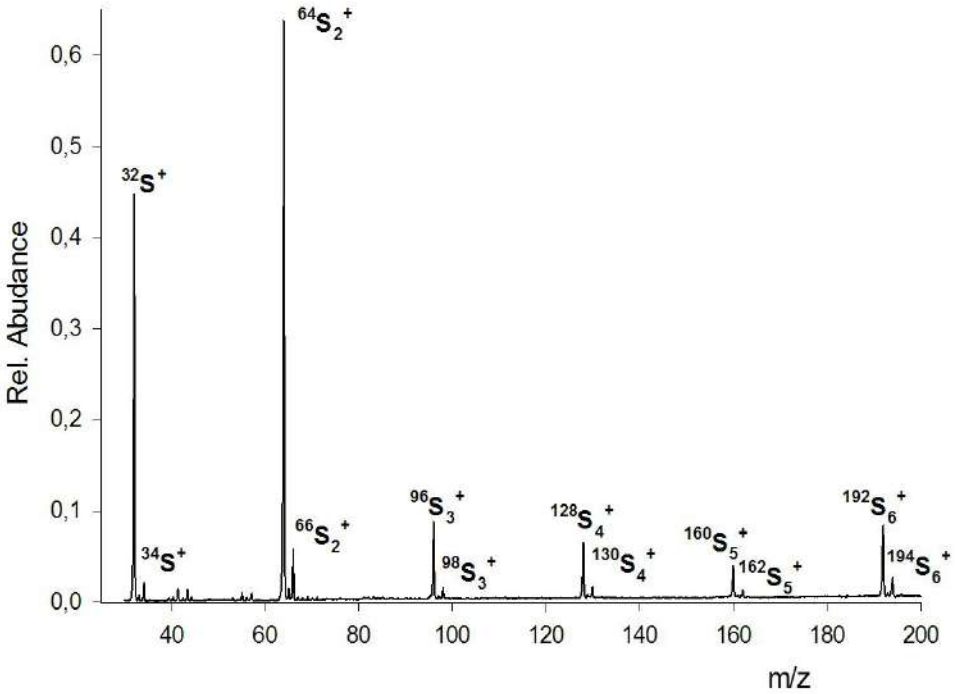


Рис. 2. Мас-спектр парів сірки (T = 390 K, E_i = 70 еВ).

Температурні залежності виходу іонів сірки S_n^+ (n = 1 - 6). Як показано вище, молекулярний склад сірки суттєво залежить від температури (рис. 1). Так, при T=372.5 K в кристалах сірки відбувається розрив міжмолекулярних зв'язків і вивільняються циклічні молекули S_8. Тобто, починаючи з T = 320 K максимальний відсоток по концентрації мають молекули з n = 6 - 8. При підвищенні температури до 468 K починається процес двоступеневої полімеризації, в результаті якої утворюються гомоланцюжки і зростає внесок від молекул з n=5, 2, 4, а після T=650 K внесок в загальний молекулярний склад дають молекули S_3. Вище T=718 K у складі парів сірки присутні молекули S_n ($2 \leq n \leq 10$), включаючи молекули з непарним числом атомів. Таким чином, внесок в інтенсивність іонних піків в масспектр при T=390 K (рис. 2) за рахунок процесу термічного розкладу мінімальний.

На рис. 3 представлені температурні залежності виходу іонів сірки в діапазоні температур від 320 до 670 K при енергії іонізуючих електронів E_i = 70 еВ. Як видно з рисунка, на всіх кривих спостерігається чіткий максимум в області 430 K, який відповідає температурі термічного руйнування кристалічної гратки сірки, розриву кілець S_8 з утворенням відкритих ланцюжків атомів.

Близько T = 500 K відбувається зміна нахилу кривих в бік збільшення інтенсивності, що, на нашу думку, пов'язано з утворенням молекул S_2 та S_4 при цих температурах.

Цікавою, на нашу думку є температурна залежність іона S_6^+, інтенсивність якого в інтервалі температур 400-500 K є більшою за сумарну інтенсивність іонних піків S_3^+ та S_4^+. Після 670 K навпаки – інтенсивність S_3^+ і S_4^+ стає більшою за S_6^+. Цей ефект можна пояснити появою додаткових джерел утворення молекул S_3 та S_4 і, відповідно, іонів S_3^+ і S_4^+ за рахунок термічного розпаду, молекул S_8 та S_6, а також появу молекули S_3 в парах сірки при цій температурі.

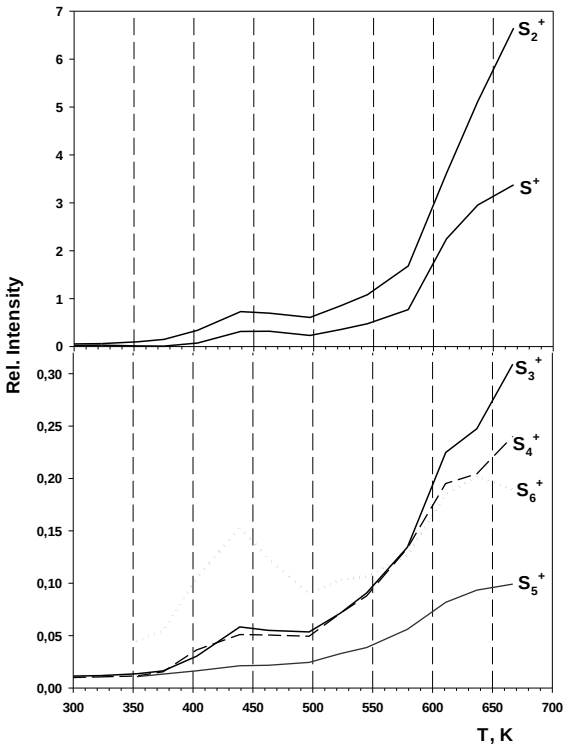


Рис. 3. Температурні залежності виходу іонів сірки.

Енергетичні залежності утворення S^+, S_2^+ та S_3^+. На рис. 4 представлена енергетична залежність утворення іону S^+. Нагадаємо, що найбільш ймовірними каналами утворення монокатіона сірки являються безпосередня іонізація атома сірки, яка відбуваються за схемою:

$$S + e^- = S^+ + 2e^-,$$

а також дисоціативна іонізація молекули S_n за схемою

$$S_n + e^- = S^+ + S_{n-1} + 2e^-.$$

Оскільки при даних експериментальних умовах присутність атомарної сірки [4] практично неможлива, то основний вклад в іонний струм S^+ здійснюється за рахунок дисоціативних процесів. Утворення фрагментного іона S^+ може відбуватися в основному за рахунок процесів дисоціативної іонізації при взаємодії електронів з молекулами S_8, S_6 та S_2. Значення енергії появи іона S^+ в роботах [8, 9], яке було визначено методом фотоіонізації, становило 14,7 еВ. Енергія появи, отримана з кривої іонізації (рис. 4), становить 13,55 ± 0,25 еВ, яка є близькою до значення отриманого в роботах [10, 11]. Хід кривої ефективності іонізації для іона S^+ відображає монотонний ріст від порогу до 17 еВ, після чого відбувається невелика зміна нахилу, що свідчить про включення додаткових каналів дисоціації в утворення даного іона.

Крива ефективності іонізації S_2^+ показана на рис. 5. Як відомо молекула S_2 є найбільш стабільною серед молекул з малим числом атомів сірки. Джерелами формування таких іонів S_2^+ можуть бути як процеси безпосередньої іонізації молекул S_2, так і дисоціативні процеси іонізації, пов'язані з фрагментацією молекул S_6 та S_8 під дією електронного удару.

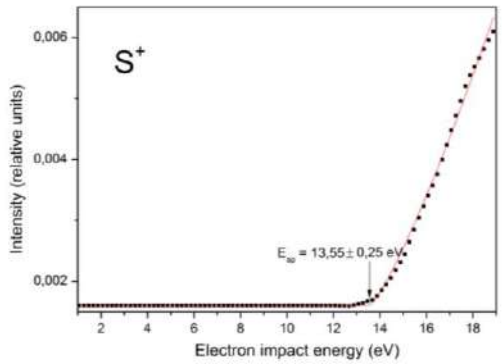


Рис. 4. Енергетична залежність утворення іона S^+.

Визначений нами потенціал іонізації молекули S_2 становить 9,61 ± 0,25 еВ. На кривій ефективності іонізації S_2^+ (рис. 5) чітко виділяються особливості у вигляді невеликих максимумів. Максимум при енергії 12,94 ± 0,25 еВ свідчить про утворення іона S_2^+ внаслідок процесу дисоціативної іонізації молекули S_6 за схемою:

$$S_6 + e^- = S_2^+ + S_4 + 2e^-.$$

Наступний максимум при енергії 17 еВ найімовірніше пов'язаний з утворенням збуджених станів іона S_2^+.

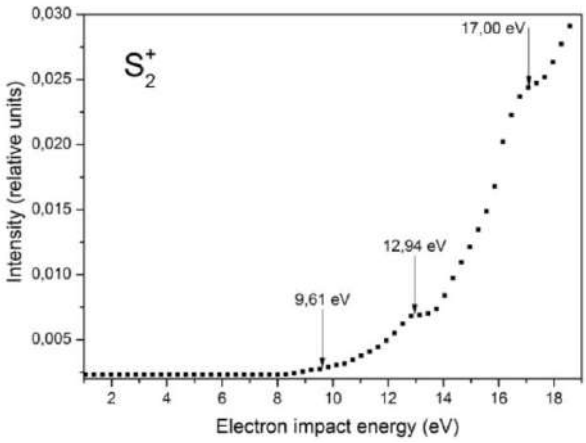


Рис. 5. Енергетична залежність утворення іона S_2^+.

Основними каналами утворення іонів S_3^+ є дисоціативна іонізація молекул S_6 та S_8, а також пряма іонізація молекули S_3. З кривої ефективності іонізації S_3^+ (рис. 6) було визначено потенціал іонізації молекули S_3, якої становить 9,61 ± 0,25 еВ.

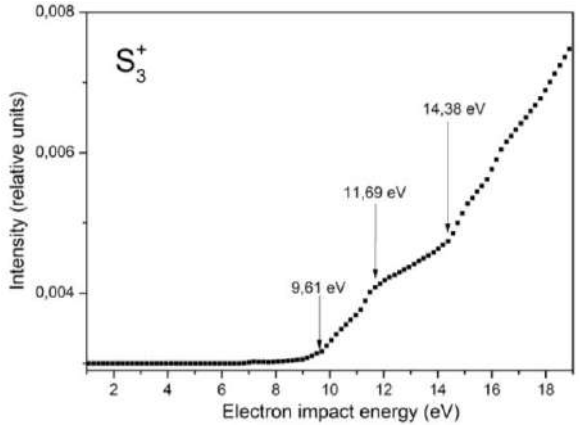


Рис. 6. Енергетична залежність утворення іона S_3^+.

Зміна нахилу кривої при енергії 11,69 еВ свідчить про утворення іона S_3^+ за рахунок дисоціативної іонізації молекули S_8 за схемою:

$$S_8 + e^- = S_3^+ + S_5 + 2e^-.$$

Що стосується особливості при енергії 14,38 еВ (див. рис. 6), то вона, на нашу думку, відповідає енергії при якої іон S_3^+ може утворюватися за рахунок фрагментації молекули S_6.

Висновки

Аналізуючи результати досліджень парів сірки за допомогою мас-спектрометрії електронного удару можна зробити наступні висновки:

У мас-спектрі сірки при температурі T = 390 К спостерігаються піки, що відповідають іонам сірки S_n^+ (n = 1 - 6), а також чітко відображені ізотопні піки сірки.

З отриманих мас-спектрів вивчено картину фрагментації циклічної молекули сірки S_8. Показано, що основним каналом розпаду молекули під дією електронного удару є дисоціативна іонізація молекули S_8 з утворенням фрагментів S_2^+ та S^+.

В інтервалі температур T=320÷670 К досліджено температурні залежності і встановлено, що інтенсивність іона S_6^+, є більшою за інтенсивності S_3^+ і S_4^+ до T=570 К, а після: навпаки зростає інтенсивність іонів S_3^+ і S_4^+. Це можна пояснити додатковим вкладом в інтенсивність утворення цих іонів за рахунок термічного розпаду молекул сірки.

Виміряні енергетичні залежності ефективності іонізації при утворенні іонів S^+, S_2^+ та S_3^+, з порогових ділянок яких визначені енергії прямої і дисоціативної іонізації відповідних молекул.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Greenwood N. and Earnshaw A. / Chemistry of the Elements, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997. - P. 645–662.
2. Federman S.R. and Cardelli J.A. / Atomic Physics with the Goddard High-Resolution Spectrograph on the Hubble Space Telescope. I. Oscillator Strengths for Neutral Sulfur // Astrophys J., 1995. - 452, 269.
3. Meyer B. Elemental sulfur // Chem. Rev., 1976. - 76(3), 367.
4. Berkowitz J. and Marquart J.R. Equilibrium Composition of Sulfur Vapor // J. Chem. Phys., 1963. – V. 39. – P. 275-283.
5. *Encyclopedia of the Solar System* 2nd ed., edited by Lucy-Ann McFadden, Paul R. Weissman, and Torrence V. Johnson, Elsevier Inc., London, 2007. - Chap. 22.
6. Rosen B. Spectroscopic data relative to diatomic molecules // International Tables of Selected Constants. Pergamon Press, Oxford, 1970. – v. 17.
7. Завилопуло А.Н., Микита М.И., Шпеник О.Б. Масс-спектрометрическое исследование угольных газов из образцов низкой и высокой степеней углефикации // ЖТФ, 2012. – 82. - 30.
8. Berkowitz J., Chupka W.A. Photoionization of High Temperature Vapors. VI. S_2, Se_2 and Te_2 // J. Chem. Phys., 1969. – V. 50, P. 4245-4250.
9. Liao C., Ng C. Molecular beam photoionization study of S_2 // J. Chem. Phys., 1986. – V. 84. – P. 778-782.

10. Piacente V., Bardi G. et al. The vapour pressure over Ga_2S_2 and Ga_2Se_2 // J. Chem. Thermodyn., 1976. – 8. – 391.

11. Berkowitz J., Chupka W.A. Vaporization Processes Involving Sulfur // J. Chem. Phys., 1964. - V. 40. – P. 287-295.

Стаття надійшла до редакції 25.10.2012

A.N. Zavilopulo, M.I. Mykyta, A.N. Mylymko
Institute of Electron Physics, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
21 Universytetska Str., 88017, Uzhhorod

MASS SPECTROMETRY OF SULPHUR VAPOR

Mass spectrometric studies of sulfur vapor with electron impact ionization were carried out in this work. Mass spectra of sulfur vapor in the temperature range of source molecules from 320 to 670 K at the energy of ionizing electrons E_i = 70 eV were obtained. The isotopic composition of sulphur molecules and ions temperature behaviour of S_n^+ (n = 1 - 6) were analysed from the obtained mass spectra. Measurements of ionization efficiency dependences of major ions of sulphur are carried out, and the ionization energy of parent molecular and appearance energy of fragment ions were defined.

Keywords: electron impact ionization mass spectrometry, sulphur molecule, ionization energy, appearance energy.

М.И. Микита, А.Н. Завилопуло, А.Н. Мылымко
Институт электронной физики НАН Украины
ул. Университетская, 21, Ужгород, 88017

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ПАРОВ СЕРЫ

В работе приведены результаты масс-спектрометрических исследований паров серы методом электронного удара. Получены масс-спектры паров серы в интервале температур 320 - 670 К, при энергии ионизирующих электронов E_i = 70 эВ. Анализ полученных масс-спектров показал особенности изотопного состава ионов S_n^+(n = 1 - 6) молекул серы в разных температурных режимах. Измерены энергетические зависимости эффективности ионизации атомов и молекул серы, определены энергии ионизации и энергии появления ионов фрагментов в процессе диссоциативной ионизации.

Ключевые слова: масс-спектрометрия электронного удара, молекула серы, энергия ионизации, энергия появления.

УДК 539. 186

П.П. Маркуш
Інститут електронної фізики НАН України, вул. Університетська, 21, Ужгород, 88017
e-mail: 1988.markus@gmail.com

ІОНІЗАЦІЯ ПАРІВ СЕЛЕНУ ПОВІЛЬНИМИ ЕЛЕКТРОНАМИ

В даній роботі досліджено процеси утворення позитивних іонів селену у газовій фазі повільними моноенергетичними електронами. Виміряно енергетичну залежність повного перерізу іонізації селену в діапазоні енергій від порогу до 16 еВ. На енергетичній залежності повного перерізу іонізації селену у припороговій області ідентифіковано потенціали іонізації молекул Se_8, Se_6, Se_2, Se_4, Se_3 та атома Se. Встановлено, що іони фрагментів Se^+, Se_2^+, Se_3^+ дають внески в повний переріз іонізації селену у газовій фазі та визначено їх енергій появи.

Ключові слова: повільні електрони, кластери, іонізація, гіпоциклоїдальний електронний спектрометр, енергія появи іонів.

Вступ

Селен − напівпровідник, який має відмінні фотоелектричні і фотопровідні властивості. Завдяки цьому він широко використовується у фотоелементах, сонячних батареях та різних напівпровідникових пристроях.

Характерною особливістю його є чутливість до зміни температури у газовій фазі. Відомо з експериментів [1, 2], що процес випаровування селену супроводжується утворенням різних його модифікацій Se_n (n=2-8). Молекули селену з кількістю атомів більше трьох можна віднести до кластерних систем, які в багатьох аспектах являють собою стан матерії, що знаходиться за властивостями між атомами і молекулами з одного боку і твердими тілами з іншого.

Важливу інформацію про властивості нейтральних кластерів можна отримати вивчаючи їх іонізацію при зіткненні з електронами низьких енергій. У зв'язку цим, метою даної роботи є дослідження процесів іонізації та фрагментації молекул селену повільними моноенергетичними електронами.

Експериментальна частина

Для вивчення процесів утворення позитивних іонів селену у газовій фазі нами було використано гіпоциклоїдальний електронний спектрометр (ГЕС) з паронаповненою коміркою (див. рис. 1). Детальний опис конструкції ГЕС та принцип його роботи наведено у роботі [3].

Отримання селену у газовій фазі здійснювалося за допомогою ефузійного джерела з резистивним нагрівом при температурі 180°С. Щоб отримати достатньо великий корисний сигнал на детектор іонів, струм електронів через паронаповнену комірку встановлювався рівним 120 нА. При цьому моноенергетичність електронного пучка складала $\Delta E_{1/2}$=0,2 еВ (повна ширина на половині висоти розподілу електронів), а контактна різниця потенціалів між катодом і коміркою була рівною 1,4 еВ. Ці параметри визначалися диференціюванням початкової ділянки вольт-амперної характеристики електронного пучка на колектор F1. Енергія електронів задавалась різницею потенціалів між катодом та паронаповненою коміркою (камера зіткнень) з кроком сканування 50 меВ та експозицією у точках виміру 1 с. На детектор іонів подавався витягуючий потенціал −1.5 В, що було достатнім для повного збору іонів із камери зіткнень. Протягом вимірів у робочій камері підтримувався вакуум не гірше $2x10^{-6}$ Торр. ГЕС поміщено в однорідне магнітне поле, що створюється парою кілець Гельмгольца діаметром 230 мм. Реєстрацію сигналів та керування процесом вимірів автоматизовано за

допомогою програми, розробленої нами для персонального комп'ютера, що дає можливість візуалізації виміряних залежностей в ході експерименту.

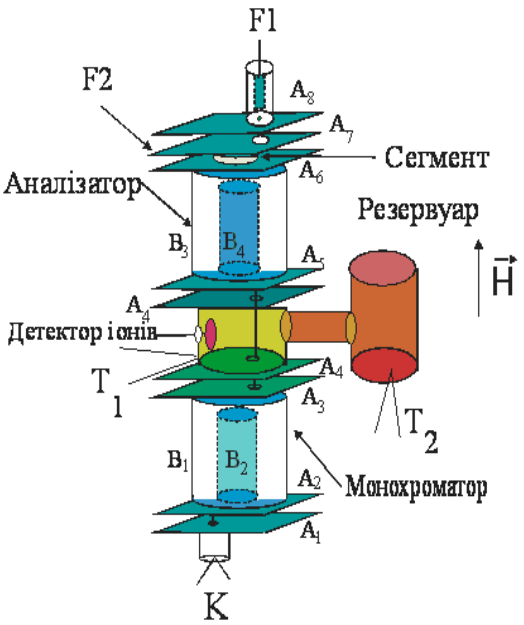


Рис. 1. Гіпоциклоїдальний електронний спектрометр з паронаповненою коміркою:
A_1-A_7 – електроди формування електронного пучка,
B_1-B_4 – електроди циліндричних конденсаторів,
T_1 і T_2 – термопари,
F1, F2 та A_8 – колектори електронів первинного пучка та розсіяних електронів.

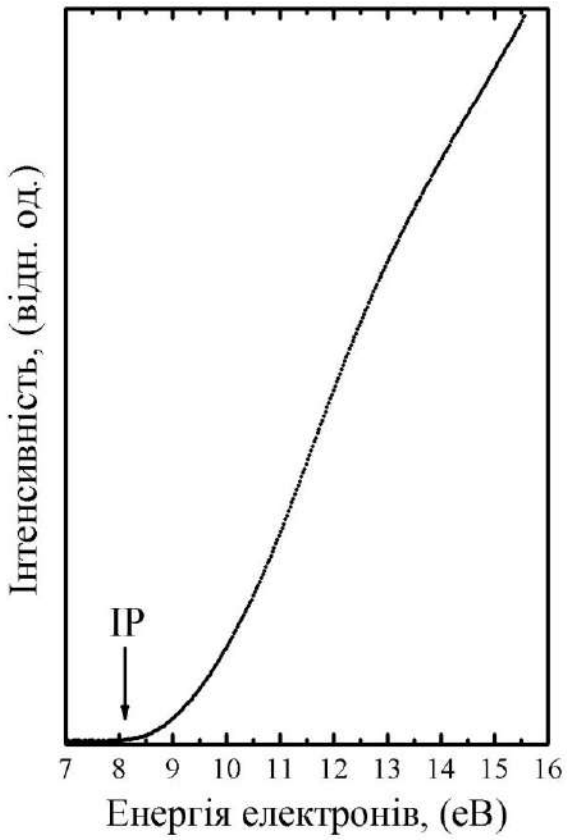


Рис. 2. Енергетична залежність повного перерізу іонізації селену в діапазоні енергій від порогу до 16 еВ.

Результати та обговорення

На рис. 2 представлена виміряна нами енергетична залежність повного перерізу іонізації селену повільними електронами в діапазоні енергій від порогу до 16 еВ. Проведений нами аналіз виміряної кривої показав, що на ній спостерігаються зміни нахилу у вигляді зломів. За допомогою спеціальної процедури апроксимації лінійних ділянок виміряної кривої нами були виділені ці зломи, точки перетину яких дають енергії появи нових каналів іонізації. Таким способом нами визначені поріг функції іонізації селену, що становить 8,05 еВ, та енергетичні положення виявлених зломів на виміряній кривій. Для ілюстрації на рис. 3 представлені лінійні ділянки енергетичної залежності повного перерізу іонізації селену у припороговій області.

Виникнення цих особливостей на функції іонізації в першу чергу зумовлено наступними процесами іонізації, внаслідок яких утворюються позитивні іони [4]:

1. Пряма іонізація:

$$M+e \rightarrow M^{+}+2e,$$

2. Дисоціативна іонізація:

$$M+e \rightarrow A^{+}+B+2e,$$

3. Фрагментація збудженого молекулярного іона:

$$M+e \rightarrow A^{+*}+B+2e$$

У таблиці 1 наведені потенціали іонізації молекул селену (IP), які визначені у роботах [5, 6] та енергетичні положення виявлених нами зломів у припороговій області. Як бачимо з таблиці 1, результати даної роботи задовільно узгоджуються з результатами роботи [5], у якій потенціали іонізації молекул селену визначалися методом фотоіонізації. Однак, спостерігається відмінність від результатів роботи [6], автори якої вивчали утворення позитивних іонів молекул селену електронним ударом.

Ця відмінність пояснюється великим кроком сканування енергії електронів, що у роботі [6] становив 0,3 еВ. За результатами роботи [5] енергетичні положення порогу 8,05 еВ та зломів, які виявлені нами при енергіях 8,32 еВ, 8,87еВ, 9,10 еВ, 9,39 еВ, 9,75 еВ, відповідають потенціалам іонізації молекул Se_8, Se_6, Se_2, Se_4, Se_3 та атома Se, відповідно.

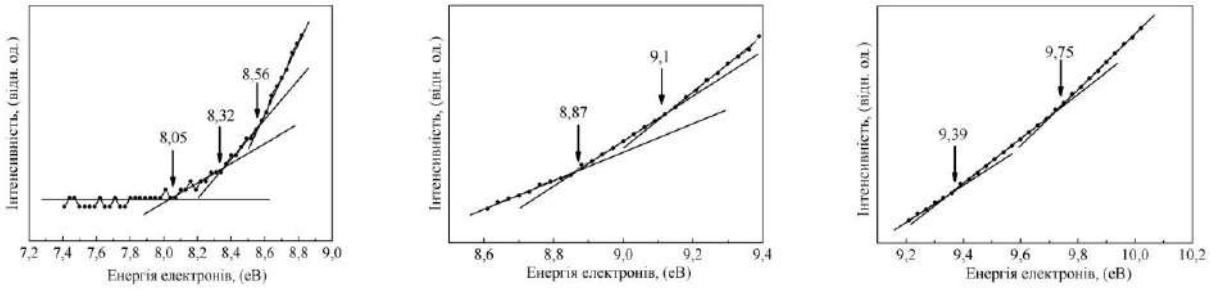


Рис. 3. Ділянки енергетичної залежності повного перерізу іонізації селену у припороговій області.

У роботі [5] проводилися теоретичні розрахунки з метою визначення енергій появи фрагментних іонів при фотодисоціації молекул селену та представлені відповідні реакції цих процесів. У подальшому будуть показані реакції фотодисоціації молекул селену (1-7) [5], внаслідок яких утворюються іони-фрагменти.

$Se_5+h\nu \rightarrow Se_3^+ + Se_2$ (1)
$Se_6+h\nu \rightarrow Se_2^+ + Se_4$ (2)
$Se_5+h\nu \rightarrow Se^+ + Se_4$ (3)
$Se_6+h\nu \rightarrow Se_2^+ + Se_3 + Se$ (4)
$Se_5+h\nu \rightarrow Se_3^+ + Se + Se$ (5)
$Se_5+h\nu \rightarrow Se^+ + Se + Se_3$ (6)
$Se_3+h\nu \rightarrow Se^+ + Se + Se$ (7)

Енергії їх появи співпадають з енергетичними положеннями виявлених нами зломів на виміряній кривій. У таблиці 2 наведені енергії появи (АЕ) фрагментних іонів молекул селену та результати даної роботи. Як бачимо з таблиці 2 енергетичні положення зломів при енергіях 10,50 еВ, 10,94 еВ, 12,24 еВ, 12,95 еВ, 13,55 еВ, 14,28 еВ та 14,74 еВ задовільно узгоджуються з енергіями появи фрагментних іонів Se^+, Se_2^+ і Se_3^+. Також слід відмітити, що ці іони переважно утворюються в результаті фотодисоціації молекул Se_3, Se_5 і Se_6. Звідси випливає, що у нашому експерименті найбільш імовірно відбуваються аналогічні процеси фотодисоціації за участю електронів.

Таблиця 1

Потенціали іонізації (IP) молекул селену

Молекули селену Se_n	IP, еВ електронами [5]	IP, еВ фотонами [6]	Наші результати, еВ
1	9,75±0,05	-	9,75±0,05
2	8,84±0,05	8,3±0,3	8,87±0,05
3	9,58±0,05	9,2±0,3	9,39±0,05
4	9,14±0,05	9,1±0,3	9,10±0,05
5	7,93±0,05	8,3±0,3	-
6	8,24±0,05	8,4±0,3	8,32±0,05
7	7,94±0,05	8,2±0,3	-
8	8,11±0,05	8,4±0,3	8,05±0,05

Таблиця 2

Енергії появи (АЕ) фрагментних іонів молекул селену

Реакції фотодисоціації №	Утворені іони фрагментів	АЕ, еВ [5]	Наші результати
1	Se_3^+	10,54	10,50
2	Se_2^+	10,79	10,94
3	Se^+	12,18	12,24
4	Se_2^+	12,90	12,95
5	Se_3^+	13,55	13,55
6	Se^+	14,28	14,28
7	Se^+	14,73	14,74

Висновки

Нами вперше ретельно виміряно повний переріз іонізації селену повільними електронами від порогу іонізації до 16 еВ з кроком сканування енергії електронів 50 меВ та моноенергетичністю електронного пучка 0,2 еВ.

На енергетичній залежності повного перерізу іонізації селену ідентифіковано потенціали іонізації молекул Se_8, Se_6, Se_2, Se_4, Se_3 та атома Se, що відображають склад парів селену при температурі 180 °С.

Встановлено, що процес дисоціативної іонізації молекул селену при зіткненнях з повільними електронами має важливе значення в досліджуваному нами діапазоні енергій електронів.

Автор щиро вдячний академіку НАН України О.Б. Шпенику, старшому науковому співробітнику Є.Е. Контрошу та науковому співробітнику І.В. Чернишовій за постійний інтерес до роботи, всебічну підтримку та корисні зауваження.

Робота виконувалась за фінансової підтримки міжнародного гранту №F183139 “Collegium Talentum”.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Berkowitz J. and Chupka W.A. Comment on the Composition of Selenium Vapor // J. Chem. Phys. – 1968. – V.48. – P. 5743-5744.
2. Berkowitz J. and Chupka W.A. Equilibrium Composition of Selenium Vapor; the Thermodynamics of the Vaporization of HgSe, CdSe, and SrSe // J. Chem. Phys. – 1966. – V.45. – P. 4289-4302.
3. Контрош Е.Э., Чернышова И.В., Шпеник О.Б. Припороговая ионизация магния электронным ударом // Опт. спектр. – 2006. – Т.101. – С. 570-578.
4. Rosinger W., Grade M., Hirschwald W. Detection of ion states of S_2 to S_8 by electron impact // Int. Journal of Mass Spectroscopy and Ion Physics. – 1983. – V.47. – P. 239-242.
5. Kooser K., Ha D.T., Itälä E., Laksman J. Size selective spectroscopy of Se microclusters // J. Chem. Phys. – 2012. – V.137. – P. 044304.1-9.
6. Tribollet B., Benamar A., Rayane D., Melinon P. and Broyer M. Experimental studies on selenium cluster structures // Z. Phys.D – 1993 – D.26. – P. 352-354.

Стаття надійшла до редакції 03.04.2013

P.P. Markush
Institute of Electron Physics, National Academy of Sciences of Ukraine
Universitetska Str., 21, Uzhhorod, 88017

POSITIVE IONIZATION OF SELENIUM VAPOR BY LOW ENERGY ELECTRON IMPACT

In this work, the formation of positive ions in selenium vapor by low energy electron impact has been studied. The energy dependence of the ionization cross section of selenium vapor was measured in the energy region from the threshold up to 16 eV. In the near threshold energy region, the ionization potentials of the Se_8, Se_6, Se_2, Se_4, Se_3 molecules and Se atom were identified. It has been found out that fragment ions gave yield to ionization cross section of selenium vapor as well as appearance energies of these ions were determined.

Keywords: low energy electrons, clusters, ionization, hypocycloidal electron spectrometer, ion appearance energies.

П.П. Маркуш
Институт электронной физики НАН Украины
ул. Университетская, 21, Ужгород, 88017

ИОНИЗАЦИЯ ПАРОВ СЕЛЕНА МЕДЛЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

В настоящей статье исследованы процессы образования положительных ионов селена в газовой фазе при взаимодействии с медленными моноэнергетическими электронами. Измерена энергетическая зависимость полного сечения ионизации селена в диапазоне энергий от порога до 16 эВ. На энергетической зависимости полного сечения ионизации селена идентифицированы потенциалы ионизации молекул Se_8, Se_6, Se_2, Se_4, Se_3 и атома Se. Установлено, что ионы фрагментов молекул селена дают вклады в полное сечение ионизации селена в газовой фазе и определены их энергии появления.

Ключевые слова: медленные электроны, кластеры, гипоциклоидальный электронный спектрометр, ионизация, энергия появления ионов.

УДК: 539.12

Е.М. Овсиюк[1], О.В. Веко[1], К.В. Казмерчук[1], А.И. Шелест[2]
[1]Мозырский государственный педагогический университет им. И.П. Шамякина,
ул. Студенческая, 28, 247760, Мозырь, Беларусь
e-mail: e.ovsiyuk@mail.ru, vekoolga@mail.ru, kristinash2@mail.ru
[2]Брестский государственный университет им. А.С. Пушкина,
бульвар Космонавтов, 21, 224016, Брест, Беларусь
e-mail: afanasie@tut.by

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА ЧАСТИЦЫ СО СПИНОМ 1 В ПОТЕНЦИАЛЕ МАГНИТНОГО МОНОПОЛЯ, НЕРЕЛЯТИВИСТСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Квантово-механическая частица со спином 1 исследуется в поле магнитного заряда в нерелятивистском приближении. После разделения переменных задача сводится к системе зацепляющихся дифференциальных уравнений второго порядка для трех радиальных функций. С помощью специального линейного преобразования система радиальных уравнений разделяется и задача сводится к исследованию трех уравнений одинаковой структуры, каждое из которых содержит в качестве параметра свой корень A_k $(k=1,\ 2,\ 3)$ кубического уравнения, возникающего при решении задачи приведения к диагональному виду смешивающей матрицы в системе уравнений. Анализ допускает обобщение на случаи присутствия сферически-симметричных потенциальных полей, в частности, кулоновского и осцилляторного.

Ключевые слова: магнитный монополь, уравнение Даффина–Кеммера, нерелятивистское приближение.

Введение: формализм Даффина–Кеммера

Используя тетрадный формализм Даффина–Кеммера, рассмотрим задачу о векторной частице в поле дираковского монополя [1]. Исходное уравнение в сферической тетраде имеет следующий вид [2]:

$$\left[i\,\beta^0\partial_t + i\left(\beta^3\,\partial_r + \frac{1}{r}(\beta^1\ j^{31} + \beta^2\ j^{32})\right) + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{r}\Sigma^k_{\theta,\phi} - M \right]\Phi(x) = 0\,,$$

$$\Sigma^k_{\theta,\phi} = i\,\beta^1\,\partial_\theta + \beta^2\,\frac{i\,\partial_\phi + (i\ j^{12} - k)\cos\theta}{\sin\theta}\,, \quad (1)$$

где $k = eg/\hbar c$ – квантующийся согласно Дираку [1] параметр $|k| = 1/2,\ 1,\ 3/2,\ 2,\ \ldots$

Разделение переменных

Компоненты сохраняющегося момента [1] задаются в этом базисе формулами [2]:

$$J^k_1 = l_1 + \frac{\cos\phi}{\sin\theta}\,(iJ^{12} - \kappa)\,,$$
$$J^k_2 = l_2 + \frac{\sin\phi}{\sin\theta}\,(iJ^{12} - \kappa)\,,$$
$$J^k_3 = l_3\,. \quad (2a)$$

Волновая функция с квантовыми числами $(\varepsilon,\ j,\ m)$ строится в виде [2]:

$$\Phi_{\varepsilon jm}(x) = e^{-i\varepsilon t}[\ f_1(r)D_k,\ f_2(r)D_{k-1},\ f_3(r)D_\kappa,$$
$$f_4(r)\,D_{k+1},\ f_5(r)\,D_{k-1},\ f_6(r)\,D_k,\ f_7(r)\,D_{k+1},$$
$$f_8(r)\,D_{k-1},\ f_9(r)\,D_k,\ f_{10}(r)\,D_{k+1}],\quad (2b)$$

где $D^j_{-m,\sigma}(\phi,\theta,0)$ – функции Вигнера. Квантовому числу j разрешено принимать значения:

$$k=\pm 1/2\,,\quad j=|k|,|k|+1,\ldots;$$
$$k=\pm 1,\pm 3/2,\ldots,\quad j=|k|-1,|k|,|k|+1,\ldots$$

При нахождении уравнений для радиальных функций $f_1,\ldots,f_{10}$ предстоит воспользоваться соотношениями [3]:

$$\partial_\theta\, D_{k-1}=a\, D_{\kappa-2}-c\, D_k\,,$$
$$\frac{-m-(k-1)\cos\theta}{\sin\theta}\, D_{k-1}=-a\, D_{k-2}-c\, D_k\,,$$
$$\partial_\theta\, D_k=(c\, D_{\kappa-1}-d\, D_{k+1})\,,$$
$$\frac{-m-k\cos\theta}{\sin\theta}\, D_k=-c\, D_{\kappa-1}-d\, D_{k+1}\,,$$
$$\partial_\theta\, D_{k+1}=(d\, D_k-b\, D_{k+2})\,,$$
$$\frac{-m-(k+1)\cos\theta}{\sin\theta}\, D_{k+1}=-d\, D_k-b\, D_{k+2}\,,$$
$$a=\frac{1}{2}\sqrt{(j+k-1)(j-k+2)}\,,$$
$$b=\frac{1}{2}\sqrt{(j-k-1)(j+k+2)}\,,$$
$$c=\frac{1}{2}\sqrt{(j+k)(j-k+1)}\,,$$
$$d=\frac{1}{2}\sqrt{(j-k)(j+k+1)}\,.$$

Среди радиальных уравнений выделим четыре, с помощью которых можно исключить нединамические переменные:

$$-(\frac{d}{dr}+\frac{2}{r})\, f_6-\frac{\sqrt{2}}{r}(c\, f_5+d\, f_7)=M\, f_1\,,$$
$$-i(\frac{d}{dr}+\frac{1}{r})\, f_2-i\frac{\sqrt{2}c}{r}\, f_3=M\, f_8\,,$$
$$i\frac{\sqrt{2}}{r}(c\, f_2-d\, f_4)=M\, f_9\,,$$
$$i(\frac{d}{dr}+\frac{1}{r})\, f_4+\frac{i\sqrt{2}d}{r}\, f_3=M\, f_{10}\,; \qquad (3)$$

оставшиеся шесть уравнений умножим на массовый параметр M:

$$i\varepsilon Mf_5+i(\frac{d}{dr}+\frac{1}{r})Mf_8+i\frac{\sqrt{2}c}{r}Mf_9-M^2 f_2=0,$$
$$i\varepsilon Mf_6+\frac{\sqrt{2}i}{r}(-cMf_8+dMf_{10})-M^2 f_3=0,$$
$$i\varepsilon Mf_7-i(\frac{d}{dr}+\frac{1}{r})Mf_{10}-i\frac{\sqrt{2}d}{r}Mf_9-M^2 f_4=0,$$
$$-i\varepsilon M\, f_2+\frac{\sqrt{2}c}{r}Mf_1-M^2\, f_5=0\,,$$
$$-i\varepsilon M\, f_3-\frac{d}{dr}Mf_1-M^2\, f_6=0\,,$$
$$-i\varepsilon M\, f_4+\frac{\sqrt{2}d}{r}Mf_1-M^2\, f_7=0\,. \qquad (4)$$

В системе (4), исключив нединамические переменные с помощью (3), перейдем к более симметричным обозначениям:

$$(f_2,f_3,f_4)-->(\Phi_1,\Phi_2,\Phi_3)\,,$$
$$(f_5,f_6,f_7)-->(E_1,E_2,E_3)\,;$$

в результате получим 6 уравнений в виде:

$$i\varepsilon ME_1+i(\frac{d}{dr}+\frac{1}{r})\left[-i(\frac{d}{dr}+\frac{1}{r})\Phi_1-i\frac{\sqrt{2}c}{r}\Phi_2\right]+$$
$$+i\frac{\sqrt{2}c}{r}\left[i\frac{\sqrt{2}}{r}(c\Phi_1-d\Phi_3)\right]-M^2\Phi_1=0\,,$$

$$i\varepsilon ME_2+\frac{\sqrt{2}i}{r}\left[-c\left(-i(\frac{d}{dr}+\frac{1}{r})\Phi_1-i\frac{\sqrt{2}c}{r}\Phi_2\right)+\right.$$
$$\left.+d\left(i(\frac{d}{dr}+\frac{1}{r})\Phi_3+\frac{i\sqrt{2}d}{r}\Phi_2\right)\right]-M^2\Phi_2=0\,,$$

$$i\varepsilon ME_3-i(\frac{d}{dr}+\frac{1}{r})\left[i(\frac{d}{dr}+\frac{1}{r})\Phi_3+\frac{i\sqrt{2}d}{r}\Phi_2\right]-$$
$$-i\frac{\sqrt{2}d}{r}\left[i\frac{\sqrt{2}}{r}(c\Phi_1-d\Phi_3)\right]-M^2\Phi_3=0\,,$$

$$-i\varepsilon M\Phi_1+\frac{\sqrt{2}c}{r}\left[-(\frac{d}{dr}+\frac{2}{r})E_2-\right.$$
$$\left.-\frac{\sqrt{2}}{r}(c\, E_1+dE_3)\right]-M^2E_1=0\,,$$

$$-i\varepsilon M\Phi_2-\frac{d}{dr}\left[-(\frac{d}{dr}+\frac{2}{r})E_2-\right.$$
$$\left.-\frac{\sqrt{2}}{r}(cE_1+d\, E_3)\right]-M^2E_2=0\,,$$

$$-i\varepsilon M\Phi_3+\frac{\sqrt{2}d}{r}\left[-(\frac{d}{dr}+\frac{2}{r})E_2-\right.$$
$$\left.-\frac{\sqrt{2}}{r}(cE_1+dE_3)\right]-M^2E_3=0\,. \qquad (5)$$

Нерелятивистское приближение

При осуществлении перехода в (5) к нерелятивистскому приближению [4] будем пользоваться методикой, апробированной в [5]. Большие Ψ_j и малые ψ_j компоненты будут вводиться соотношениями [2, 5]:

$$\Psi_j=\Phi_j+iE_j,\quad \psi_j=\Phi_j-iE_j\,. \qquad (6)$$

Одновременно выделяем энергию покоя формальной заменой $\varepsilon=(M+E)$; получаем три радиальных уравнения в приближении Паули для трех больших компонент Ψ_j:

$$\left(\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d}{dr}+2EM\right)\Psi_1-$$
$$-\frac{2\sqrt{2}c}{r^2}\Psi_2-\frac{4c^2}{r^2}\Psi_1=0\,,$$

$$\left(\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d}{dr}+2EM\right)\Psi_2-\frac{2(c^2+d^2+1)}{r^2}\Psi_2-$$
$$-\frac{2\sqrt{2}c}{r^2}\Psi_1-\frac{2\sqrt{2}d}{r^2}\Psi_3=0\,,$$

$$\left(\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d}{dr}+2EM\right)\Psi_3-$$
$$-\frac{2\sqrt{2}d}{r^2}\Psi_2-\frac{4d^2}{r^2}\Psi_3=0\,. \qquad (7)$$

Случай минимального значения *j*

Рассмотрим специально состояния с $j=|k|-1$. Для простоты ограничимся только $j=0$ при $k=+1$; соответствующая волновая функция не будет зависеть от угловых переменных $\theta,\ \phi$:

$$\Phi^{(0)}=e^{-i\varepsilon t}\,(\,0,\ f_2,0,0,\ f_5,0,0,\ f_8,0,0\,)\ , \qquad (8)$$

имеем только три нетривиальных радиальных уравнения:

$$i\varepsilon f_5+i(\frac{d}{dr}+\frac{1}{r})f_8-Mf_2=0\,,$$
$$-i\varepsilon f_2-Mf_5=0\,,$$
$$-i(\frac{d}{dr}+\frac{1}{r})f_2-Mf_8=0\,; \qquad (9)$$

т. е. задача сводится к уравнению для функции $F_2(r)=r^{-1}\ f_2(r)$:

$$\left(\frac{d^2}{dr^2}+\varepsilon^2-M^2\right)F_2=0\,.$$

Последнее дает знакомое по электронному случаю [2] решение экспоненциального типа, пригодное для описания «связанных состояний». После выполнения в системе (9) нерелятивистского приближения, приходим к

$$(\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d}{dr}+2EM)\Psi_1=0,$$
$$\Psi_1=\frac{e^{\pm\sqrt{-2ME}r}}{r}\,. \qquad (10)$$

Анализ радиальной системы при произвольном *j*

Возвратимся к уравнениям (7). С использованием обозначения

$$\frac{1}{2}r^2\left(\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d}{dr}+2EM\right)=\bar{\Delta} \qquad (11)$$

их можно представить в краткой матричной форме:

$$\bar{\Delta}\,\Psi=A\Psi\,,\quad \Psi=\begin{vmatrix}\Psi_1\\ \Psi_2\\ \Psi_3\end{vmatrix},$$

$$A=\begin{vmatrix}2c^2 & \sqrt{2}c & 0\\ \sqrt{2}c & c^2+d^2+1 & \sqrt{2}d\\ 0 & \sqrt{2}d & 2d^2\end{vmatrix}. \qquad (12)$$

Найдем линейное преобразование $\Psi = S\Psi'$, диагонализирующее правую часть системы (12). Уравнение для определения матрицы S и значений A_1, A_2, A_3 имеет вид:

$$\begin{vmatrix} 2c^2 - A_1 & \sqrt{2}c & 0 \\ \sqrt{2}c & c^2 + d^2 + 1 - A_1 & \sqrt{2}d \\ 0 & \sqrt{2}d & 2d^2 - A_1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} s_{11} \\ s_{21} \\ s_{31} \end{vmatrix} = 0,$$

$$\begin{vmatrix} 2c^2 - A_2 & \sqrt{2}c & 0 \\ \sqrt{2}c & c^2 + d^2 + 1 - A_2 & \sqrt{2}d \\ 0 & \sqrt{2}d & 2d^2 - A_2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} s_{12} \\ s_{22} \\ s_{32} \end{vmatrix} = 0,$$

$$\begin{vmatrix} 2c^2 - A_3 & \sqrt{2}c & 0 \\ \sqrt{2}c & c^2 + d^2 + 1 - A_3 & \sqrt{2}d \\ 0 & \sqrt{2}d & 2d^2 - A_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} s_{13} \\ s_{23} \\ s_{33} \end{vmatrix} = 0. \tag{13}$$

Найдем три диагональных элемента – корни кубического уравнения:

$$A^3 + rA^2 + sA + t = 0, \quad r = -(3M+1),$$
$$s = (N + 2M^2), \quad t = -(M-1)N, \tag{14}$$

где

$$c^2 + d^2 = \frac{j(j+1) - k^2}{2} = M > 0,$$
$$4c^2d^2 = \frac{j^2 - k^2}{2}\,\frac{(j+1)^2 - k^2}{2} = N \geq 0.$$

Делаем замену переменных

$$B = A + \frac{r}{3}, \qquad A = B + (M + \frac{1}{3}), \tag{15a}$$

получаем кубическое уравнение в приведенной форме: $B^3 + pB + q = 0$, где

$$p = \frac{3s - r^2}{3} =$$
$$= -\left((c^2 - d^2)^2 + 2(c^2 + d^2) + \frac{1}{3}\right) < 0;$$
$$q = \frac{2r^3}{27} - \frac{rs}{3} + t =$$
$$= -\left(\frac{4}{3}(c^2 - d^2)^2 + \frac{2}{3}(c^2 + d^2) + \frac{2}{27}\right) < 0. \tag{15b}$$

Поскольку $c^2 - d^2 = k/2$, то выражения для p, q можно преобразовать в следующие:

$$p = -\left(j(j+1) - \frac{3}{4}k^2 + \frac{1}{3}\right) < 0,$$
$$q = -\left(\frac{1}{3}j(j+1) + \frac{2}{27}\right) < 0. \tag{15c}$$

Приведем примеры результата численного расчета корней A_1, A_2, A_3 уравнения (14):

$k = \pm 1/2$	$j = 3/2$	$j = 5/2$	$j = 7/2$
	0.31	1.79	4.28
	1.73	4.24	7.75
	4.21	7.72	12.23

$k = \pm 1$	$j = 2$	$j = 3$	$j = 4$	$j = 5$
	0.68	2.62	5.59	9.57
	2.45	5.48	9.49	14.49
	5.36	9.40	14.42	20.43

Корни все вещественные и положительные, что указывает на отрицательность дискриминанта

$$D = (\frac{p}{3})^3 + (\frac{q}{2})^2. \tag{16}$$

Отрицательность D можно установить и аналитически, если воспользоваться подстановкой $j = |k| + n$.

Опишем вещественные корни аналитически:

$$\rho = \sqrt{-\frac{p^3}{27}}, \quad \cos\phi = -\frac{q}{2\rho};$$
$$B_1 = 2\sqrt{-\frac{p}{3}}\,\cos\frac{\phi}{3},$$
$$B_2 = 2\sqrt{-\frac{p}{3}}\,\cos(\frac{\phi}{3} + \frac{2\pi}{3}),$$
$$B_3 = 2\sqrt{-\frac{p}{3}}\,\cos(\frac{\phi}{3} - \frac{2\pi}{3}). \tag{17}$$

Корни A_j исходного кубического уравнения вычисляются по формулам (15*a*).

Элементы матрицы S можно найти из (13). Помня, что в каждой тройке уравнений независимыми являются только два, можно положить $s_{11} = 1, s_{22} = 1, s_{33} = 1$.

Найденное преобразование S_{ij} приводит систему дифференциальных уравнений к виду:

$$\begin{vmatrix} 1 & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & 1 & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \Psi'_1 \\ \Psi'_2 \\ \Psi'_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \end{vmatrix},$$

$$\bar{\Delta} \begin{vmatrix} \Psi'_1 \\ \Psi'_2 \\ \Psi'_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A_1 & 0 & 0 \\ 0 & A_2 & 0 \\ 0 & 0 & A_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \Psi'_1 \\ \Psi'_2 \\ \Psi'_3 \end{vmatrix}. \qquad (18)$$

Таким образом, задача сведена к трем уравнениям одного и того же типа:

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} + 2EM - \frac{L(L+1)}{r^2} \right) f(r) = 0,$$

$$L = -\frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} + 2A}. \qquad (19)$$

Обращаем внимание, что положительность корней $A = A_1, A_2, A_3$ обеспечивает существование положительного параметра L. В уравнение (19) можно ввести любой известный сферически-симметричный потенциал $U(r)$ (например, кулоновский или осцилляторный) и получить заведомо решаемую квантово-механическую задачу с известной структурой спектра энергии.

Осцилляторный потенциал

Рассмотрим случай добавленного осцилляторного потенциала. Задача сводится к решению трех уравнений одного и того же вида:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} + 2M(E - \frac{kr^2}{2}) - \frac{L(L+1)}{r^2} \right] f = 0. \qquad (20)$$

Переходим к переменной $x = \sqrt{Mk}\, r^2$:

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{3}{2x}\frac{d}{dx} - \frac{1}{4} + \frac{E\sqrt{M}}{2\sqrt{k}\, x} - \frac{L(L+1)}{4x^2} \right] f(x) = 0, \qquad (21a)$$

где

$$L(L+1) = 2A = \{2A_1, 2A_2, 2A_3\},$$

$$L = -\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + 2A} > 0; \qquad (21b)$$

параметры A_1, A_2, A_3 являются вещественными положительными корнями кубического уравнения, выражения для них были получены ранее. Вводим подстановку $f(x) = x^a e^{-bx} F(x)$, уравнение $(21a)$ принимает вид:

$$x\frac{d^2F}{dx^2} + \frac{1}{2}(4a + 3 - 4bx)\frac{dF}{dx} + \left[\frac{a(4a+2) - L(L+1)}{4x} - \frac{3}{2}b - 2ab + \frac{E\sqrt{M}}{2\sqrt{k}} + (b^2 - \frac{1}{4})x \right] F = 0. \qquad (22)$$

При $b = +1/2$, $a = +L/2$ уравнение упростится

$$x\frac{d^2F}{dx^2} + (L + 3/2 - x)\frac{dF}{dx} - \left(\frac{3}{4} + \frac{L}{2} - \frac{E\sqrt{M}}{2\sqrt{k}} \right) F = 0, \qquad (23)$$

это вырожденное уравнение гипергеометрического типа для функции $F(A, C; x)$ с параметрами:

$$A = \frac{1}{2}\left(\frac{3}{2} + L - E\sqrt{\frac{M}{k}} \right), \quad C = L + \frac{3}{2}.$$

Условие квантования $A = -n$ приводит к спектру энергии:

$$E = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{k}{M}}\,(\frac{3}{2} + L + 2n). \qquad (24)$$

Трем подклассам решений отвечают спектры E_i $(i = 1,\ 2,\ 3)$:

$$E_i = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{k}{M}}\,(\frac{3}{2} + L_i + 2n),$$

$$L_i = -\frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} + 2A_i}. \qquad (25)$$

Кулоновское поле притяжения

Учтем дополнительное кулоновское поле притяжения в полученном радиальном уравнении согласно

$$\left(\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d}{dr}+2M(E+\frac{\alpha}{r})-\frac{L(L+1)}{r^2}\right)f(r)=0\,, \tag{26}$$

где

$$L(L+1)=2A=\{2A_1,\,2A_2,\,2A_3\},$$

$$L=-\frac{1}{2}\pm\sqrt{\frac{1}{4}+2A}\,.$$

Перейдем к безразмерной переменной $x=\sqrt{-2ME}\;r$, тогда

$$\left[\frac{d^2}{dx^2}+\frac{2}{x}\frac{d}{dx}-1+\frac{B}{x}-\frac{L(L+1)}{x^2}\right]f=0\,,$$

$$-\frac{\alpha\sqrt{-2ME}}{E}=B>0\,. \tag{27}$$

Решение уравнения (27) ищем в виде: $f=x^L e^{-x}F(x)$. В переменной $z=2x$ уравнение (27) сводится к вырожденному гипергеометрическому виду:

$$z\frac{d^2F}{dz^2}+(2L+2-z)\frac{dF}{dz}+(\frac{B}{2}-L-1)\,F=0.$$

Известным условием обрыва ряда до полинома является $\alpha=-n,\ n=0,\ 1,\ 2,\ ...;$ только полиномиальный вид функций допустим, поскольку любой конечной степени полином на бесконечности будет скомпенсирован экспоненциальным фактором e^{-x}. Это приводит к следующему правилу квантования уровней энергии:

$$-\frac{B}{2}+L+1=-n\quad\Rightarrow\quad\frac{B}{2}=n+L+1\,.$$

С учетом выражения (27) для параметра B получаем

$$-\frac{\alpha\sqrt{-2ME}}{2E}=n+L+1\quad\Rightarrow$$

$$E=-\frac{1}{2}\frac{\alpha^2 M}{(n+L+1)^2}\,. \tag{28a}$$

Имеем три серии уровней энергий в соответствии с тремя значениями для L:

$$L_i=-\frac{1}{2}+\sqrt{\frac{1}{4}+2A_i}\,,$$

$$E_i=-\frac{1}{2}\frac{\alpha^2 M}{(n+L_i+1)^2}\,. \tag{28b}$$

Заключение

Таким образом, в нерелятивистском приближении исследована векторная частица в поле монополя. Построены точные решения для всех значений обобщенного полного момента *j*. Учтено дополнительное присутствие кулоновского поля притяжения, получены спектры для частицы со спином 1, модифицированные присутствием внешнего монопольного потенциала.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стражев В.И., Томильчик Л.М. Электродинамика с магнитным зарядом / Минск: Наука и техника, 1975. – 336 с.
2. Редьков В.М. Тетрадный формализм, сферическая симметрия и базис Шредингера / Минск: Белорусская наука, 2010. - 339 с.
3. Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента / Ленинград: Наука, 1975. – 439 с.
4. Богуш А.А., Кисель В.В., Токаревская Н.Г., Редьков В.М. // Весці НАНБ. Сер. фіз.-мат. навук 2, 2002. - С. 61-66.

5. Овсиюк Е.М., Кисель В.В., Крылов Г.Г., Редьков В.М. Квантовая механика в однородном магнитом поле: новые задачи / Мозырь: Мозырский государственный педагогический университет, 2011. – 232.

Стаття надійшла до редакції 01.04.2013

E.M. Ovsiyuk[1], O.V. Veko[1], K.V. Kazmerchuk[1], A.I. Shelest[2]
[1]Mozyr State Pedagogical University named after I.P. Shamiakin,
28 Studencheskaya Str., 247760, Mozyr, Belarus
e-mail: e.ovsiyuk@mail.ru, vekoolga@mail.ru, kristinash2@mail.ru
[2]Brest State University named after A.S. Pushkin,
21 Boulevard of Cosmonauts, 224016, Brest, Belarus
e-mail: afanasie@tut.by

QUANTUM MECHANICS OF A SPIN 1 PARTICLE IN THE MAGNETIC MONOPOLE POTENTIAL, NON-RELATIVISTIC APPROXIMATION

Spin 1 particle is treated in presence of magnetic monopole in nonrelativistic approximation. After separation of the variables the problem is reduced to the system of three interrelated equations, which can be disconnected with the use of special linear transformation making the mixing matrix diagonal. As result, there arise three separated differential equations which contain roots A_i $(i = 1, 2, 3)$ of a cubic algebraic equation as parameters. The algorithm permits extension to the presence of external spherically symmetrical fields, in particular, Coulomb and oscillator ones.

Keywords: magnetic monopole, Duffin–Kemmer equation, the non-relativistic approximation.

Е.М. Овсіюк[1], О.В. Веко[1], К.В. Казмерчук[1], А.І. Шелест[2]
[1]Мозирський державний педагогічний університет ім. І.П.Шамякіна, Мозир, Білорусь
e-mail: e.ovsiyuk@mail.ru, vekoolga@mail.ru, kristinash2@mail.ru
2Брестський державний університет ім. О.С. Пушкіна,
бульвар Космонавтів, 21, 224016, Брест, Білорусь
e-mail: afanasie@tut.by

КВАНТОВА МЕХАНІКА ЧАСТКИ ЗІ СПІНОМ 1 У ПОТЕНЦІАЛІ МАГНІТНОГО МОНОПОЛЯ, НЕРЕЛЯТИВІСТСЬКЕ НАБЛИЖЕННЯ

Квантово-механічна частка зі спіном 1 досліджується в поле магнітного заряду в нерелятивістському наближенні. Після розділення змінних завдання зводиться до системи зачіпляються диференціальних рівнянь другого порядку для трьох радіальних функцій. За допомогою спеціального лінійного перетворення система радіальних рівнянь розділяється і завдання зводиться до дослідження трьох рівнянь однакової структури, кожне з яких містить в якості параметра свій корінь кубічного рівняння, що виникає при вирішенні завдання приведення до діагонального вигляду змішаної матриці в системі рівнянь. Аналіз допускає узагальнення на випадки присутності сферично-симетричних потенційних полів, зокрема, кулонівського і осцілляторного.

Ключові слова: магнітний монополь, рівняння Даффін-Кеммерих, нерелятивістське наближення.

УДК 577.112.3; 535.372

М.І. Мигович, В.А. Кельман
Інститут електронної фізики НАН України, 88017, Ужгород, вул. Університетська, 21
e-mail: m_migovich@rambler.ru

ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ АЛАНІНУ ПІД ДІЄЮ ЛАЗЕРНОГО ОПРОМІНЕННЯ

Досліджено спектри фотолюмінесценції порошку та водного розчину аланіну під дією лазерного опромінення різними довжинами хвиль. Виміряно спектральну залежність коефіцієнта молярної екстинкції водного розчину аланіну. На основі аналізу особливостей спектрів фотолюмінесценції та фотопоглинання визначено значення енергії першого збудженого синглетного стану аланіну у водному розчині..

Ключові слова: аланін, лазерне збудження люмінесценції, спектри фотолюмінесценції, спектри поглинання, особливості спектрів.

Вступ

Електронна структура молекул складних органічних сполук може бути встановлена на основі аналізу особливостей їх спектрів фотопоглинання та фотолюмінесценції. Причому дослідження спектрів люмінесценції дозволяє не тільки судити про стан молекул у системі, але й досліджувати взаємодію між молекулами. Положення максимумів на спектрах люмінесценції відповідає рівням електронного збудження, на яких молекула може зберігати поглинену енергію.

Амінокислоти – це органічні сполуки, до складу яких входять основна аміно ($-NH_2$) і кислотна карбонільна (-COOH) функціональні групи. Часто амінокислоти можуть існувати у формі так званого цвіттер-іона. Вони є основними компонентами білків, беруть участь у всіх життєво-важливих процесах поряд з нуклеїновими кислотами, вуглеводами і ліпідами.

Предметом даного дослідження є α-амінокислота, яка входить до складу білків, а саме – D,L-аланін (NH_2-CH-CH_3-COOH), який належить до замінних амінокислот (виробляється самим організмом). За полярністю бокового R-ланцюга аланін належить до неполярних амінокислот. Хімічна структура молекули показана на рис. 1.

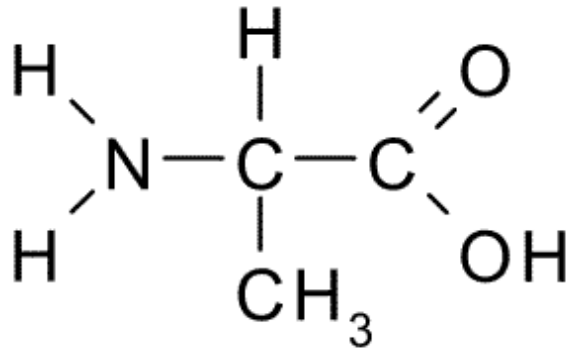


Рис. 1. Хімічна структура молекули аланіну.

Спектри фотолюмінесценції та поглинання кристалів L-аланіну експериментально були досліджені в [1]. Отримана смуга випромінювання фотолюмінесценції знаходилась в інтервалі 350 – 600 нм. На основі аналізу спектру поглинання було оцінено ширину забороненої зони L-аланіну на рівні ~ 5 еВ. В роботі [2] було вивчено вплив гамма-опромінення на оптичні характеристики монокристалів L-аланіну та встановлено, що зі збільшенням дози опромінення інтенсивність фотолюмінесценції збільшується. В [3] досліджено центри забарвлення в опромінених кристалах L-аланіну за допомогою методів резонансного комбінаційного розсіювання та фотолюмінесценції, що збуджувалися 9-ма лініями Ar^+-лазера та 632 нм лінією He-Ne лазера.

Нами для вивчення енергетичної структури аланіну експериментально досліджено спектри фотолюмінесценції водного розчину і порошку D,L-аланіну при збудженні лазерними джерелами різних довжин хвиль та фотопоглинання водного розчину.

Методика і техніка експерименту

Для збудження фотолюмінесценції було використано азотний лазер (λ=337 нм) та переналаштовуваний за довжиною хвилі титан-сапфіровий лазер CF 131A (друга гармоніка λ = 380 нм, третя гармоніка λ = 253 нм). Тривалість лазерних імпульсів становила 5 – 20 нс, а частота повторення імпульсів - 10 Гц для 253 і 380 нм, 100 Гц для 337 нм. Енергія ж імпульсів становила 20 мкДж (253 нм), 9 мкДж (337 нм) та 220 мкДж (380 нм).

Рідинні і твердотільні зразки (мішені) опромінювались шляхом вільного введення несфокусованого лазерного променя діаметром 2 мм у кварцову кювету завтовшки 2 мм з відповідними зразками (рис. 2). В усіх випадках зображення люмінесцентної зони кварцовою лінзою f = 75 мм з масштабуванням 1:1 проектувалося на вхідну щілину монохроматора MS 7504i з дифракційною решіткою 150 штр/мм та зворотною дисперсією 8,78 нм/мм. Перед вхідною щілиною монохроматора зазвичай встановлювались світлофільтри: БС-3 при збудженні довжиною хвилі 253 нм, ЖС-10 при 337 нм та ЖС -11 при 380 нм. Ці фільтри надійно поглинали розсіяне випромінювання лазерів збудження, “очищаючи” від нього люмінесцентне випромінювання зразків аланіну. Інтегровані в часі спектри люмінесценції реєструвалися CCD-камерою HS 101H та ПК. Ширина вхідної щілини монохроматора у більшості випадків складала 0,5 мм, а час накопичення сигналу – 30 сек. Усі виміри було проведено при кімнатній температурі. Концентрація водного розчину аланіну була рівною 0,056 моль/л. Її вибір здійснювався таким чином, аби поглинання на довжині випромінювальної зони – нитки завдовжки 4 см (глибина кювети), було незначним. Сама ж нитка була орієнтована так, що вона прилягала до вихідного вікна кювети з метою усунення власного поглинання та ефекту перевипромінювання.

Для вимірювання спектрів поглинання водного розчину аланіну в ближній УФ-області була використана дейтерієва лампа ДДС-30.

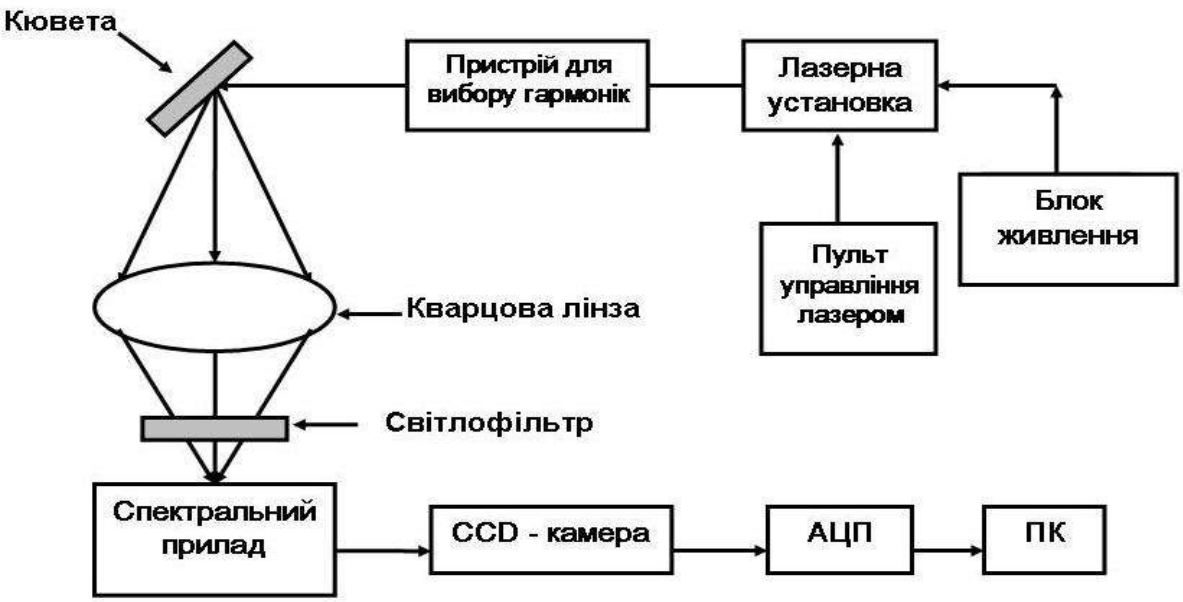


Рис. 2. Схема експериментальної установки.

Результати та обговорення

Спектри люмінесценції водного розчину аланіну представлені на рис. 3. Інтенсивність фотолюмінесценції наведена у відносних і порівнюваних одиницях. Видно, що зі збільшенням довжини хвилі лазера збудження спостерігається довгохвильовий зсув положення спектрів люмінесценції та головних максимумів випромінювання. Основні максимуми інтенсивності фотолюмінесценції знаходяться в інтервалі 433 – 464 нм. Виражений потужний пік 434 нм, що реєструється при збудженні фотолюмінесценції довжиною хвилі 380 нм, відповідає комбінаційному розсіюванню лазерного опромінення на молекулах води. Адже відомо [4], що симетричні та асиметричні моди поздовжніх коливань молекул води у рідкому стані відповідають частотам 3280 $см^{-1}$ та 3490 $см^{-1}$. Ці зсуви якраз і належать піку 434 нм, що систематично спостерігається при збудженні водних розчинів та порошкових мішеней відчутної вологості.

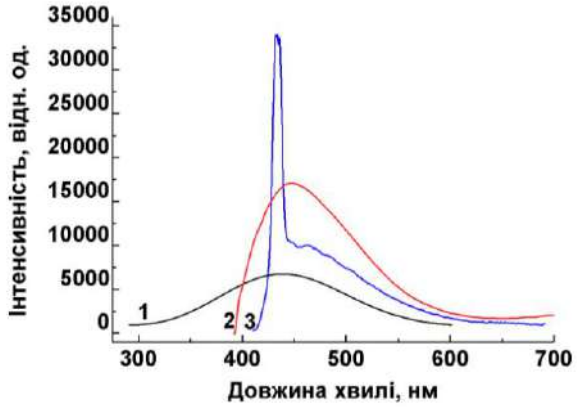


Рис. 3. Спектри фотолюмінесценції водного розчину аланіну під дією лазерного опромінення: 1 – 253 нм, 2 – 337 нм, 3 – 380 нм.

Спектри фотолюмінесценції порошкових мішеней зображені на рис. 4. Головні риси отриманих спектрів здебільшого корелюють зі спектрами розчинів. При порівнянні ж їх між собою можна побачити, що для порошкового зразка положення спектрів та головних максимумів випромінювання дещо зміщені в короткохвильову частину спектру щодо спектрів фотолюмінесценції розчину. Основні ж піки випромінювання спостерігаються в інтервалі 330 – 452 нм, що узгоджується з результатами [1] та [5]. В [1] спектр фотолюмінесценції кристалічного L-аланіну, записаного при T=300 K, лежить в діапазоні 350 – 600 нм, а максимуми випромінювання спостерігаються при 340 – 530 нм. В [5] представлено спектр фотолюмінесценції оксалату L-аланіну при збудженні довжиною хвилі 300 нм. Тут спостерігається широкий пік з центром у точці 440 нм. Максимальну інтенсивність піку пов'язують з протонуванням карбоксильної групи амінокислоти. Всі основні особливості виміряних спектрів приведені в таблиці 1.

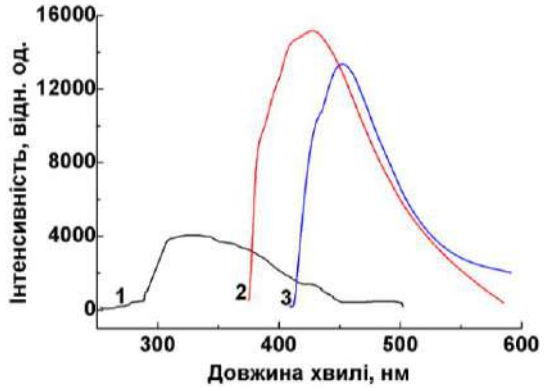


Рис. 4. Спектри фотолюмінесценції порошку аланіну під дією лазерного опромінення: 1 – 253 нм, 2 – 337 нм, 3 – 380 нм.

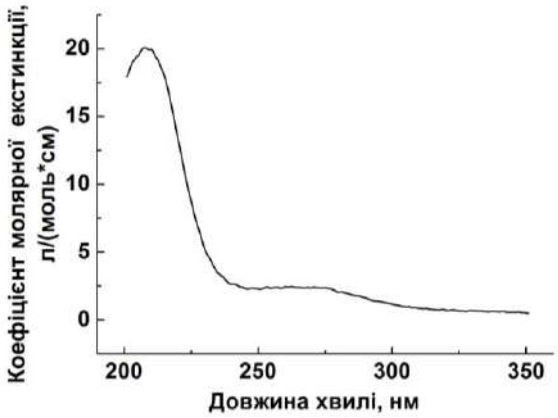


Рис. 5. Залежність коефіцієнта молярної екстинкції водного розчину аланіну від довжини хвилі.

На рис. 5 показано спектральну залежність коефіцієнта молярної екстинкції водного розчину аланіну. Ця залежність була отримана шляхом вимірювання спектру

поглинання і подальшим розрахунком з використанням виразу $\xi = -\frac{1}{cl}\ln\tau$. Тут $\tau = \frac{I}{I_0}$ – пропускання розчину; I та I_0 – інтенсивності світла, що пройшло крізь кювету з водним розчином і без нього, відповідно; c – концентрація розчину (моль/л), l – товщина кювети (в сантиметрах). Зазначимо, що отриманий спектр поглинання непогано узгоджується з відомостями бази даних NIST, а також є цілком подібним до спектрів поглинання кристалічних зразків. Таким чином, ми можемо стверджувати про певну відповідність властивостей аланіну у вигляді порошку та водного розчину. Лінійною апроксимацією довгохвильової частини смуги поглинання до перетину з віссю абсцис отримана оцінка довгохвильового краю поглинання ~ 320 нм або ж значення енергії E(S1) першого збудженого синглетного стану аланіну у водному розчині ~ 3,9 еВ.

Спектри люмінесценції, отримані збудженням лазерними джерелами різних довжин хвиль, як для порошкової мішені (рис. 4), так і для розчину (рис. 3), не співпадають між собою. Це означає, що має місце відхилення від правила Каші, згідно з яким спектри люмінесценції є тотожними при збудженні будь-якою довжиною хвилі в межах смуги поглинання. Щодо фотолюмінесценції під дією опромінення 337 та 380 нм найбільш вірогідними є два припущення.

По-перше, як видно з рис. 5, поглинання на цих довжинах хвиль, які перебувають поза основною смугою 240 нм, є хоч і достатньо малим, але ж скінченим. Тому при використанні лазерних джерел порівняно великої потужності фотолюмінесценція все ж таки легко збуджується.

Таблиця 1

Спектральне положення основних максимумів фотолюмінесценції аланіну

Мішень	Лазер збудження		Фотолюмінесценція		
	λ_{exc}, nm	E_{exc}, eV	$\lambda_{ph}^{\max}$, nm	I, a.u.	$E_{ph}^{\max}$, eV
Водний розчин	253	4.90	433	7081	2,86
	337	3.68	447	17077	2,77
	380	3.26	464	10023	2,67
Порошок	253	4.90	330	4065	3,76
	337	3.68	428	15172	2,90
	380	3.26	452	13350	2,74

По-друге, в числі вірогідних причин слід розглядати пряме збудження триплетного стану T_1 аланіну.

Припущення, що ми тут спостерігаємо двофотонне збудження, як це, наприклад, було здійснено в [6], не розглядається нами як ймовірне, адже воно не узгоджується з довгохвильовим зсувом спектрів фотолюмінесценції порівняно до збудження лазером 253 нм.

Зазначимо, що відхилення від правила Каші спостерігалися вже і раніше [7]. Нарешті, не можна зовсім відкинути й таку можливість, що спостережуване відхилення завдячує фотозбудженню домішкових молекул.

Висновки

В даній роботі досліджено та проаналізовано спектри поглинання та фотолюмінесценції порошку аланіну та його водного розчину. Збудження фотолюмінесценції здійснювалося лазерними джерелами різних довжин хвиль (253, 337, 380 нм). Було встановлено, що спектри фотолюмінесценції та головні максимуми

інтенсивності випромінювання аланіну зміщуються в довгохвильову область зі збільшенням довжин хвилі опромінення як у порошкоподібному так і в розчиненому у воді станах. Виявлено окремий гострий пік на спектрі аланіну у водному розчині при збудженні довжиною хвилі 380 нм, який є проявом раманівського розсіювання на молекулах води. На основі аналізу особливостей спектрів фотолюмінесценції та поглинання отримано енергії першого збудженого синглетного стану аланіну у водному розчині 3,9 еВ.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Caetano E.W.S. et al. Molecular Signature in the Photoluminescence of -Glycine, L-Alanine and L-Asparagine Crystals. Detection ab initio Calculations, and Bio-sensor Applications // AIP Conference Proceedings 27th International Conference on the Physics of Semiconductors - ICPS-27, Flagstaff, Arizona (USA). – 2004. – Vol. 772. – P. 1095-1096.
2. Gokul Raj S. and Ramesh Kumar G.. Spectral analysis of gamma irradiated L-alanine single crystals // INT J CURR SCI. – 2011. – № 1. – P. 91-97.
3. Winkler E., Etchegoin P., Fainstein A., and Fainstein C. Luminescence and resonant Raman scattering of color centers in irradiated crystalline L-alanine // Physical review B. – 1998. – Vol. 57. - № 21. – P. 13477-13484.
4. Eisenberg D. and Kauzmann W. The structure and properties of water // Oxford University Press, London. - 1969.
5. Arun K.J. and Jayalekshmi S. Growth and Characterisation of Nonlinear Optical Single Crystals of L-Alaninium Oxalate // Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering. – 2009. Vol. 8. – P. 635-646.
6. Горелик В.С., Козулин Е.А. Двухфотонно-возбуждаемая люминесценция в биологически активных твердотельных структурах // Квантовая электроника. – 1994. – Т. 21. – №5. – С. 499-501.
7. Корепанов В.И. Импульсный люминесцентный анализ. – Томск: Изд. Томского политехнического университета, 2011. – 134 с.

Стаття надійшла до редакції 25.10.2012

M.I. Mihovich, V.A. Kelman
Institute of Electron Physics, National Academy of Sciences of Ukraine
88017, Uzhhorod, Universytetska Str., 21
e-mail: m_migovich@rambler.ru

PHOTOLUMINESCENCE OF ALANINE UNDER LASER IRRADIATION

Photoluminescence spectra of alanine powder and its aqueous solution under laser irradiation of different wavelengths have been investigated. The spectral dependence of molar extinction coefficient for alanine water solution also was measured. Basing on the analysis of the pecularities of these spectra the numerical value of the energy of first excited synglet state of alanine in aqueous solution was obtained.

Keywords: amino acids, alanine, laser excitation of luminescence, photoluminescence spectra, absorption spectra.

М.И. Мигович, В.А. Кельман
Институт электронной физики НАН Украины, 88017, Ужгород, ул. Университетская, 21
e-mail: m_migovich@rambler.ru

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ АЛАНИНА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ

Исследованы спектры фотолюминесценции порошка и водного раствора аланина под воздействием лазерного облучения различных длин волн. Также измерена спектральная зависимость коэффициента молярной экстинкции водного раствора аланина. На основании анализа особенностей спектров фотопоглощения и фотолюминесценции получено значение энергии первого возбужденного синглетного состояния аланина в водном растворе.

Ключевые слова: аминокислоты, аланин, лазерное возбуждение люминесценции, спектры фотолюминесценции, спектры поглощения.

УДК 539.18

О.І. Гомонай
Інститут електронної фізики НАН України
88017, Ужгород, вул. Університетська, 21
e-mail: gomonai@rambler.ru

РОЗШИРЕННЯ МОЖЛИВОСТЕЙ ОДНОКОЛІРНОЇ ТРИФОТОННОЇ РЕЗОНАНСНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ ВИСОКОЗБУДЖЕНИХ ПАРНИХ СТАНІВ АТОМА САМАРІЮ

Досліджено вплив інтенсивності лазерного випромінювання на резонансну структуру спектрів трифотонної іонізації атома самарію. Встановлено, що зі зміною інтенсивності змінюється кількість спостережуваних резонансних максимумів, зумовлених двофотонним збудженням парних станів. Вимірювання спектрів трифотонної іонізації атома самарію при різній інтенсивності лазерного випромінювання дозволяють виявити максимально можливу кількість таких максимумів. Показано, що такі вимірювання можна застосовувати для суттєвого підвищення ефективності одноколірної трифотонної резонансно-іонізаційної спектроскопії високозбуджених парних станів атома самарію. З використанням такого підходу виявлено сім нових парних станів.

Ключові слова: трифотонна іонізація, лазерна резонансно-іонізаційна спектроскопія, парні стани, самарій.

Вступ

Самарій належить до групи рідкісноземельних елементів, характерною ознакою яких є наявність внутрішньої $4f$ – оболонки, що добудовується. У атома самарію ця оболонка є менш ніж наполовину заповненою ($4f^6$), що спричиняє надзвичайно щільний і складний спектр енергетичних рівнів, який на сьогодні є недостатньо вивченим.

Переважна більшість наявних у літературі даних про високозбуджені парні рівні атома самарію отримана методом ступінчастої (багатоколірної) лазерної спектроскопії [1–8], який на сьогоднішній день є найбільш прецизійним і придатним для дослідження енергетичної структури таких складних об’єктів, як атом самарію. Однак, його застосування вимагає використання, як мінімум, двох джерел лазерного випромінювання, що є достатньо складною технічною задачею. У випадку атома самарію, з огляду на своєрідність його електронної будови, з великим успіхом можна застосувати одноколірну лазерну спектроскопію з використанням тільки одного джерела лазерного випромінювання [9, 10].

Одним з факторів, який обмежує ефективне використання методу одноколірної трифотонної резонансно-іонізаційної спектроскопії високозбуджених парних станів атома самарію, є те, що не всі можливі двофотонні переходи, що дозволені правилами відбору, чітко проявляються у вигляді резонансних максимумів у спектрах трифотонної іонізації, виміряних при певному значенні інтенсивності лазерного випромінювання [11]. Йдеться про двофотонні переходи, яким відповідають максимуми малої амплітуди. Саме такі максимуми складають більшість резонансної структури спектрів трифотонної іонізації атома самарію.

У даній роботі досліджено вплив інтенсивності лазерного випромінювання на резонансну структуру спектрів трифотонної іонізації атома самарію і показано, що такі дослідження доцільно застосовувати для підвищення ефективності одноколірної трифотонної резонансно-іонізаційної спектроскопії. Використання такого підходу дозволило виявити сім нових

високозбуджених парних станів атома самарію.

Експеримент

Вимірювання проводилися на установці, детально описаній в [11]. Випромінювання імпульсного лазера FL 2001 (Lambda Physik) з накачкою другою гармонікою Nd: YAG-лазера фокусувалося у вакуумну камеру, де перетиналося під прямим кутом з пучком атомів самарію. Однозарядні іони самарію, що утворювалися в області взаємодії атомного й лазерного пучків, витягувалися постійним електричним полем і, після проходження через часопролітний масспектрометр, детектувалися мікроканальним детектором ВЭУ-7.

В ході експерименту вимірювалися залежності виходу однозарядних іонів самарію від частоти лазерного випромінювання $N^+(\omega)$ при різних значеннях інтенсивності лазерного випромінювання в області взаємодії. Частота лазерного випромінювання ω змінювалася з кроком 0.1 см$^{-1}$. Абсолютне значення частоти з точністю не гірше ±0.3 см$^{-1}$ визначалося за оптогальванічним спектром Cu-Ne лампи з порожнистим катодом та спектром пропускання інтерферометра Фабрі–Перо, які вимірювалися одночасно з залежністю $N^+(\omega)$.

Ширина лінії лазерного випромінювання не перевищувала 0.2 см$^{-1}$. Максимальне значення інтенсивності в області фокусування не перевищувало 7×10^8 Вт/см^2. Лазерне випромінювання було лінійно-поляризованим. Концентрація атомів самарію в області взаємодії становила ~10^{11} см$^{-3}$. Відносна заселеність рівнів основного терму при робочій температурі атомного джерела ~900 ^{o}К складала 18% ($^7F_0$), 35% ($^7F_1$), 26% ($^7F_2$), 13% ($^7F_3$), 5% ($^7F_4$), 2% ($^7F_5$) та 0,5% ($^7F_6$).

Зменшення інтенсивності лазерного випромінювання в області взаємодії здійснювалося шляхом зміни, за допомогою мікрометричного гвинта, положення фокусуючої лінзи відносно положення точного фокусу. При цьому, за рахунок збільшення фокального об'єму, відповідно збільшувалася кількість атомів самарію в області взаємодії, що дозволяло чітко прописувати резонансну структуру при малих значеннях інтенсивності.

Результати досліджень

На рис. 1 приведено залежність $N^+(\omega)$, виміряну в околі двофотонних переходів $^7F_2 \rightarrow E_1$ (E_1 = 36644.6 см$^{-1}$, J = 1 [4, 6, 9]) та $^7F_4 \rightarrow E_2$ (E_2 = 38105.1 см$^{-1}$, J = 3–5 [9, 11]) при різних значеннях інтенсивності лазерного випромінювання в області взаємодії. Добре видно, що при малій інтенсивності амплітуда максимуму, зумовленого двофотонним переходом з рівня $^7F_4$, є значно більшою за амплітуду максимуму, що відповідає двофотонному переходу з рівня $^7F_2$ (рис. 1, крива 1). При цьому максимум меншої амплітуди слабо

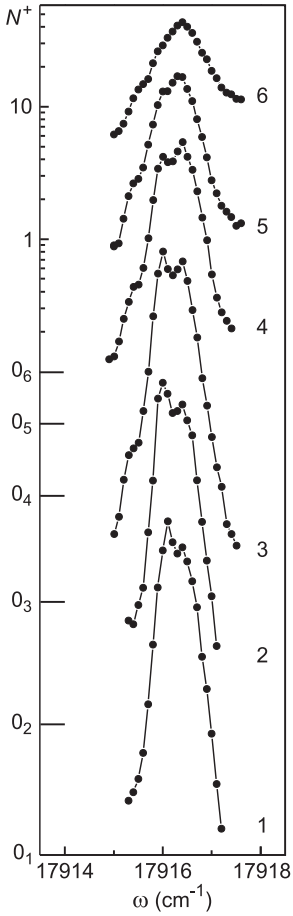


Рис. 1. Залежність $N^+(\omega)$, виміряна в околі двофотонних переходів з початкових рівнів $^7F_4$ (ω = 17916.0 см$^{-1}$) та $^7F_2$ (ω = 17916.4 см$^{-1}$) при різних значеннях інтенсивності лазерного випромінювання (Вт/см^2): 4.0×10^7 (1), 6.0×10^7 (2), 8.6×10^7 (3), 1.6×10^8 (4), 3.0×10^8 (5), 4.0×10^8 (6).

виділяється на фоні більш інтенсивного максимуму, внаслідок чого в залежності $N^+(\omega)$ спостерігається практично один, асиметричний з боку більших частот, максимум на частоті $\omega = 17916.0$ см$^{-1}$. Зі зростанням інтенсивності лазерного випромінювання відбувається перерозподіл амплітуд спостережуваних максимумів: спочатку вони вирівнюються (рис. 1, крива 3), а потім амплітуда максимуму, зумовленого переходом з рівня $^7F_2$, стає більшою (рис. 1; криві 4–6). При великій інтенсивності максимум, що відповідає переходу $^7F_4 \to E_2$ слабо виділяється на фоні максимуму, зумовленого переходом $^7F_2 \to E_1$, внаслідок чого в залежності $N^+(\omega)$ спостерігається практично знову тільки один максимум на частоті $\omega = 17916.4$ см$^{-1}$, який вже є асиметричним з боку менших частот.

Спостережувана зміна співвідношення амплітуд резонансних максимумів пояснюється більш швидким насиченням іонного сигналу на частоті більш імовірного переходу, але з менш заселеного рівня $^7F_4 \to E_2$. У даному випадку ймовірність двофотонного переходу $^7F_4 \to E$, враховуючи співвідношення амплітуд відповідних максимумів при малій інтенсивності та меншу ніж у п’ять разів заселеність рівня $^7F_4$ порівняно з рівнем $^7F_2$, приблизно на порядок більша за ймовірність двофотонного переходу $^7F_2 \to E$.

Розглянута залежність $N^+(\omega)$ (рис. 1) дозволяє зробити два важливих висновки. По-перше, при малій інтенсивності лазерного випромінювання більш чітко проявляється максимум, зумовлений більш імовірним двофотонним переходом з менш заселеного рівня $^7F_4$, а при великій інтенсивності – максимум, що відповідає менш імовірному двофотонному переходу з більш заселеного рівня $^7F_2$. По-друге, одночасно обидва розглянуті переходи проявляються у вигляді чітких максимумів тільки у певному інтервалі інтенсивностей. У даному випадку він складає 6.0×10^7 – 1.6×10^8 Вт/см^2. Зазначимо, що обидва розглядувані максимуми являють собою максимуми малої амплітуди.

Слід зазначити, що досліджена поведінка максимумів малої амплітуди зі зміною інтенсивності є характерною у випадку атома самарію. Для прикладу розглянемо залежність $N^+(\omega)$, виміряну в околі двофотонних переходів $^7F_5 \to E_3$ ($E_3 = 37933.0$ см$^{-1}$, $J = 3, 4$ [4, 9]) та $^7F_1 \to E_4$ ($E_4 = 35101.0$ см$^{-1}$, $J = 3$ [1, 2, 7, 9]) при різних значеннях інтенсивності лазерного випромінювання в області взаємодії (рис. 2). Добре видно, що при малих інтенсивностях проявляється тільки

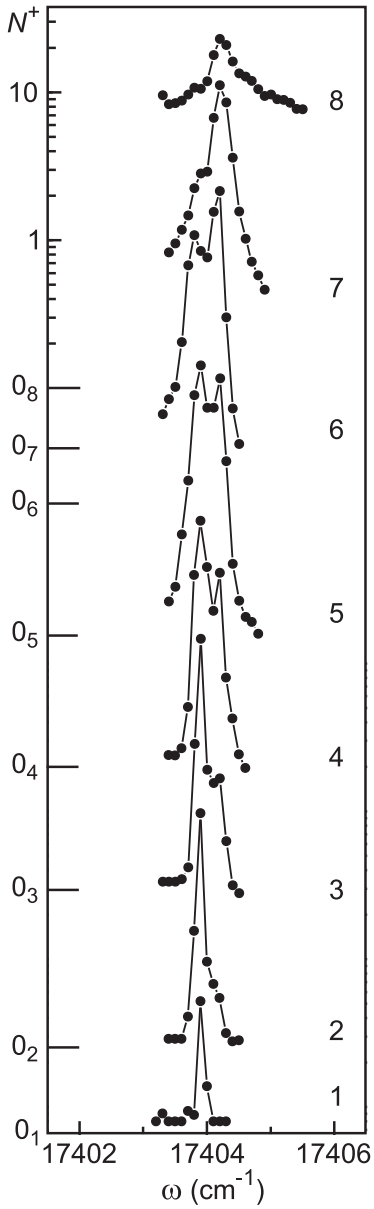


Рис. 2. Залежність $N^+(\omega)$, виміряна в околі двофотонних переходів з початкових рівнів $^7F_5$ ($\omega = 17403.9$ см$^{-1}$) та $^7F_1$ ($\omega = 17404.2$ см$^{-1}$) при різних значеннях інтенсивності лазерного випромінювання (Вт/см^2): 7.9×10^5 (1), 4.0×10^6 (2), 8.1×10^6 (3), 3.5×10^7 (4), 6.0×10^7 (5), 1.3×10^8 (6), 3.0×10^8 (7), 4.0×10^8 (8).

один максимум (ω = 17403.9 см$^{-1}$), пов'язаний з двофотонним переходом з рівня $^7F_5$, у той час як максимум, зумовлений двофотонним переходом з найбільш заселеного рівня $^7F_1$, взагалі не спостерігається (рис. 2; криві 1, 2). Це, враховуючи більш ніж в 17 разів меншу заселеність рівня $^7F_5$, свідчить про значно більшу ймовірність переходу з цього рівня. Зі зростанням інтенсивності на частоті ω = 17404.2 см$^{-1}$ з'являється максимум, який відповідає двофотонному переходу з рівня $^7F_1$. Подальше збільшення величини інтенсивності призводить до перерозподілу амплітуд спостережуваних максимумів: амплітуда максимуму, зумовленого переходом $^7F_1 \rightarrow E_4$ поступово стає більшою за амплітуду максимуму, що відповідає переходу $^7F_5 \rightarrow E_3$. При максимальній інтенсивності цей максимум зникає і практично вже не спостерігається в залежності $N^+(\omega)$ (рис. 2, крива 8). Зазначимо, що обидва розглядувані максимуми також являють собою максимуми малої амплітуди.

Зміна співвідношення амплітуд резонансних максимумів, як і в попередньому випадку, пояснюється більш швидким насиченням іонного сигналу на частоті більш імовірного переходу, але з менш заселеного рівня $^7F_5 \rightarrow E_3$. З рис. 2 також добре видно, що при малій інтенсивності лазерного випромінювання більш чітко проявляється максимум, зумовлений більш імовірним двофотонним переходом з менш заселеного рівня $^7F_5$, а при великій інтенсивності – максимум, що відповідає менш імовірному двофотонному переходу з більш заселеного рівня $^7F_1$. Одночасно обидва розглянуті переходи проявляються у вигляді чітких максимумів також тільки у певному інтервалі інтенсивностей. Але у даному випадку цей інтервал дещо інший, а саме 3.5×10^7 – 1.3×10^8 Вт/см^2.

Таким чином, порівнюючи досліджені залежності (рис. 1 і рис. 2), можна зробити наступний висновок. Кількість резонансних максимумів малої амплітуди, що спостерігається в залежності $N^+(\omega)$, залежить від інтенсивності лазерного випромінювання. Змінюючи інтенсивність можна чітко виділити ті, чи інші резонансні максимуми. Зокрема, для того щоб чітко виділити максимуми, пов'язані з двофотонними переходами з початкових рівнів з малою заселеністю, слід вимірювати залежність $N^+(\omega)$ при малих значеннях інтенсивності лазерного випромінювання, а для більш чіткого виділення максимумів, зумовлених двофотонними переходами з початкових рівнів з великою заселеністю – навпаки, при великих значеннях інтенсивності.

Ми застосували вищеописаний підхід для розширення можливостей одноколірної резонансно-іонізаційної спектроскопії при дослідженні високозбуджених парних станів атома самарію. Це дозволило виявити в спектрах трифотонної іонізації резонансні максимуми, зумовлені збудженням семи нових раніше невідомих рівнів атома самарію, які нам не вдалося спостерігати в попередніх експериментах [9]. Енергії та можливі значення повних кутових моментів цих рівнів приведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Енергії та повні кутові моменти нових парних станів атома самарію

№	E, см$^{-1}$	J	№	E, см$^{-1}$	J
1	36176.2	3	5	37770.8	3–5
2	36462.1	4	6	38215.9	3–5
3	36511.8	4	7	38983.4	4–6
4	36621.9	4			

Зазначимо, що рівні № 1 – 4 з повним кутовим моментом $J = 3$ та $J = 4$ у відповідності до правил відбору могли спостерігатися також у роботі [4]. Можливою причиною того, чому ці рівні не були виявлені в зазначеній роботі, може бути мала ймовірність їх двохступінчастого збудження при використанні в якості першої ступені переходів $^7F_1 \rightarrow 4f\ ^6 6s6p\ ^7F_{0,1,2}$ та $^7F_2 \rightarrow 4f\ ^6 6s6p\ ^7F_3$ [4]. Що стосується трьох інших рівнів з можливими значеннями повного кутового моменту J = 3–5 та J = 4–6 (№ 5 – 7), то вони могли спостерігатися також в роботах [4–6], але тільки при умові, що їх повний кутовий момент J = 3 або J = 4. Тому можлива

причина того, чому ці рівні не були виявлені в зазначених роботах, може бути пов'язана з тим, що повний кутовий момент цих рівнів $J = 5$ або $J = 6$.

Висновки

Досліджено вплив інтенсивності лазерного випромінювання на резонансну структуру спектрів трифотонної іонізації атома самарію. Встановлено, що зменшення інтенсивності призводить до появи в залежності $N^+(\omega)$ максимумів малої амплітуди, що відповідають двофотонним переходам з початкових рівнів з малою заселеністю ($^7F_4$, $^7F_5$), в той час як збільшення інтенсивності – до появи максимумів малої амплітуди, пов'язаних з двофотонними переходами з початкових рівнів з великою заселеністю ($^7F_1$, $^7F_2$). Такі вимірювання можуть бути використані з метою виявлення максимально можливої кількості резонансних максимумів, які спостерігаються в спектрах трифотонної іонізації атома самарію. Це значно полегшує однозначну ідентифікацію резонансної структури, що, в свою чергу, підвищує ефективність одноколірної трифотонної резонансно-іонізаційної спектроскопії високозбуджених парних станів атома самарію. Застосування такого підходу дозволило виявити сім нових станів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Зюзиков А.Д. Лазерная резонансная фотоионизационная спектроскопия возбужденных и автоионизационных состояний атома самария. Препр. ИСАН 88-21.–1988.
2. Jayasekharan T., Razvi M.A., Bhale G.L. Observation of new even-parity states of Sm I by resonance ionization mass spectrometry // JOSA B. – 1996. – V. 13. – P. 641–648.
3. Park H., Kim H., Yi J., Han J., Lee J. Resonant three-photon photoionization of Sm atom // J. Korean Phys. Soc. – 1997. –V. 30. – P. 453–457.
4. Jayasekharan T., Razvi M.A., Bhale G.L. Investigations of new high-lying even-parity energy levels of the samarium atom below its first ionization limit // JOSA B. – 2000. – V. 17. – P. 1607–1615.
5. Zhao H., Dai C., Guan F. Photoionization spectra of an Sm atom with stepwise excitation // J. Phys. B. – 2009. – V. 42. – 065001. – 7 pp.
6. Qin W.J., Dai C.J., Xiao Y., Zhao H.Y. Experimental study of highly excited even-parity bound states of the Sm atom // Chin. Phys. B. – 2009. – V. 18. – P. 3384–3394.
7. Pulhani A., Shah M., Dev V., Suri B. High-lying even-parity excited levels of atomic samarium // JOSA B. – 2005. – V. 22. – P. 1117–1122.
8. Zhao H., Dai C., Ye S. Study on even-parity excited states of the Sm atom // J. Phys. B.–2011. –V. 44. –195001.– 7 pp.
9. Гомонай О.І. Одноколірна трифотонна спектроскопія збуджених станів атома самарію // Укр. Фіз. Журн. – 2008. –Т. 53. –С. 12–1.
10. Гомонай А.И., Ремета Е.Ю. Исследование высоковозбужденных состояний атома самария // Опт. и спектр. – 2011. – Т.112. – С. 17–26.
11. Gomonai A., Plekan O. Single-colour resonance three-photon ionization of samarium atoms // J. Phys. B. –2003. – V. 36. – P. 4155–4174.

Стаття надійшла до редакції 10.09.2012

A.I. Gomonai
Institute of Electron Physics, National Academy of Sciences of Ukraine
88017, Uzhhorod, Universytetska Str., 21
e-mail: gomonai@rambler.ru

ENHANCEMENT OF THE SINGLE-COLOUR THREE-PHOTON RESONANCE SPECTROSCOPY OF HIGHLY EXCITED STATES OF THE SAMARIUM ATOM

The influence of the laser radiation intensity on the resonance structure of the samarium atom three-photon ionization spectra was investigated. The number of the observed resonance maxima related to the even-parity states two-photon excitation was found to be changed with the intensity variation. Measurements of the samarium atom three-photon ionization spectra at various laser radiation intensity allow one to reveal the most of the maxima. It is shown that one can use such measurements in order to essentially enhance the efficiency of the single colour three-photon resonance-ionization spectroscopy of highly-excited even-parity states of the samarium atom. Seven new even-parity states was discovered using this approach.

Keywords: three-photon ionization, laser resonance-ionization spectroscopy, even-parity states, samarium.

А.И. Гомонай
Институт электронной физики НАН Украины
88017, Ужгород, ул. Университетская, 21

РАСШИРЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ОДНОЦВЕТНОЙ ТРЕХФОТОННОЙ РЕЗОНАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ВЫСОКОВОЗБУЖДЕННЫХ ЧЕТНЫХ СОСТОЯНИЙ АТОМА САМАРИЯ

Исследовано влияние интенсивности лазерного излучения на резонансную структуру спектров трехфотонной ионизации атома самария. Установлено, что с изменением интенсивности изменяется количество наблюдаемых резонансных максимумов, обусловленных двухфотонным возбуждением четных состояний. Измерения спектров трехфотонной ионизации атома самария при разной интенсивности лазерного излучения позволяют обнаружить максимально возможное количество таких максимумов. Показано, что такие измерения можно использовать для существенного повышения эффективности одноцветной трехфотонной резонансно-ионизационной спектроскопии высоковозбужденных четных состояний атома самария. С использованием такого подхода обнаружено семь новых четных состояний.

Ключевые слова: трехфотонная ионизация, лазерная резонансно-ионизационная спектроскопия, четные состояния, самарий.

УДК 539.186.188

О.О. Боровик
Інститут електронної фізики НАН України, 88017, Ужгород, вул. Університетська, 21
e-mail: sasha@aborovik.uzhgorod.ua

РЕЗОНАНСНЕ ЗБУДЖЕННЯ АВТОІОНІЗАЦІЙНИХ СТАНІВ АТОМІВ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ ЕЛЕКТРОННИМ УДАРОМ

У роботі розглянуті основні результати досліджень процесів утворення та розпаду автоіонізаційних станів атомів лужних металів при електронно-атомних зіткненнях. Зокрема, приведені дані з динаміки збудження субвалентних оболонок в області енергій зіткнень від мінімального порогу до 600 еВ, з яких випливає, що в припороговій області енергій електронне збудження цих оболонок відбувається виключно через процес утворення резонансів негативних іонів. В області середніх значень енергії зіткнень для нижніх автоіонізаційних рівнів суттєву роль відіграють також каскадні процеси заселення, пов'язані з резонансним збудженням і наступним радіаційним розпадом верхніх рівнів. Шляхом порівняння з теоретичними розрахунками визначені абсолютні ефективні перерізи збудження автоіонізаційних станів та резонансів негативних іонів. Одержані абсолютні перерізи автоіонізації атомів лужних металів та визначений внесок автоіонізації як непрямого процесу в процес прямої іонізації електронним ударом.

Ключові слова: атом, іон, автоіонізація, резонанси, іонізація, ефективний переріз.

Вступ

Збудження одного електрона з субвалентної оболонки, або двох і більше електронів з валентної оболонки призводить до переходу атома в енергетичні стани, що розташовані вище потенціалу його іонізації. Такі стани є дуже нестабільними у часі і, як правило, розпадаються з утворенням однозарядного іона та вільного електрона. Вони одержали назву автоіонізаційних, а відповідний процес їх розпаду – автоіонізації атома.

Аналіз результатів попередніх досліджень автоіонізаційних процесів показує, що з широкої гами різного типу експериментів найбільш плідними слід вважати спектроскопію фотопоглинання та електронну спектроскопію, поєднану з технікою атомних та електронних пучків, що перетинаються. Зокрема, достатньо повно було досліджено електронні автоіонізаційні спектри та спектри фотопоглинання атомів лужних та лужноземельних металів, інертних газів, а також найпростіших молекул (див. роботи [1-3] та посилання в них). У деяких випадках було здійснено спектроскопічну класифікацію ліній, зроблено оцінку перерізів збудження та часів життя автоіонізаційних станів (АІС). У той же час ці результати показали, що для надійної інтерпретації даних та, особливо, для встановлення механізму утворення та розпаду АІС необхідні виміри енергетичних залежностей перерізів збудження (т.з. функції збудження (ФЗ)) біля порогу процесу з використанням моноенергетичних електронних пучків.

Дослідження автоіонізації атомів металів з використанням методу електронної спектроскопії були започатковані на кафедрі квантової електроніки за ініціативи **Івана Прохоровича Запісочного** ще на початку 70-х років минулого століття. Проведені за період 1975-80 рр. систематичні дослідження збудження зовнішньої p^6 оболонки в атомах лужно-земельних елементів виявили збільшення ефективності цього процесу в припороговій області енергій [4]. Саме ці результати, а також одержані на той час дані з енергетичних залежностей перерізів збудження автоіонізаційних рівнів, що розпадаються в оптичному каналі [5], дозволяли припустити, що припорогове збудження субвалентної p^6 оболонки в атомах лужних металів має мати виразний резонансний характер.

На це опосередковано вказували також дані з перерізів електронної іонізації цих металів [6, 7], де спостерігалося різке зростання перерізу в порозі збудження p^6 оболонки.

За ініціативи І.П. Запісочного та І.С. Алексахіна на кафедрі квантової електроніки фізичного факультету УжДУ були розпочаті дослідження функцій збудження АІС атомів калію з використанням методу електронної спектроскопії. Ці роботи одержали свій подальший розвиток у відділі електронних процесів Ужгородського відділення ІЯД НАН України, де вперше для збудження АІС був використаний моноенергетичний електронний пучок та впроваджена автоматизована система детектування сигналу. Остання дала змогу виконувати математичну обробку електронних спектрів з метою визначення інтенсивності ліній.

На рис. 1 наведені результати цих досліджень для низькоенергетичних АІС $(3p^54s^2)^2P_{3/2}$, $(3p^53d(^1P)4s)^2P$, $(3p^53d4s)^4P_{3/2}$, $^4D_{1/2}$ в атомі калію [8, 9]. Як бачимо, припорогове електронне збудження АІС дійсно має виразний резонансний характер, пов'язаний з утворенням станів негативного іона калію. Ці перші дані показали також недоліки в методиці вимірів, а саме, широкий крок у зміні енергії та невелику точність методу калібрування енергетичної шкали. Окремо постало питання визначення абсолютних значень ефективних перерізів збудження АІС. Це було зроблено шляхом нормування експериментальних відносних перерізів на дані теоретичних розрахунків [10]. Важливу роль у подальшому розвитку цих досліджень зіграла теоретична робота [11], де було ґрунтовно проаналізовано можливості методу *R*-матриці для розрахунку збудження субвалентної p^6 оболонки в атомах лужних металів, а також був визначений напрям експериментальних досліджень – важкі атоми лужних металів та використання у вимірах моноенергетичних електронних пучків.

Для проведення досліджень була суттєво модернізована експериментальна установка. Зокрема, в монохроматорі для попередження перефокусування пучка змінено вихідну лінзову систему. Також покращено колімацію атомного пучка,

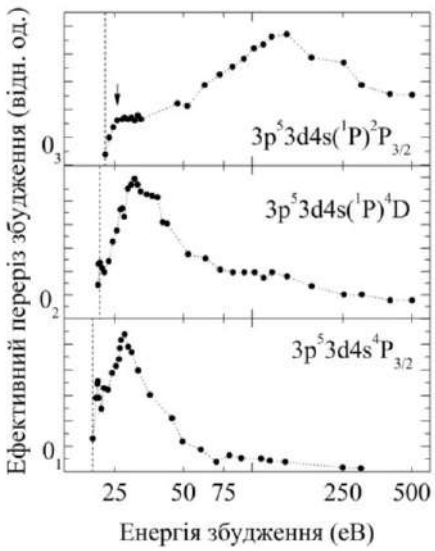


Рис. 1. Функції електронного збудження АІС атомів калію.

створено нову систему детектування сигналу та контролю за процесом вимірів, розроблено методику роботи з хімічно високоактивними рубідієм та цезієм. Також була налагоджена тісна співпраця з теоретичними групами Вільнюського університету (Литва) та університету Дрейка (США). Як результат, за період 2000-2012 рр. були проведені систематичні дослідження динаміки електронного збудження АІС для всієї групи лужних металів: від літію до цезію.

Експериментальна установка та методика проведення вимірів

На рис. 2 представлена блок-схема експериментальної установки для дослідження електронного збудження АІС атомів металів методом електронної спектроскопії [12]. Одним з найбільш відповідальних вузлів установки є джерело атомного пучка (рис. 3), яке мало забезпечувати стабільний пучок необхідної густини на протязі кількох десятків годин неперервної роботи і одночасно не впливати своїм магнітним полем на процес розсіювання в камері зіткнень.

Методика досліджень включала виміри спектрів ежектованих (автоіонізаційних) електронів для значень енергії первинних електронів від найнижчого порогу збудження до 600 еВ, їх математич

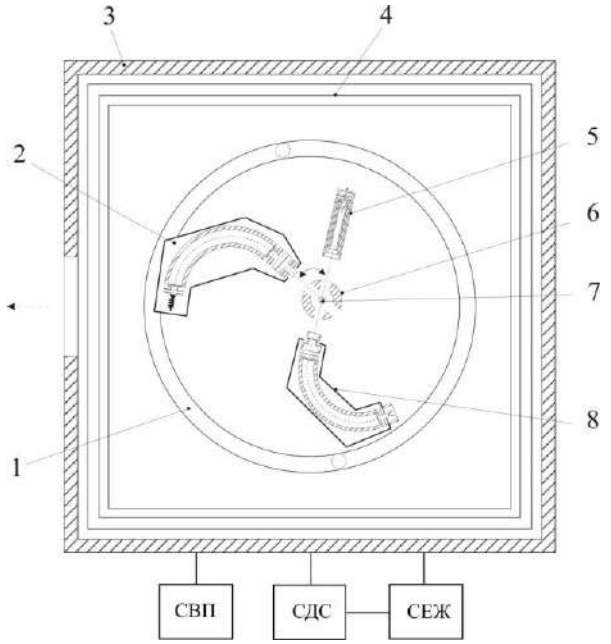


Рис. 2. Блок-схема експериментальної установки: 1- базовий фланець, 2, 8 – аналізатор та монохроматор електронів, 3 - вак. камера, 4 – екран, 5 - циліндр Фарадея., 6, 7 – камера та центр зіткнень, СВП, СДС, СЕЖ – системи помпування, детектування корисного сигналу та живлення.

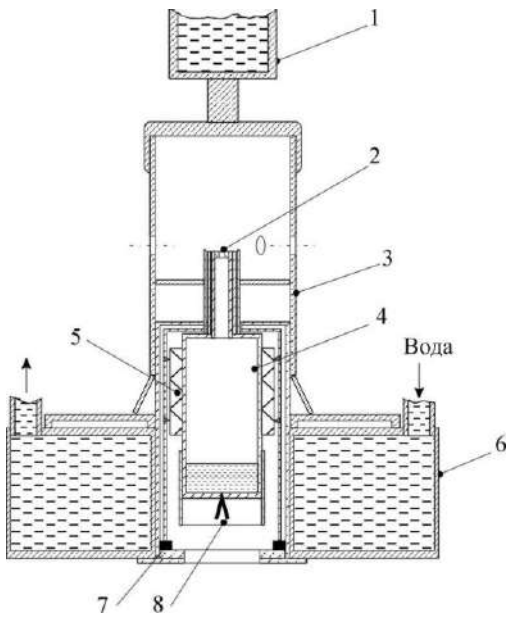


Рис. 3. Конструкція джерела атомного пучка: 1- охолоджувана пастка для парів металу, 2 – вихідний канал тиглю,3 - камера зіткнень, 4 – тигель з досліджуваним лужним металом, 5 - нагрівач, 6- водяна сорочка охолодження, 7 - тефлонова ізоляційна перекладка, 8 – термопара.

ну обробку з метою визначення інтенсивності ліній, калібрування енергетичних шкал [13]. Для автоматичного нормування інтенсивності спектрів на струм первинного електронного пучка використовувався перетворювач “струм-частота”. Спектри вимірювались під “магічним” кутом спостереження θ=54.7°, що дозволяло, принаймні в першому наближенні, вважати ізотропним кутовий розподіл ежектованих електронів і тим самим ототожнювати одержувані перерізи з повними ефективними перерізами збудження АІС [14].

Результати досліджень та їх обговорення

На рис. 4 представлені функції електронного збудження найнижчих АІС атомів лужних металів [13, 15-17]. Спільним для цих даних є наявність сильної резонансної структури в енергетичній області зразу за порогом збудження. Не важко також побачити, що в більшості випадків переріз резонансного збудження перевершує переріз прямого (потенційного) збудження як для дублетних, так і квартетних станів. Проведені методом *R*-матриці теоретичні розрахунки резонансної структури в межах похибки вимірів добре узгоджуються з експериментом, а також, і що особливо варто підкреслити, з розрахунками перерізів збудження в області великих енергій зіткнень, виконаних методами Борна та спотворених хвиль [13, 18].

В області проміжних енергій зіткнень (≈10-20 еВ над порогом) на функціях збудження верхніх АІС спостерігається помітне зростання перерізу у вигляді широких максимумів (на рис. 3 позначені стрілками). Як показав теоретичний аналіз структури енергетичних рівнів, їх перерізів та часів життя, каскадний внесок в заселення АІС за рахунок радіаційних переходів не мав би перевершувати 3-4% [19, 20]. Значна величина спостережуваного зростання перерізу (до 100% для натрію) та його енергетична поведінка вказують на можливу присутність тут резонансних процесів, зокрема, резонансного збудження верхніх каскадних рівнів. Як вже зазначалось вище, перерізи однократної іонізації атомів калію, рубідію та цезію виявляють сильний вплив розпаду АІС, що утворюються при збудженні зовнішньої p^6

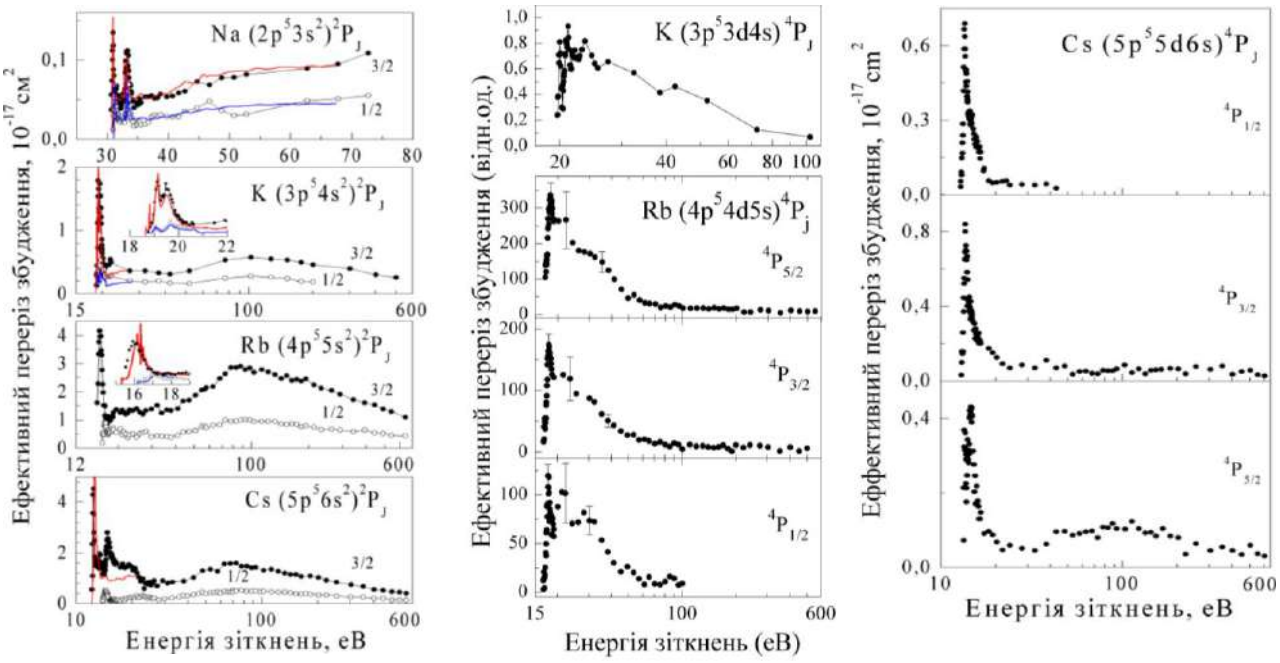


Рис. 4. Функції електронного збудження дублетних та квартетних АІС атомів лужних металів.

оболонки [6, 7]. Безпосередньо визначити цей автоіонізаційний внесок (відносний або абсолютний) традиційними експериментальними методами досліджень іонізації практично неможливо через те, що кінцеві продукти процесів іонізації і автоіонізації (електрони та іони) є нерозрізненними за своїми параметрами. Оскільки на даний час відсутні надійні теоретичні методи розрахунку парціальних перерізів іонізації, не має змоги визначити автоіонізаційний внесок і шляхом віднімання таких перерізів від експериментального повного перерізу іонізації [21].

З іншого боку, повна інтенсивність автоіонізаційного електронного спектру для даного значення енергії зіткнень та кута спостереження у випадку одноканального розпаду АІС характеризує властивість даного атома автоіонізуватись. Кількісною характеристикою цього процесу є так званий переріз збудження-автоіонізації, або переріз автоіонізації атома [22]. У даній роботі, шляхом знаходження повної інтенсивності автоіонізаційних спектрів, одержаних для різних значень енергії зіткнень, був визначений абсолютний переріз автоіонізації та його енергетична залежність для всіх досліджених атомів [23-26]. Приклади функцій автоіонізації атомів літію, натрію, калію, рубідію та цезію наведені на рис. 5. Порівняння цих даних з функціями збудження АІС на рис. 4 показує, що резонансні процеси та загальна динаміка збудження дублетних і квартетних АІС повністю визначають енергетичну залежність перерізу автоіонізації.

При дослідженні припорогового електронного збудження АІС необхідно брати до уваги існування ефекту взаємодії після зіткнення (ВПЗ), тобто електростатичної взаємодії повільного розсіяного електрона з автоіонізаційним електроном.

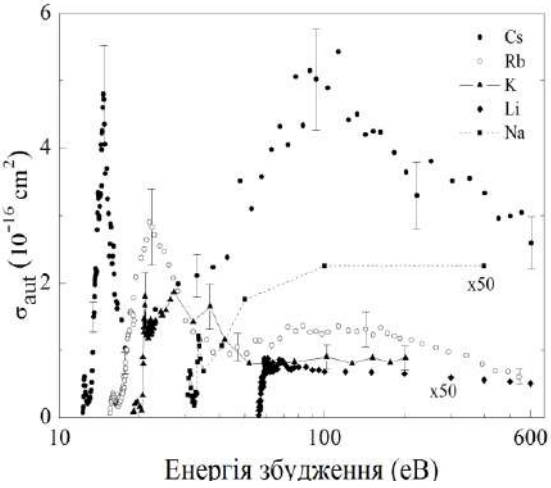


Рис. 5. Перерізи автоіонізації σ_{aut} атомів лужних металів.

Наслідком цього ефекту є не тільки енергетичний зсув лінії в електронному спектрі, але і зміна її форми [27]. В останньому випадку, без належного врахування цієї зміни, процедура визначення інтенсивності лінії може виявитись некоректною. Аналіз одержаних електронних спектрів у припороговій області енергій зіткнень виявив існування ефекту ВПЗ для всіх досліджених атомів [28-31]. Максимальне значення енергетичного зсуву 300 меВ спостерігалось для лінії, що відповідає розпаду найнижчого АІС $(1s2s^2)^2S_{1/2}$ в атомі літію [28]. Мінімальне значення ВПЗ зсуву 60 меВ було визначено для ліній $(2p^53s^2)^2P_{3/2}$, $(4p^55s^2)^2P_{3/2}$ в спектрах атомів натрію [29] та рубідію [31].

Окремо слід зупинитися на динаміці ефекту ВПЗ у припороговій області енергій. На рис. 6 наведені енергетичні залежності ВПЗ-зсуву ліній АІС $(2p^53s^2)^2P_{3/2}$ для натрію та $(3p^54s^2)^2P_{3/2}$ для калію. Як бачимо на відміну від степеневої залежності $\varepsilon = kW(E_1)^{-0.5}$, що випливає з класичної моделі ВПЗ (суцільна лінія), поведінка зсуву має складний характер. Її порівняння з енергетичною залежністю перерізу збудження σ відповідних станів вказує на існування певної кореляції між цими даними. Дійсно, енергетичний зсув набуває додатних значень (ежектований електрон збільшує свою енергію) лише в тих енергетичних областях, де на перерізі збудження відсутня резонансна структура. Наявність резонансу в перерізі відповідає від'ємному значенню зсуву ВПЗ (ежектований електрон зменшує свою енергію). Оскільки класична модель ВПЗ, яка ґрунтується суто на кулонівський взаємодії розсіяного і ежектованого електронів, не дає пояснення спостережуваному ефекту, нами була запропонована якісна модель, яка ґрунтується на базовому принципі формування резонансів негативних іонів – наявності в атомі сильного поляризаційного потенціалу [32]. Саме висока поляризаційна здатність лужних металів (α змінюється від 50 у літію до 350 у цезію) пояснює наявність сильних резонансів негативних іонів у перерізах збудження досліджених АІС (див. рис. 4). Розглянемо процес збудження та розпаду АІС у

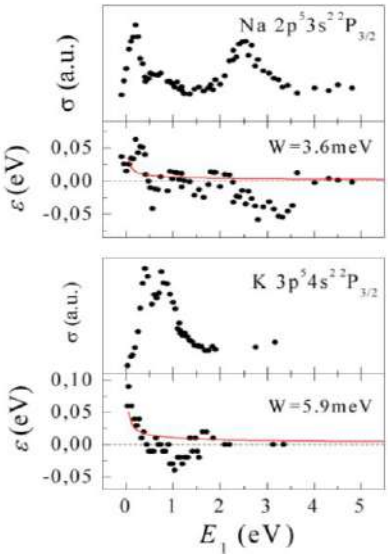


Рис. 6. Перерізи електронного збудження σ та зсув ВПЗ ε для АІС $np^5(n+1)s^{22}P_{3/2}$ атомів Na (n=2) та K (n=3).

припороговій області енергій на прикладі стану $3p^54s^2$ в атомі калію:

$$K(3p^64s)+e^-_{inc} \rightarrow K^{-}*(3p^53d4s4p) \downarrow K*(3p^54s^2)+e^-_{ej}(l_1) \downarrow K^+(3p^6)+e^-_{ej}(l_1)+e^-_{ej}(l_2) \quad (1)$$

На першому етапі, внаслідок розпаду стану негативного іона K^-, атом калію знову переходить на збуджений автоіонізаційний рівень і утворюється повільний ежектований електрон з деяким значенням кутового моменту l_1. До моменту розпаду автоіонізаційного рівня цей електрон знаходиться в полі, що є комбінацією відштовхувального відцентрового потенціалу $l_1(l_1+1)/2r^2$ та притягувального поляризаційного потенціалу $-\alpha/r^4$. Оскільки електронні переходи відбуваються, як правило, зі збільшенням кутового моменту [33], можна вважати, що $l_1 \geq 3$. У цьому випадку відцентровий бар'єр буде достатньо високим для утримання електрона в потенціальній ямі на деякій відстані r_0. На другому етапі, після автоіонізації, поляризаційний потенціал $-\alpha/r^4$ змінюється на притягальний кулонівський потенціал $-1/r$. В цій ситуації обмін енергією між електронами $e^-_{ej}(l_1)$ і $e^-_{ej}(l_2)$ буде визначатися різницею $\Delta\varepsilon \cong \alpha/r^4 - 1/r_0$ (в першому наближенні), яка може бути додатною або

від'ємною залежно від положення точки r_0 по відношенню до точки перетину потенційних кривих початкового і кінцевого станів. Зроблені в роботі [30] оцінки показують, що перший мінімум зсуву $\Delta\varepsilon$ (див. рис. 6) має бути спричинений резонансом, розташованим при енергії 19.11 еВ. Саме при цій енергії знаходиться перший резонанс негативного іона калію в перерізі збудження стану $^2P_{3/2}$.

Важливим результатом проведених досліджень є також визначення порогів збудження та спектроскопічна класифікація метастабільних рівнів в атомах калію [34] та рубідію [35]. На початок цих досліджень в цьому питанні існувала неоднозначність як в енергетичному положенні, так і спектроскопічній класифікації таких рівнів. В даній роботі, для з'ясування цього питання були досліджені спектри енергетичних втрат розсіяних електронів при збудженні зовнішньої p^6 оболонки при енергіях зіткнень, близьких до очікуваних порогів збудження метастабільних станів. На рис. 7 представлено порівняння спектра

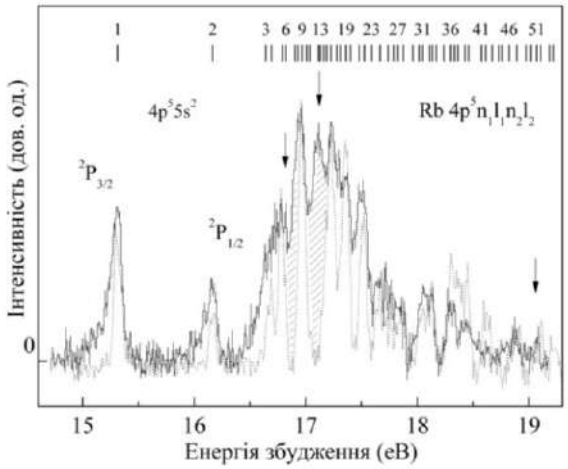


Рис. 7. Спектр енергетичних втрат (суцільна лінія) та спектр ежектованих (пунктир) електронів при збудженні станів $4p^5n_1l_1n_2l_2$ в атомі рубідію.

енергетичних втрат розсіяних електронів (суцільна лінія), та спектра ежектованих електронів (пунктир) атомів рубідію, виміряних в одному експерименті при енергії зіткнень 25.5 еВ. Як видно, областям спектру ежектованих електронів з мінімальною інтенсивністю (позначені стрілками) в спектрі втрат відповідають сильні максимуми. Така відповідність однозначно вказує на наявність у відповідних енергетичних діапазонах метастабільних по відношенню до автоіонізації станів. Проведені теоретичні розрахунки енергій, перерізів та швидкостей розпаду АІС в атомах рубідію [25] підтвердили даний висновок (див. таблицю 1).

Таблиця 1

Експериментальні E_{exp} та розраховані E_{cal} енергії метастабільних рівнів в атомах Rb

Лінія	E_{exp}	E_{cal}	Рівень
6	16.82;	16.463	$5s(^3P)5p\ ^4D_{7/2}$
13	17.13;	17.097	$4d(^3F)5s\ ^4F_{9/2}$
51	19.07	18.957	$5s(^3P)5d\ ^4F_{9/2}$

Висновки

Представлені в даній роботі результати з резонансного збудження АІС атомів лужних металів електронним ударом дають підстави змінити цілий ряд існуючих фундаментальних уявлень про характер і роль ефектів міжелектронної кореляції в атомах. Зокрема, виявилось, що внаслідок визначальної ролі поляризаційної взаємодії ці ефекти є суттєвими навіть у таких системах як лужні метали, де здавалось би заздалегідь можна виділити лише одну "активну" частинку слабозв'язаний валентний електрон. Виявилось також, що кореляційні ефекти багаторазово підсилюються в області припорогових енергій під впливом динаміки процесу взаємодії, зокрема, завдяки зв'язку поляризаційного потенціалу розсіювання з кореляційною взаємодією та відповідним потенціалом в атомі (утворення короткоживучих станів негативного іона в системі електрон-лужний атом).

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Pejcev V. *et al.* High-resolution ejected-electron spectrum of caesium vapour autoionising levels excited by 30 to 400 eV electrons. J. Phys. B. – 1977. – V.10, – №14. – C. 2935.
2. Hasted J.B. Electron Scattering Spectro-

scopy. Contemp. Phys. – 1973. – V.14, – №4. – C. 357.
3. King G.C. in “Electron-molecule scattering and photoionization”. Edited by P.G. Burke and J.B. West (Plenum. Publishing Corporation), – 1988, – P. 99.
4. Боровик А.А. Разработка методики, аппаратуры и исследование электронных спектров автоионизационных состояний атомов при электронно-атомных столкновениях. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. физ.-мат. наук. Ужгород, – 1981. – 176 с.
5. Алексахин И.С., Богачев Г.Г., Запесочный И.П., Угрин С.Ю. Экспериментальное исследование радиационного распада автоионизационных состояний щелочных и щелочноземельных элементов. ЖЭТФ – 1981. - Т. 53. - С. 2187.
6. Zapesochny I.P., Aleksakhin I.S. Ionization of alakali metal atoms by slow electrons. - Sov. Phys.: JETP. – 1969. – V. 28. – P. 41.
7. Nygaard K.J. Electron impact auto-ionization of heavy alkali metals // Phys. Lett. A. – 1975. – V. 51. – P. 171.
8. Borovik A.A., Breza E.A., Zapesochny I.P. Investigation of the excitation functions of potassium autoionising levels by monoenergetic electrons. Abstracts of Contributed Papers XVI ICPEAC, New-York, USA, 1989. - P. 875.
9. Боровик А.А, Бреза Э.А., Запесочный И.П. Возбуждение автоионизационных состояний калия и стронция моноэнергетическим электронным пучком. Тезисы докладов 4-го Всес. совещ. “Автоионизационные явления в ато-мах”, Москва, Россия, 1990, С. 18-21.
10. Borovik A.A., Grum-Grzhimailo A.N., Zatsarinny O.I. Excitation of potassium autoionising state $3p^54s^{22}P_{3/2}$ by electrons: experiment and theory. Abstracts of Contributed Papers XVIII ICPEAC, Aarhus, Denmark, 1993. - P.168.
11. Grum-Grzhimajlo A.N., Bartschat K. Excitation of the $3p^54s^2\ {}^2P$ autoionizing state in potassium by electron impact at low energies: an *R*-matrix calculation // J. Phys. B. – 2000. – V. 33. – P. 1843.
12. Borovik A.A. Measurements of excitation functions for non-radiatively decaying autoionizing states // Ukr. Phys. J. – 2000. – V. 45. – P. 1270.
13. Borovik A.A. *et al.* Electron impact excitation of the $(3p^54s^2)^2P_{3/2,1/2}$ autoionizing states in potassium // J. Phys. B. – 2005. – V. 38. – P. 1081.
14. Berezhko E.G., Kabachnik N.M. Theoretical study of inner-shell alignment of atoms in electron impact ionisation: angular distribution and polarisation of x-rays and Auger electrons // J. Phys. B. - 1977. – V. 10. – P. 2467.
15. Borovik A.A., Krasilinec V.N. Electron impact excitation functions of autoionizing states in lithium atomsn // J. Phys. B. – 1999. – V. 32. – P. 1941.
16. Borovik A., Zatsarinny O., Bartschat K. Near-threshold electron-impact excitation of the $(2p^53s^2)^2P_{3/2,1/2}$ autoionizing states in sodium // J. Phys. B. – 2008. – V. 41. – P. 035206.
17. Borovik A. *et al.* The $4p^6$ autoionization cross section of Rb atoms excited by low-energy electron impact // J. Phys. B. – 2012. – V. 45. – P. 045204.
18. Borovik A., Zatsarinny O., Bartschat K. Resonance effects in electron and photon impact excitation of the p^6 subvalence subshell in alkali atoms // J. Phys. B. – 2009. – V. 42. – P. 044010.
19. Borovik A., Kupliauskiene A., Zatsarinny O. Excitation cross sections and spectroscopic classification of autoionizing levels in cesium atoms // J. Phys. B. – 2011. – V. 44. – P. 145203.
20. Kupliauskiene A. *et al.* The role of cascade processes in electron-impact excitation of the $(3p^54s^2)^2P_{3/2,1/2}$ autoionizing levels in potassium // J. Phys. B. – 2006. – V. 39. – P. 5912.
21. Lukomski M. *et al.* Electron-impact ionization cross section out of the ground and 6 ${}^2P$ excited states of cesium // Phys. Rev. A. - 2006. – V. 74. – P. 032708.
22. Mitnik D. *et al.* Excitation-autoionization through 3d-4*l* inner-shell excitation in Cu- to Kr-like ions and the effect on fractional-ion-abudance balance in coronal plasmas // Phys. Rev. A. - 1994. - V. 50. - P. 4911.

23. Боровик А.А. Сечение автоионизации атомов лития при возбуждении электронным ударом. Опт. Спектр. – 2010. – Т. 109. - № 3. – С. 355.
24. Боровик А.А. Сечение автоионизации атомов калия при возбуждении электронным ударом // ЖТФ. – 2012. – Т. 82. - вып. 8. – С. 18.
25. Borovik A., Roman V., Kupliauskiene A. The $4p^6$ autoionization cross section of Rb atoms excited by low-energy electron impact // J. Phys. B. – 2012. – V. 45. – P.045204.
26. Borovik A., Kupliauskiene A. The $5p^6$ autoionization cross section of cesium atoms: contribution to the single ionization by electron impact // J. Phys. B. – 2009. – V. 42. – P. 165202.
27. Kuchiev M.Yu., Sheinerman S.A. Resonant scattering with low-velocity outgoing charged particles // J. Phys. B. – 1988. – V. 21. – P. 2027.
28. Borovik A.A., Ogurtsov G.N. Excitation dynamics and post-collision interaction for lowest autoionizing states in Li and Li_2 excited by electron impact // J. Phys. B. – 2010. – V. 43. – P. 165203.
29. Borovik A.A., Ogurtsov G.N. The post-collision energy shift of the $(np^5(n+1)s^2)^2P_{3/2}$ lines in ejected-electron spectra of sodium (n=2) and caesium (n=5) atoms excited by electron impact // J. Phys. B. – 2010. – V. 43. – P. 045204.
30. Borovik A.A., Ogurtsov G. N. Dynamics of post-collision interaction in the near-threshold electron excitation of the $(3p^54s^2)^2P_{3/2,1/2}$ autoionizing levels in potassium // J. Phys. B. – 2009. – V. 42. – P. 105202.
31. Borovik A., Roman V., Ogurtsov G.N. The post-collision interaction effect in autoionizing spectra of alkali atoms excited by electron impact // J. Phys. B. – 2013. – V. 446. – P. 055203.
32. Месси Г. Отрицательные ионы. М.: Мир, 1979. – 454 с.
33. Fano U. Spectral Distribution of Atomic Oscillator Strengths // Rev. Mod. Phys. – 1968. – V. 40. – P. 441.
34. Borovik A.A., Rojas H., King G.C., Remeta E.Yu. Electron-impact excitation of potassium autoionizing levels in the near-threshold region // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.– 1999.– V. 32. – P. 4225.
35. Hrytsko V., Roman V., Kupliauskiene A., Borovik A. The $4p^6$ electron energy-loss spectrum of Rb atoms. Proc. 28-th Int. Conf. on Physics of Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC), Lanzhou, China, 2013, ID: 17243.

Стаття надійшла до редакції 30.09.2012

O.O. Borovik
Institute of Electron Physics, National Academy of Sciences of Ukraine,
88017, Uzhhorod, Universitetska Str., 21

RESONANCE EXCITATION OF AUTOIONIZING STATES IN ALKALI ATOMS BY ELECTRON IMPACT

In the work, the main results on excitation and decay processes of autoionizing states in alkali atoms are considered. As follows from the data on excitation dynamics of subvalence shells in an impact energy region from the lowest excitation threshold up to 600 eV, at threshold energies their electron excitation results exclusively from the formation of negative-ion resonances. At mean impact energies, the cascade population processes due to resonance excitation and subsequent radiative decay of the upper states play an essential role for the low-lying autoionizing states. By comparing with theoretical data, the absolute excitation cross sections for autoionizing states and negative-ion resonances were determined. The absolute autoionization cross sections as well as the autoionization contribution to the total single ionization cross section were also determined.

Keywords: atom, ion, autoionization, resonances, ionization, effective cross section.

А.А. Боровик
Институт электронной физики НАН Украины,
88017,Ужгород, ул. Университетская, 21
e-mail: sasha@aborovik.uzhgorod.ua

РЕЗОНАНСНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ АВТОИОНИЗАЦИОННЫХ СОСТОЯНИЙ АТОМОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

В работе рассмотрены основные результаты исследования процессов образования и распада автоионизационных состояний атомов щелочных металлов при электронно-атомных столкновениях. В частности, приведены данные по динамике возбуждения субвалентных оболочек в области энергий столкновений от минимального порога до 600 эВ, из которых следует, что в припороговой области энергий их электронное возбуждение происходит исключительно через процесс образования резонансов отрицательных ионов. В области средних энергий столкновений для нижних автоионизационных уровней существенную роль играют также каскадные процессы заселения, связанные с резонансным возбуждением и последующим радиационным распадом верхних уровней. Путем сравнения с теоретическими расчетами, определены абсолютные эффективные сечения возбуждения автоионизационных состояний и резонансов отрицательных ионов. Получены абсолютные сечения автоионизации атомов щелочных металлов и определен вклад автоионизации как непрямого процесса в процесс прямой ионизации электронным ударом.

Ключевые слова: атом, ион, автоионизация, резонансы, ионизация, эффективное сечение.

УДК 539.18

В.В. Кулиш[1], А.В. Лысенко[2], М.Ю. Ромбовский[2],
В.В. Коваль[2], Ю.Ю. Волк[2]
[1]Национальный авиационный университет, пр. Космонавта Комарова, 1, 03058, Киев
[2]Сумской государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007, Сумы
e-mail: yozh92@gmail.com

К ТЕОРИИ ФОРМИРОВАНИЯ ШИРОКОГО МУЛЬТИГАРМОНИЧЕСКОГО СПЕКТРА В ДВУХПОТОКОВОМ РЕЛЯТИВИСТСКОМ ЭЛЕКТРОННОМ ПУЧКЕ

Построена квадратическая нелинейная теория мультигармонических взаимодействий гармоник волны пространственного заряда, нарастающей вследствие эффекта двухпотоковой неустойчивости в двухскоростном релятивистском электронном пучке с учетом множественных трехволновых параметрических резонансных взаимодействий. Проведен анализ влияния параметров двухскоростного релятивистского пучка на форму частотного спектра нарастающей мультигармонической волны пространственного заряда, возбуждаемой в исследуемой системе.

Ключевые слова: двухпотоковая неустойчивость, множественные трехволновые параметрические резонансы, мультигармоническая волна пространственного заряда.

Вступление

В последнее время интенсивное развитие в науке и технике получило направление, связанное с созданием и изучением систем, которые способны формировать мощные ультракороткие электромагнитные импульсы (включая фемтосекундные), сигналы с широким частотным спектром [1, 2]. Такие сигналы имеют широкое практическое применение для ряда фундаментальных и прикладных исследований в области физики, химии, биологии, медицины [2].

Как показали исследования [3, 4], двухпотоковые супергетеродинные лазеры на свободных электронах (ЛСЭ) могут работать в режиме формирования мощных ультракоротких кластеров электромагнитного поля, когда частота первой гармоники много меньше критической частоты двухпотоковой неустойчивости. В этом режиме в двухпотоковом релятивистском электронном пучке возбуждается мультигармоническая нарастающая волна пространственного заряда (ВПЗ) с аномальным участком спектра, в котором высшие гармоники имеют более высокие амплитуды. Благодаря параметрически-резонансным взаимодействиям гармоник мультигармонической ВПЗ с гармониками мультигармонической системы накачки возбуждается мультигармонический электромагнитный сигнал, становится возможным формирование ультракороткого кластера, в том числе и фемтосекундного.

Динамика гармоник мультигармонической нарастающей ВПЗ в двухпотоковом электронном релятивистском пучке с одинаковыми парциальными концентрациями и близкими парциальными скоростями была изучена в работе [4]. Случай, когда парциальные концентрации и скорости пучков являются существенно различными, ранее не рассматривался. Представленная работа ликвидирует этот пробел.

Модель

Рассматриваем двухскоростной релятивистский электронный пучок, движущийся вдоль оси Z, парциальные скорости

которого равны u_1 и u_2, а концентрации – n_1 и n_2. Считаем, что в поперечной плоскости такой пучок является однородным, тепловым разбросом скоростей и столкновениями электронов пренебрегаем. Рассматриваем случай, когда в двухпотоковом релятивистском электронном пучке имеет место эффект двухпотоковой неустойчивости. Это означает, что в исследуемой системе существует ВПЗ, амплитуда которой нарастает по экспоненциальному закону (нарастающая ВПЗ) [1, 5]. В общем случае такую волну считаем мультигармонической, напряженность которой имеет вид

$$\boldsymbol{E} = \sum_{m=1}^{N} \left(E_m \exp(ip_m) + c.c. \right) \boldsymbol{e}_z , \qquad (1)$$

где $p_m = m\omega \cdot t - k_m \cdot z$ – фаза, $m\omega$ и k_m – частота и действительная часть волнового числа m-й гармоники нарастающей ВПЗ; E_m – комплексная амплитуда m-й гармоники; N – число гармоник мультигармонической ВПЗ; $\boldsymbol{e}_z$.- единичный вектор оси z. Если частота первой гармоники ω будет много меньше критической частоты ω_{cr} двухпотоковой неустойчивости, то все гармоники ВПЗ, частота которых меньше критической ($m\omega < \omega_{cr}$) будут усиливаться вследствие двухпотоковой неустойчивости.

Особенностью двухпотоковой неустойчивости является то, что нарастающая ВПЗ характеризуется линейным законом дисперсии [1, 3-5] $k_m = 2m\omega/(u_1 + u_2)$. Это значит, что

$$k_m = m \cdot k_1, \qquad p_m = m \cdot p_1. \qquad (2)$$

Поэтому в исследуемой системе возникают трехволновые параметрические резонансные взаимодействия между гармониками волн, условия которых имеют вид

$$p_{m\alpha} = p_{m\beta} + p_{m\gamma} \text{ или же } m_\alpha = m_\beta + m_\gamma. \quad (3)$$

Здесь числа m_α, m_β и m_γ соответствуют номерам гармоник, которые принимают участие в трехволновом параметрическом резонансе. Несложно убедиться, что условию (3) удовлетворяет множество гармоник, например: 7 = 6 + 1, 7 = 5 + 2, 7 = 3 + 4, 7 = 9 + (– 2) и т.д. Фактически каждая нарастающая гармоника взаимодействует с каждой. О такой ситуации говорим, как о множественном трехволновом параметрическом резонансном взаимодействии [4, 6].

Таким образом, в исследуемой системе реализуется как двухпотоковая неустойчивость, так и множественные трехволновые параметрические резонансные взаимодействия.

Уравнения для полей

Для количественного анализа выше описанных процессов используем квазигидродинамическое уравнение, уравнение непрерывности и уравнения Максвелла. К этим уравнениям применяем методы иерархической теории колебаний и волн [1]. В результате получаем систему дифференциальных уравнений для комплексных амплитуд гармоник напряженности электрического поля нарастающей ВПЗ в квадратическом приближении:

$$C_{2,m} \frac{d^2 E_m}{dz^2} + C_{1,m} \frac{dE_m}{dz} + D_m E_m = \\ = C_{3,m} \left\langle \boldsymbol{E} \int \boldsymbol{E} dp_1 \right\rangle_{mp_1} . \qquad (4)$$

Здесь индекс m принимает значение от 1 до N. Дисперсионная функция имеет вид

$$D_m = -ik_m \left(1 - \sum_{q=1}^{2} \frac{\omega_{p,q}^2}{(m\omega - k_m u_q)^2 \gamma_q^3} \right). \quad (5)$$

Остальные коэффициенты системы (4) определяются параметрами двухскоростного релятивистского электронного пучка, соответствующими волновыми числами и частотами:

$$C_{1,m} = \frac{\partial D_m}{\partial(-ik_m)}, \quad C_{2,m} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial^2 D_m}{\partial(-imk_m)^2},$$

$$C_{3,m} = \sum_{q=1}^{2} \left[\frac{3e\omega_{p,q}^2 k_1}{im(\omega - k_1 u_q)^3 m_e \gamma_q^6} \times \right.$$

$$\left. \times \left(\frac{k_1}{\omega - k_1 u_q} - \frac{u_q \gamma_q^2}{c^2} \right) \right], \quad \left\langle \boldsymbol{E} \int \boldsymbol{E} dp_1 \right\rangle_{mp_1} =$$

$$= \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\left(\sum_{m_1=1}^{N}\left[E_{m_1}e^{im_1p_1}+c.c.\right]\right)\times$$

$$\times\left(\sum_{m_1=1}^{N}\left[\frac{E_{m_1}}{im_1}e^{im_1p_1}+c.c.\right]\right)\cdot e^{-imp_1}dp_1, \quad (6)$$

$$\gamma_q = 1/\sqrt{1-(u_q/c)^2}\,,\ \omega_{p,q}^2 = n_q e^2/(\varepsilon_0 m_e)\,.$$

В этих соотношениях e и m_e – заряд и масса электрона, c – скорость света. Также отметим, что система уравнений (4) справедлива для двухскоростного релятивистского электронного пучка с существенно различными парциальными концентрациями n_1, n_2 и релятивистскими факторами γ_1, γ_2.

Система (4) описывает и экспоненциальное нарастание гармоник ВПЗ вследствие двухпотоковой неустойчивости, и множественные трехволновые резонансные взаимодействия между гармониками нарастающей ВПЗ.

Отметим, когда частота m-й гармоники ВПЗ меньше критической частоты двухпотоковой неустойчивости ω_{cr}, то дисперсионное уравнение $D_m(m\omega, k_m) = 0$ имеет комплексные решения

$$k_{compl,m} = k_m + i\Gamma_m, \quad (7)$$

где k_m и $i\Gamma_m$ – действительная и мнимая составляющие комплексного волнового числа. О величине Г говорят как об инкременте нарастания, так как Г определяет экспоненциальное нарастание гармоник. Фазы волн $p_m = m\omega\cdot t - k_m\cdot z$ определяются исключительно действительной частью комплексного волнового числа. Поэтому слагаемое $D_m\cdot E_m = D_m(m\omega, k_m)\cdot E_m$ в (4) также определяется действительной частью k_m комплексного волнового числа и из-за этого не равно нулю. Это приводит к тому, что слагаемые $D_m\cdot E_m$ и $C_{2,m}\cdot d^2E_m/dz^2$ в системе (4) являются ответственными за экспоненциальное нарастание ВПЗ вследствие двухпотоковой неустойчивости. Действительно, если амплитуду нарастающей ВПЗ представить в виде $E_m \propto \exp(\Gamma_m z)$, подставить в уравнение (4), в котором удержать только линейные по E_m слагаемые, то для Γ_m получим уравнение

$$C_{2,m}\Gamma_m^2 + C_{1,m}\Gamma_m + D_m = 0\,. \quad (8)$$

Отсюда легко получить

$$\Gamma_m = -\frac{C_{1,m}}{2C_{2,m}} \pm \sqrt{\left(\frac{C_{1,m}}{2C_{2,m}}\right)^2 - \frac{D_m}{C_{2,m}}} \approx \pm\sqrt{-\frac{D_m}{C_{2,m}}}\,. \quad (9)$$

Здесь учтено, что, как показывают численные оценки, $|C_{1,m}/(2C_{2,m})|^2 << |D_m/C_{2,m}|$. Таким образом, в системе уравнений (4) слагаемые $D_m\cdot E_m$ и $C_{2,m}\cdot d^2E_m/dz^2$ отвечают за экспоненциальное нарастание волн.

За множественные трехволновые параметрические резонансы в системе (4) ответственны слагаемые $C_{1,m}$ и $C_{3,m}$, которые по своей структуре совпадают со стандартными уравнениями, описывающие параметрические трехволновые взаимодействия [7].

Анализ

Используя систему уравнений (4), проведем анализ формы спектра мультигармонической ВПЗ в зависимости от параметров двухскоростного релятивистского электронного пучка в слабосигнальном приближении, когда процессами насыщения можно пренебречь. Рассматриваем случай, когда на входе (z = 0) возбуждена только одна гармоника ВПЗ, частота которой в 27 раз меньше критической частоты двухпотоковой неустойчивости ω_{cr}. С одной стороны, вследствие параметрических резонансных взаимодействий в двухскоростном электронном пучке происходит возбуждение и усиление высших гармоник. С другой стороны, эти гармоники будут также усиливаться из-за эффекта двухпотоковой неустойчивости. Так как инкременты усиления, которые определяются эффектом двухпотоковой неустойчивости, гораздо больше инкрементов усиления трехволнового параметрического резонанса, то результирующее усиление гармоник будет, по сути, определяться инкрементами нарастания двухпотоковой неустойчивости Γ_m. В итоге следует ожидать, что спектр гармоник, или же зависимость амплитуды гармоники от частоты при некотором

значении продольной координаты z будет определяться зависимостью инкремента нарастания от частоты $\Gamma = \Gamma(\omega)$.

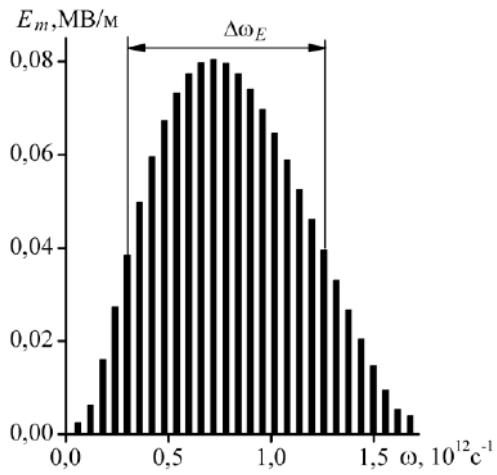


Рис. 1. Зависимость модулей комплексных амплитуд гармоник напряженности электрического поля ВПЗ E_m от частоты ω для продольной координаты $z = 120$ см. Параметры системы: $\omega_{p,1} = \omega_{p,2} = 3{,}0\cdot10^{10}$ с$^{-1}$; $\gamma_1 = 3{,}65$; $\gamma_2 = 3{,}35$.

Выше сформулированное утверждение подтверждают результаты численного анализа. Так на рис. 1 представлен спектр мультигармонической ВПЗ в точке $z = 120$ см двухскоростного релятивистского электронного пучка. На рис. 2 представлена зависимость инкремента нарастания от частоты $\Gamma = \Gamma(\omega)$, полученная в результате численного решения дисперсионного уравнения $D(\omega,k) = 0$ для двухскоростного электронного пучка с теми же параметрами (дисперсионная функция $D(\omega,k)$ определяется соотношением (5)). Сопоставляя зависимости, представленные на рис. 1 и 2, видим, что они коррелируют друг с другом. Определим ширину спектра мультигармонической ВПЗ исходя из рис. 1 и 2. При этом под шириной спектра будем понимать частотный интервал $\Delta\omega_E$ между точками на рис. 1, в которых модуль комплексной амплитуды принимает половинное значение от максимального. В случае рис. 2 под шириной спектра понимаем частотный интервал $\Delta\omega_\Gamma$ между точками, в которых инкремент нарастания Г принимает половинное значение от максимального. Из рис. 1 и 2 следует, что $\Delta\omega_E = 1{,}1\cdot10^{12}$ с$^{-1}$, $\Delta\omega_\Gamma = 1{,}2\cdot10^{12}$ с$^{-1}$. Видим, что ширина спектра, определенная двумя разными способами, практически совпадает. Это значит, что анализируя зависимость инкремента нарастания от частоты $\Gamma = \Gamma(\omega)$ при различных параметрах двухпотокового релятивистского электронного пучка, мы можем оценить ширину спектра мультигармонической ВПЗ, которая формируется в исследуемой системе.

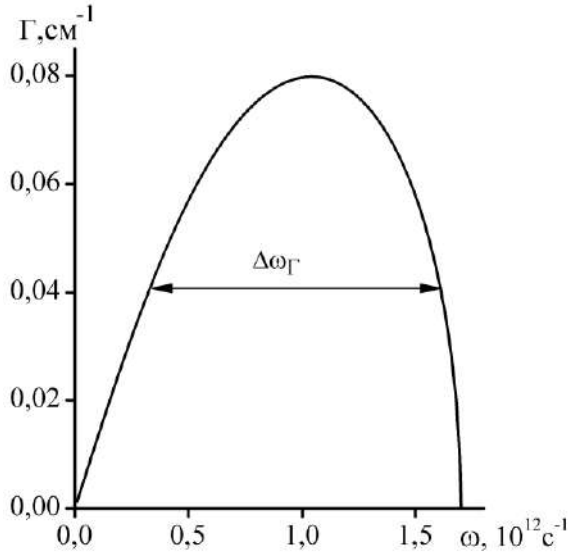


Рис. 2. Зависимость инкремента нарастания Г от частоты ω для двухскоростного релятивистского пучка. Параметры системы такие же, как и в случае рис. 1.

Используя выше изложенный подход, проведем анализ зависимости ширины спектра мультигармонической ВПЗ от параметров двухскоростного релятивистского электронного пучка. Выясним, при каких условиях можно получить спектры мультигармонической ВПЗ с наибольшей шириной.

Двухскоростной релятивистский электронный пучок будем характеризовать парциальными плазменными частотами $\omega_{p,1}$, $\omega_{p,2}$ и парциальными релятивистскими факторами γ_1, γ_2. Перейдем от параметров $\omega_{p,1}$, $\omega_{p,2}$, γ_1, γ_2 к $\omega_{p0} = (\omega_{p,1} + \omega_{p,2})/2$ – средней плазменной частоте, $\Delta\omega_p = \omega_{p,1} - \omega_{p,2}$ – разности плазменных частот, $\gamma_0 = (\gamma_1 + \gamma_2)/2$ – среднему релятивистскому фактору, $\Delta\gamma = (\gamma_1 - \gamma_2)$ – разности релятивистских факторов. Проведем исследование зависимости ширины

спектра мультигармонической ВПЗ от ω_{p0}, $\Delta\omega_p$, γ_0, $\Delta\gamma$.

Зависимость инкремента нарастания Г от частоты ω при различных средних значениях релятивистского фактора $\gamma_0 = 2 \div 5{,}5$ представлена на рис. 3. Видим, что при увеличении γ_0 происходит увеличение ширины частотного спектра Δω мультигармонической ВПЗ. Наибольшее значение ширины спектра достигается при наибольшем значении среднего релятивистского фактора, в данном случае при $\gamma_0 = 5{,}5$ получаем $\Delta\omega = 2{,}7\cdot10^{12}$ с$^{-1}$. При этом, как следует из рис. 3, инкременты нарастания уменьшаются, что приведет к увеличению длины насыщения ВПЗ в исследуемой системе. Какой при этом будет максимальная амплитуда ВПЗ? Ответ на этот вопрос может быть получен только в кубическом нелинейном приближении, когда будут учтены эффекты насыщения. Динамика изменения ширины частотного спектра с повышением среднего значения релятивистского фактора γ_0 проведенная с помощью системы уравнений (4) полностью совпадает с изложенной выше.

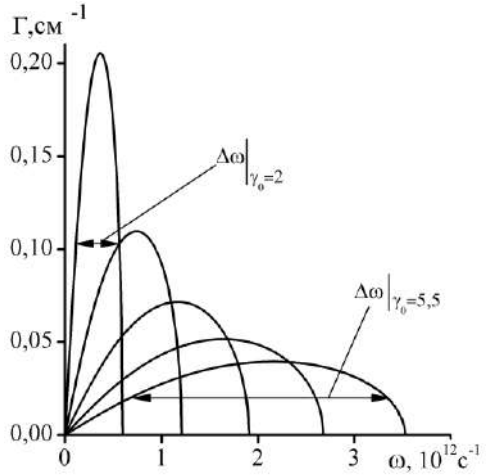


Рис. 3. Зависимость инкремента нарастания Г от частоты ω при различных средних значениях релятивистского фактора γ_0. Параметры системы: $\gamma_0 = 2 \div 5{,}5$; $\Delta\gamma = 0{,}3$; $\omega_{p0} = 3{,}0\cdot10^{10}$ с$^{-1}$; $\Delta\omega_p = 0$.

На рис. 4 представлена зависимость инкремента нарастания Г от частоты ω при различных значениях разности парциальных релятивистских факторов $\Delta\gamma = 0{,}2 \div 2{,}0$. Видим, при увеличении Δγ пучка происходит уменьшение ширины частотного спектра.

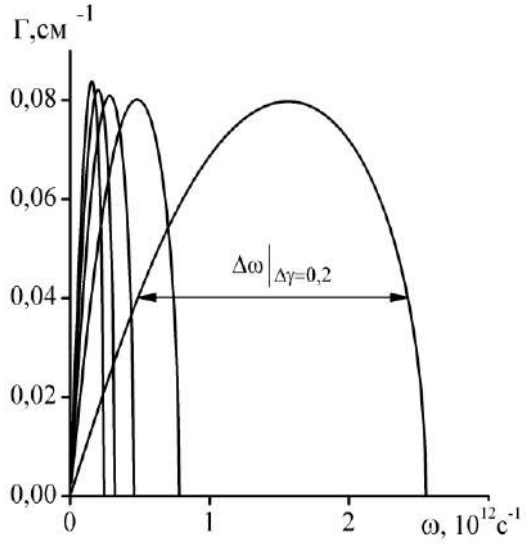


Рис. 4. Зависимость инкремента нарастания Г от частоты ω при различных значениях разности парциальных релятивистских факторов Δγ. Параметры системы: $\gamma_0 = 3{,}5$; $\Delta\gamma = 0{,}2 \div 2{,}0$; $\omega_{p0} = 3{,}0\cdot10^{10}$ с$^{-1}$; $\Delta\omega_p = 0$.

При этом максимальное значение инкремента нарастания остается практически одинаковым. Максимальная ширина частотного спектра в данном случае достигается при $\Delta\gamma = 0{,}2$ и, как следует из рис. 4, равна $1{,}9\cdot10^{12}$ с$^{-1}$. Отметим, что нижний предел Δγ обусловлен качеством электронного пучка, а именно, тепловым разбросом электронов по скоростям.

На рис. 5 представлена зависимость инкремента нарастания Г от частоты ω при изменении среднего значения плазменной частоты $\omega_{p0} = (3{,}0\div7{,}0)\cdot10^{10}$ с$^{-1}$. Видим, что увеличение ω_{p0} приводит как к увеличению ширины частотного спектра, так и к увеличению максимального значения инкремента нарастания.

Зависимость инкремента нарастания Г от частоты ω при изменении разности парциальных значений плазменной частоты $\Delta\omega_p$ (рис. 6) показывает, что форма спектра (ширина частотного спектра и максимальное значение инкремента нарастания) меняются незначительно. Как следует из рис. 6, при увеличении разности плазменных частот до величины равной среднему значению плазменной частоты $\Delta\omega_p = \omega_{p0} = 3{,}0\cdot10^{10}$ с$^{-1}$ ширина частотного

спектра $\Delta\omega$ уменьшается не более чем на 10%.

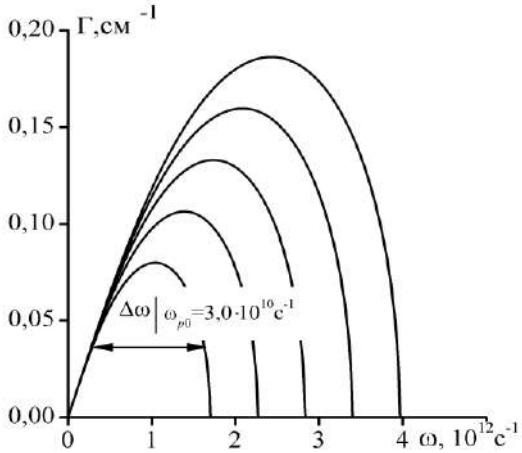


Рис. 5. Зависимость инкремента нарастания Г от частоты ω при различных значениях средней плазменной частоты ω_{p0}. Параметры системы: $\omega_{p0} = (3{,}0 \div 7{,}0)\cdot 10^{10}$ с$^{-1}$; $\Delta\omega_p = 0$; $\gamma_0 = 3{,}5$; $\Delta\gamma = 0{,}3$.

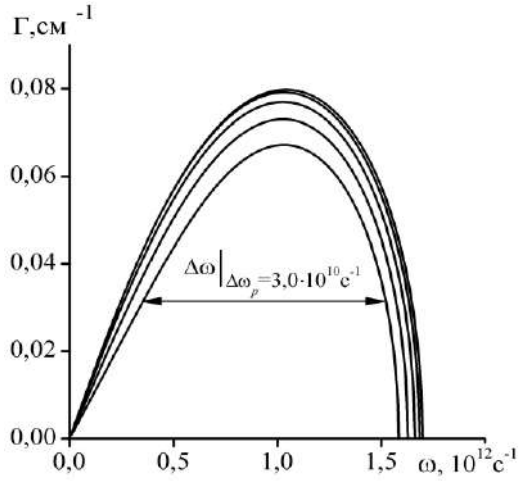


Рис. 6. Зависимость инкремента нарастания Г от частоты ω при различных значениях разности плазменных частот $\Delta\omega_p$. Параметры системы: $\gamma_0 = 3{,}5$; $\Delta\gamma = 0{,}3$; $\omega_{p0} = 3{,}0\cdot 10^{10}$ с$^{-1}$; $\Delta\omega_p = (0 \div 3{,}0)\cdot 10^{10}$ с$^{-1}$.

Следует заметить, что зависимости ширины частотного спектра от параметров двухскоростного релятивистского электронного пучка, которые получены выше с помощью анализа инкремента нарастания как функции частоты $\Gamma = \Gamma(\omega)$, полностью совпадают с результатами, полученными с помощью системы уравнений (4).

Таким образом, для получения мультигармонических волн пространственного заряда с широким частотным спектром следует использовать плотные, высокоэнергетические парциальные электронные пучки, характеризующиеся близкими релятивистскими факторами.

Выводы

Таким образом, в работе построена квадратическая нелинейная теория, описывающая динамику мультигармонической волны пространственного заряда, частоты гармоник которой меньше критической частоты двухпотоковой неустойчивости. В квадратическом приближении получена система дифференциальных уравнений для амплитуд напряженности гармоник мультигармонической ВПЗ, учитывающая как эффект двухпотоковой неустойчивости, так и множественные трехволновые параметрические резонансы между гармониками волн. Проведен анализ влияния параметров двухскоростного релятивистского электронного пучка на ширину спектра ВПЗ. Показано, что ширина частотного спектра мультигармонической ВПЗ увеличивается с увеличением среднего значения плазменной частоты, среднего значения релятивистского фактора и уменьшением разности релятивистских факторов. Выяснено, что ширина исследуемого спектра практически не зависит от разности парциальных плазменных частот.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kulish V.V. Hierarchic electrodynamics and free electron lasers. Baca Raton, London, New York: CRC Press, 2011.
2. Diels J.C. Ultrashort laser pulse phenomena. New York: Academic Press, 2006.
3. Kulish V.V., Lysenko O.V., Savchenko V.I., Majornikov I.G. Laser Physics, 2005. – v. 15, P. 1629.
4. Kulish V.V., Lysenko A.V., Rombovsky M.Yu. // Plasma Phys. Rep., 2010. – v. 36. – P. 594.

5. Михайловский А.Б. Теория плазменных неустойчивостей. – М.: Атомиздат, 1975.
6. Кулиш В.В., Лысенко А.В., Брусник А.Ю. // Ж. нано- електрон. фіз., 2012. - № 4. – С. 02037.
7. Вильхельмссон Х. Когерентное нелинейное взаимодействие волн в плазме. М.: Энергоиздат, 1981.

Стаття надійшла до редакції 10.04.2013

V.V. Kulish[1], A.V. Lysenko[2], M.Y. Rombovsky[2], V.V. Koval[2], Y.Y. Volk[2]
[1]National Aviation University, pr. Kosmonavta Komarova, 1, 03058, Kyiv
[2]Sumy State University, Rimsky-Korsakov Str., 2, 40007, Sumy
e-mail: yozh92@gmail.com

TO THE THEORY OF FORMATION A WIDE MULTIHARMONIC SPECTRUM IN TWO-STREAM RELATIVISTIC ELECTRON BEAM

The quadratic nonlinear theory of multiharmonic interactions of space charge wave harmonics which increasing owing to the effect of two-stream instability in a two-stream relativistic electron beam is constructed. The multiple three-wave parametric resonance interactions take into consideration. The analysis of the influence of two-stream relativistic beam parameters on the frequency spectrum form of growing multiharmonic space charge wave excited in the investigated system is carried out.

Keywords: two-stream instability, multiple three-wave parametric resonances multiharmonic space charge wave.

В.В. Куліш[1], О.В. Лисенко[2], М.Ю. Ромбовський[2], В.В. Коваль[2], Ю.Ю. Волк[2]
[1]Національний авіаційний університет, пр. Космонавта Комарова 1, 03058, Київ
[2]Сумський державний університет, вул. Римського Корсакова 1, 40007, Суми
e-mail: yozh92@gmail.com

ДО ТЕОРІЇ ФОРМУВАННЯ ШИРОКОГО МУЛЬТИГАРМОНІЧНОГО СПЕКТРА У ДВОПОТОКОВОМУ РЕЛЯТИВІСТСЬКОМУ ЕЛЕКТРОННОМУ ПУЧКУ

Побудована квадратична нелінійна теорія мультигармонічних взаємодій гармонік хвилі просторового заряду, яка зростає внаслідок ефекту двопотокової нестійкості у двошвидкісному релятивістському електронному пучку. Проведено врахування множинних трихвильових параметричних резонансних взаємодій. Проаналізовано вплив параметрів двошвидкісного релятивістського пучка на форму частотного спектра зростаючої мультигармонічної хвилі просторового заряду, яка збуджується у досліджуваній системі.

Ключові слова: двопотокова нестійкість, множинні трихвильові параметричні резонанси, мультигармонічна хвиля просторового заряду.

УДК 535.33; 621.373.8

А.М. Негрійко, І.В. Мацнєв, В.М. Ходаковський, Л.П. Яценко
Інститут фізики НАН України, проспект Науки, 46, 03028, Київ
e-mail: negriyko@iop.kiev.ua

ВУЗЬКІ ОПТИЧНІ РЕЗОНАНСИ У ЛАЗЕРНІЙ СПЕКТРОСКОПІЇ ТА МЕТРОЛОГІЇ

Вузькі оптичні резонанси широко використовуються у спектроскопії надвисокої роздільної здатності та прецизійній лазерній метрології. У роботі коротко описані основні фізичні принципи формування вузьких оптичних резонансів, приклади їх реалізації з використанням сучасних лазерних систем. Розглядаються «темні» резонанси при взаємодії атома рубідію з випромінюванням фемтосекундного лазера, частотно-модуляційні резонанси нелінійного поглинання та нелінійної дисперсії молекулярного йоду, перспективи їх застосування.

Ключові слова: лазер, нелінійна лазерна спектроскопія, атом, молекула, фемтосекундний лазер.

Резонансний характер взаємодії світла з речовиною відіграв чи не ключову роль у формуванні протягом XX століття основних засад сучасної фізики, починаючи з квантової механіки, квантової електродинаміки, будови атомів і молекул, фізики твердого тіла, астрофізики і космології тощо. Значний прогрес у точності оптичних вимірювань пов’язаний з відкриттям лазерів, а розробка методів формування вузьких оптичних резонансів відкрила нові можливості для спектроскопії та метрології. Вузькі резонанси у спектрах нелінійного поглинання світла молекулами та атомами знаходять широке застосування у лазерній спектроскопії та лазерній метрології, зокрема, як квантові репери для стабілізації частоти лазера. Сьогодні формування вузьких оптичних резонансів здійснюється на основі нелінійних ефектів взаємодії атомів та молекул з лазерним випромінюванням (найбільш широко відомими є явища насиченого поглинання), або з використанням холодних атомів, молекул та іонів. Обидва методи дозволяють сформувати резонансний відгук з шириною, яка не обмежена ефектом Доплера, зумовленого тепловим рухом частинок (субдоплерівські, або «вузькі» оптичні резонанси).

Разом з тим, пошуки нових квантових реперів, які дають змогу реалізувати лазерні системи з новими покращеними якостями, активно продовжуються і потребують дослідження фундаментальних закономірностей взаємодії лазерного світла з квантовими системами у нових, недостатньо вивчених умовах. У даній роботі будуть розглянуті деякі напрями таких пошуків, а саме дослідження «темних» резонансів у взаємодії імпульсного випромінювання фемтосекундного лазера з атомами рубідію та частотно-модуляційні резонанси насиченого поглинання та насиченої дисперсії молекулярного йоду.

Темні резонанси при збудженні атомів рубідію фемтосекундним лазером

Одним з яскравих ефектів, зумовлених когерентністю квантових станів атомів є когерентне полонення населеності [1]. Полонення населеності проявляє себе як зменшення інтенсивності флуоресценції атома під впливом двох оптичних полів, що пов’язують два довгоживучі стани атома (один з яких може бути основним) з короткоживучим збудженим станом, у вузькому інтервалі зміни частоти одного з полів. Цей провал у інтенсивності флуоресценції спостерігається, коли різниця частот діючих на атом світлових полів рівна частоті переходу між нижніми довгоживучими станами (умова двофотонного резонансу). Він носить назву “темного резонансу” (dark resonance).

Фізичною основою полонення насе-

леності є формування у системі атом + поле стаціонарного стану, який утворюється як суперпозиція лише довгоживучих станів, і, отже, якщо атом перебуває в такому стані, він не випромінює світлових квантів. Ширина темного резонансу визначається тривалістю взаємодії атома з полем та часом релаксації елементів матриці густини, що описують довгоживучі стани, і може бути дуже малою, що є привабливим для застосування таких резонансів, зокрема, у метрології.

Темні резонанси можна формувати з використанням не тільки схеми зі збудженням атомної системи двома монохроматичними лазерними полями, а і схеми зі збудженням атомів багаточастотним лазерним полем фемтосекундного лазера, т.з. «частотним гребенем», який перекриває широкий спектральний діапазон еквідистантними частотними компонентами. Фіксований часовий інтервал між лазерними імпульсами визначає різницю частот сусідніх компонент “гребінця”, а широкий спектральний діапазон забезпечується малою тривалістю лазерних імпульсів.

Нехай ширина частотного гребінця перевищує частоту $\omega_{1,2}$, що відповідає різниці енергій довгоживучих станів. Якщо різниця між частотними компонентами “гребінця” ν вибрана таким чином, що $N\omega_1 \approx \nu_{1,2}$, де N – ціле (рис. 1), то за умови виконання $N\omega_1 = \nu_{1,2}$ можна чекати когерентного полонення населеності і, відповідно, провалу у спектрі флуоресцеїнції при зміні інтервалу між частотними компонентами поблизу $\omega_1 = \dfrac{\nu_{1,2}}{N}$ [2].

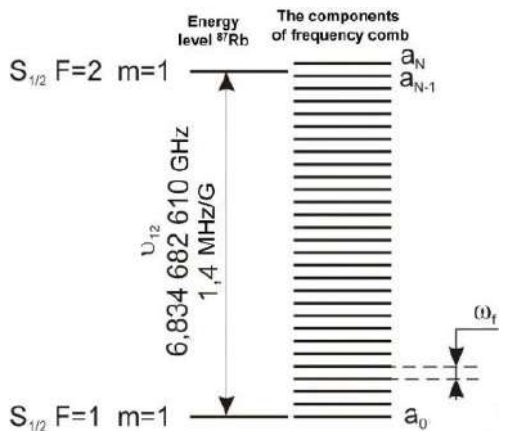


Рис. 1. Схема рівнів.

Для спостереження темного резонансу за такою схемою [3] використовувався фемтосекундний лазер з довжиною хвилі λ = 780,24 нм. частота повторення імпульсів лазера варіювалася поблизу 75,65 МГц. Діюче на атом випромінювання складалося з близько $N \approx 1300$ мод з потужністю однієї моди 2,3 мкВт. Схема експериментальної установки наведена на рис. 2.

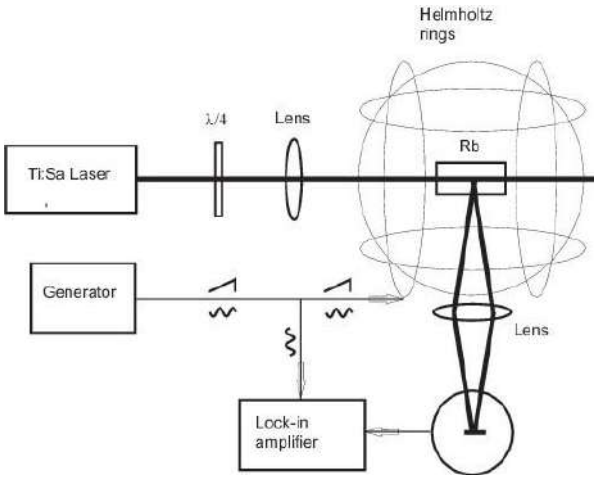


Рис. 2. Схема експерименту.

Промінь фемтосекундного лазера діаметром близько 6 мм проходив крізь чвертьхвильову пластинку і фокусувався лінзою з фокусною відстанню 40 см у комірку з парою рубідію з природною сумішшю ізотопів ^{87}Rb і ^{85}Rb (28% і 72% відповідно), температура якої становила 25 ^{0}C. Діаметр лазерного променя на ділянці реєстрації флуоресценції був близько 2 мм, так що частота Рабі для окремої моди складала 2, 6 МГц. Флуоресценцію рубідію реєстрували за допомогою фотоелектронного помножувача. Комірка містилася у центрі системи кілець Гельмгольца, дві пари з яких використовувалися для компенсації магнітного поля Землі, а третя пара створювала робоче магнітне поле вздовж напряму поширення променя. Сигнал з фотоелектронного помножувача проходив синхронне детектування на частоті 900 Гц і записувався на комп’ютер за допомогою плати АЦП.

В залежності від величини магнітного поля спостерігалися резонанси з N=39,40, 41 для ^{85}Rb та N=90,91 для ^{87}Rb в інтервалі 0 < B < 50 Гс. Ідентифіковані параметри переходів, які відповідають резонансам когерентного полонення населеності.

Положення темних резонансів точно визначається величиною ω_f і для випадку,

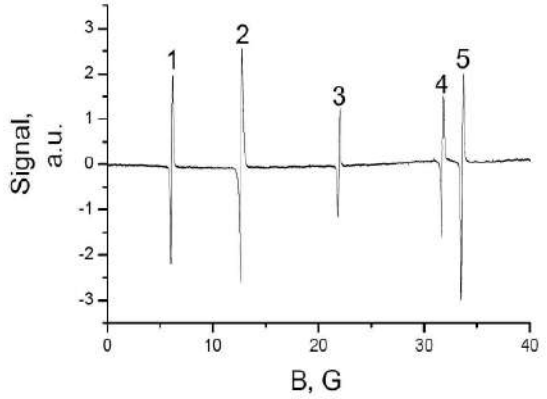


Рис. 3. Темні резонанси при збудженні D_1 лінії рубідію у комірці з буферним газом: 1: $m = -2$, N=40, ^{85}Rb, 2: $m = -1$, N=40, ^{85}Rb, 3: $m = -1$, N=90, ^{87}Rb, 4: $m = 1$, N=91, ^{87}Rb, 5: $m = 2$, N=41, ^{85}Rb, m — магнітне квантове число.

наведеному на малюнку, відповідає значенню ω_1 = 75,69 МГц [4].

Частотно-модуляційні резонанси насиченого поглинання молекулярного йоду

Щільний оптичний спектр молекулярного йоду широко використовується як репер для калібрування довжини хвилі в лазерній спектроскопії, стабілізації частоти лазерів у широкому діапазоні спектра: від зеленого (500 нм) до ближнього інфрачервоного (900 нм). Висока стабільність частоти гелій-неонового лазера на 543 нм, 612 нм, 633 нм, 640 нм, Nd: YAG лазера на довжині хвилі 532 нм (друга гармоніка), Ar^+ лазера на 514,5 нм досягається за рахунок використання субдопліровських резонансів насиченого поглинання молекулярного йоду. Сім з 20 рекомендованих довжин хвиль для реалізації метра базуються на надтонких переходах $^{127}I_2$.

Стандартний підхід прецизійного вимірювання спектральних характеристик у спектроскопії надвисокої роздільної здатності (зсуву центра лінії, визначення різниці частот чи довжин хвиль спектральних компонентів тощо) базується на використанні двох ідентичних лазерів, стабілізованих по різних компонентах надтонкої структури, гетеродинуванні їх частот та вимірюванні частоти биття.

На відміну від такого підходу, пропонується реалізація методу бездоплеровської спектроскопії насичення надтонкої структури молекулярного йоду з «вбудованою» частотною мірою, завдяки чому можна здійснювати прецизійні спектральні вимірювання без використання згаданого вище методу оптичного гетеродинування.

Використовується метод частотної модуляційної спектроскопії [5], коли у схемі спостереження бездоплерівських резонансів оптична несуча частота лазерного поля модулюється з високою частотою. Якщо частота модуляції вища, ніж ширина спектральної лінії, то при взаємодії такого поля з лінією поглинання при насиченні поглинання або дисперсії виникає амплітудна модуляція лазерного поля, яка і детектується як сигнал фотоприймачем та обробляється синхронним детектором.

Важливою особливістю, яку ми використовуємо в нашому підході є те, що частотно-модуляційний резонанс насиченого поглинання має характерну структурру, частотна відстань між компонентами якої точно рівна частоті модуляції (рис. 4). Таким чином, при реєстрації спектра нелінійного поглинання молекулярного йоду у структурі спектра присутня частотна міра, яка може бути застосована для обробки спектра [6].

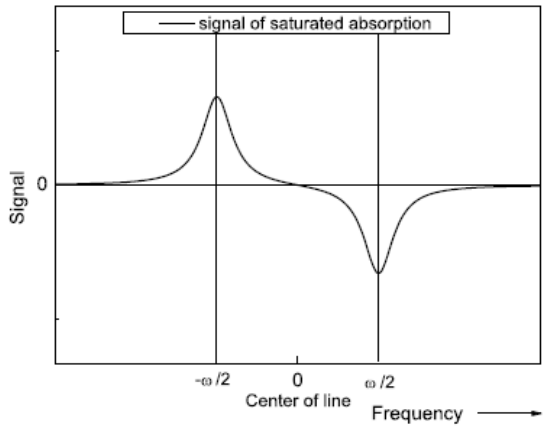


Рис. 4. Форма частотно-модуляційного резонансу насиченого поглинання.

Ми наводимо результати застосування методу частотно-модуляційної спектроскопії для дослідження надтонкої структури лінії поглинання гетеро ізотопного молекулярного йоду $^{127}I^{129}I$ в околі лінії неону 0,6403 нм. На рис. 5 показаний приклад надтонкої структури лінії погли-

нання, отриманий методом ЧМ-спектроскопії.

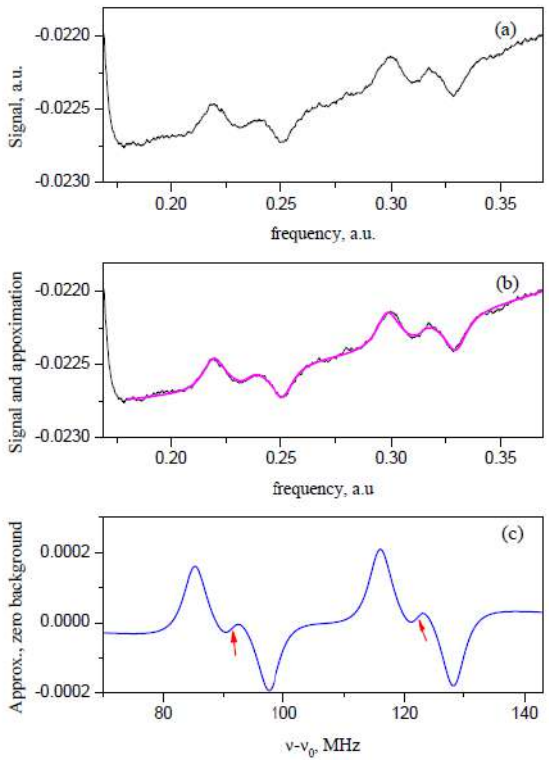


Рис. 5. Приклад обробки надтонкої структури лінії поглинання молекулярного йоду, отриманою за технікою ЧМ-спектроскопії: a - експериментальний спектр, b – апроксимація теоретичною кривою, c – оброблений спектр з вирахуванням фону. Відстань між структурними компонентами спектру 30,8 МГц.

Спектр реєструвався за допомогою напівпровідникового лазера із зовнішнім резонатором у класичній схемі реєстрації бездоплерівських оптичних резонансів. Комірка з молекулярним йодом збуджувалася зустрічними частотно-модульованими лазерними полями.

Висновки

Таким чином, методом частотно-модуляційної спектроскопії з використанням одного напівпровідникового лазера зареєстрований спектр надтонкої структурри переходу $B^3\Pi_{0U}^+ - X^1\Sigma_g^+$ молекулярного йоду в околі довжини хвилі 640 нм. Частотна міра визначається частотою модуляції лазера (у даному експерименті 12,5 МГц), що дозволяє визначати різниці частот компонент надтонкої структури з точністю краще 100 кГц, що є високим показником для спектроскопії оптичного діапазону.

Наведені результати досліджень «темних» резонансів та частотно-модуляційних резонансів насиченого поглинання можуть бути застосовані для розробки і створення малогабаритних елементів квантових реперів для сучасних стабілізованих за частотою лазерів та вимірювальних приладів на їх основі.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Alzetta G., Gozzini A., Moi L. and Orriols G. An experimental method for the observation of r.f. transitions and laser beat resonances in oriented Na vapour // Nuovo Cimento B 36, 1976. - v.5, iss.1. - P. 5-20.
2. Arissian L. and Diels J.-C. Repetition rate spectroscopy of the dark line resonance in rubidium // Opt. Commun., 2006. – 264. - P. 169–173.
3. Аузіньш М., Маліцький Р.А., Мацнев І.В., Негрійко А.М., Романенко В.І., Ходаковский В.М., Яценко Л.П. Дослідження темних резонансів в атомах рубідію у полі послідовностей світлових імпульсів // УФЖ, 2009. - т. 54. - С. 975-983.
4. Malitskiy R.A., Khodakovskiy V.M., Negriyko A.M., Romanenko V.I., Matsnev I.V., Yatsenko L.P. Magneto-optical CPT resonances in rubidium excited by femtosecond laser comb // Proc. SPIE 7993, ICONO 2010: International Conference on Coherent and Nonlinear Optics, 799312 (January 10, 2011), P. 799312-1-799312-8.
5. Bjorklund G.C., Levenson M.D., Lenth W., Ortiz C. Frequency modulation (FM) spectroscopy // Appl. Phys. B, 1983. – V. 32. - P. 145–152.
6. Khodakovskiy V.M., Romanenko V.I., Matsnev I.V., Malitskiy R.A., Negriyko A.M., Yatsenko L.P. Frequency-modulation saturation spectroscopy of

molecular iodine hyperfine structure near 640 nm with a diode laser source // arXiv:0912.3252v1 [physics.atom-ph], 2009, P. 1-3.

Стаття надійшла до редакції 05.04.2013

A.M. Negriyko, I.V. Matsnev, V.M. Khodakovskiy, L.P. Yatsenko
Institute of Physics National academy of Sciences of Ukraine, 46, Prospect Nauki, Kyiv, 03028
e-mail: negriyko@iop.kiev.ua

NARROW OPTICAL RESONANCES IN LASER SPECTROSCOPY ANA METROLOGY

The narrow optical resonances are widely used in ultra-high-resolution spectroscopy and precision laser metrology. The paper briefly describes the basic physical principles of narrow optical resonances, examples of implementation using advanced laser systems. The "dark" resonances formed at interaction of rubidium atoms with radiation femtosecond laser and frequency-modulation resonances of nonlinear absorption and nonlinear dispersion of molecular iodine, the prospects of their application are considered.

Keywords: laser, nonlinear laser spectroscopy, atom, molecule, femtosecond laser.

А.М. Негрийко, И.В. Мацнев, В.М. Ходаковский, Л.П. Яценко
Институт физики НАН Украины, проспект Науки, 46, 03028, Киев
e-mail: negriyko@iop.kiev.ua

УЗКИЕ ОПТИЧЕСКИЕ РЕЗОНАНСЫ В ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И МЕТРОЛОГИИ

Узкие оптические резонансы широко применяются в спектроскопии сверхвысокого разрешения и прецизионной лазерной метрологии. В работе кратко описаны основные физические принципы формирования узких оптических резонансов, примеры их реализации с использованием современных лазерных систем. Рассматриваются «темные» резонансы при взаимодействии атома рубидия с излучением фемтосекундного лазера, частотно-модуляционные резонансы нелинейного поглощения и нелинейной дисперсии молекулярного йода, перспективы их применения.

Ключевые слова: лазер, нелинейная лазерная спектроскопия, атом, молекула, фемтосекундний лазер.

УДК 550.35

Н.Г. Крылова[1], Г.В. Грушевская[1], И.В. Липневич[1],
Т.И. Ореховская[2], Г.Н. Семенкова[1], Н.В. Васильев[1]
[1]Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, Минск
e-mail: nina-kr@tut.by
[2]Белорусский государственный университет электроники и информатики,
ул. П.Бровки, 6, 200013, Минск

ИМПЕДАНСНЫЙ СЕНСОР НА ЭФФЕКТЕ ЭКРАНИРОВАНИЯ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ КЛЕТОЧНЫХ МОНОСЛОЕВ

Показано, что при культивировании клеток на поверхности импедансного сенсора наблюдается эффект экранирования электрического поля, связанный с формированием межклеточных контактов и появлением активной составляющей импеданса. Величина эффекта зависит от чувствительности покрытия и возрастает с уменьшением расстояния между электродами сенсора.

Ключевые слова: импедансная спектроскопия, встречно-штыревой нанопреобразователь, клеточный монослой, эффект экранирования.

Введение

Импедансные методы анализа биологических объектов являются перспективными при разработке диагностических тест-систем для медико-биологических приложений [1]. Мониторинг импеданса клеточных монослоев, выращенных или адгезированных на нанобиосенсоре, является дешевым, практичным и неинвазивным методом количественной оценки пролиферации, межклеточной коммуникации, функциональной активности клеток в норме и при воздействиях различных химических соединений, в том числе для оценки их цитотоксического действия [2-4].

В настоящее время импедансные методы исследования клеточных монослоев ориентированы на определение количества клеток в анализируемом образце, что требует длительных промежутков времени, и не позволяет регистрировать ранние функциональные изменения, возникающие в клетках при их стимуляции либо деструкции [1-5].

Регистрация таких изменений требует высокой чувствительности сенсора. В связи с этим актуальным является усовершенствование метода для экспрессного измерения параметров клеточных монослоев.

Целью работы является изучение влияния структурно-геометрических особенностей емкостного встречно-штыревого преобразователя на его способность детектировать кооперативный характер формирования и функциональность клеточных монослоев.

Материалы и методы

В работе использовалась система пар электродов со встречно-штыревой структурой. Каждая пара, расположенная на ситалловой подложке, представляла собой электрическую емкость "открытого типа".

Геометрические параметры емкостных датчиков были двух типов: (А) датчики с шириной полосы электродов и межэлектродным расстоянием d, равным 25 мкм, и площадью измерительной поверхности S, равной 9 мм^2; (Б) датчики с параметрами d = 50 мкм и S = 15 мм^2.

Диэлектрическое покрытие алюминиевых электродов датчиков представляло собой слой пористого анодного оксида алюминия с порами диаметром 10 нм, на

который последовательно наносилось пять металлосодержащих монослоев Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) из дифильного олигомера производных тиофена 3–гексадецил–2,5–ди(тиофен–2–ил)–1*H*–пиррол (ГДТП) [6] и два ЛБ-монослоя многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ), которые имели диаметр от 2,5 до 20 нм и длину до 2,5 мкм, были ковалентно функционализированы карбоксильными группами и нековалентно модифицированы молекулами стеариновой кислоты [7].

ЛБ-пленки ГДТП формировались на субфазе, содержащей соли редкоземельных элементов (РЗ): Ce ($Ce_2(SO_4)_3$) или Sm ($Sm_2(SO_4)_3$) и/или трехвалентное железо. Используемое отношение концентраций [РЗ] к [Fe] в субфазе равнялось 0 или 0,01.

ЛБ-подслои МУНТ формировались двумя способами – на деионизованной бидисциллированной воде и на субфазе, представляющей собой раствор соли трехвалетного церия.

Регистрацию характеристик датчика проводили методом импедансной спектроскопии. Встречно-штыревые преобразователи включались в импульсно-подстраиваемый RC-автогенератор.

Электрохимические измерения проводились в автоколебательном режиме на частоте квазирезонанса в измерительной кювете с буферной средой [8]. Сбалансированный буферный раствор Эрла содержит 0,12 моль/л NaCl, 5,4 ммоль/л KCl, 0,9 ммоль/л $NaHPO_4 \cdot 2H_2O$, 0,8 ммоль/л $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 2,5 ммоль/л $CaCl_2$, 5,6 ммоль/л глюкозы, 26,2 ммоль/л $NaHCO_3$ (“Анализ Х”, Беларусь).

Клетки глиомы крысы линии С6, полученные из коллекции культур ГУ НИИ эпидемиологии и микробиологии (г. Минск), культивировали на поверхности датчика в модифицированной среде Игла DMEM с добавлением 10 % сыворотки плодов коров и $1 \cdot 10^{-4}$ г/мл гентамицина при температуре 37 ^{o}C.

Визуализация клеточного монослоя проводилась с использованием конфокального микро-Раман-спектрометра фирмы Nanofinder HE («LOTIS-TII», Токио, Япония).

Результаты и обсуждение

Биосовместимость покрытий. Для оценки влияния чувствительных покрытий датчиков на клеточный рост в работе были изучены морфологические характеристики клеток, показанные на рис. 1. Из сравнения рис. 1а и 1б видно, что клетки адгезируют как на электроды, так и заполняют межэлектродное пространство. Клетки контрольного образца, культивируемые на поверхности стекла (рис. 1в), и клетки, культивируемые на датчиках (рис. 1б), имеют схожую звездчатую форму с большим количеством отростков и межклеточных контактов. Это свидетельствует о биосовместимости чувствительных покрытий датчиков с клеточной культурой С6.

Диэлектрическая спектроскопия. Датчики типа А были протестированы для 3 различных типов покрытий: 1) железосодержащая ЛБ-пленка ГДТП и два ЛБ-монослоя МУНТ без Ce (покрытие 1), 2) Fe- и Ce-содержащая ЛБ- пленка ГДТП и два ЛБ-монослоя МУНТ без Ce (покрытие 2), 3) Fe- и Sm-содержащая ЛБ-пленка ГДТП и два ЛБ-монослоя МУНТ без Ce (покрытие 3А).

Было показано, что формирование клеточного монослоя на поверхности датчиков А приводит к снижению емкости от 300–500 пФ в отсутствие клеток до 6,5–10 пФ при сформированном клеточном монослое (рис. 2). Этот эффект экранирования характеризовался отношением максимальной разности емкостей без и с клеточным монослоем к емкости без клеток в процентном соотношении, называемом степенью экранирования. Степень экранирования для датчиков А достигала 97 %.

При равных посевных дозах формирование монослоя с возникновением эффекта экранирования на Ce-содержащих покрытиях (покрытие 2) наблюдается на 3–4-ые сутки роста клеток в культуре, а на Fe-содержащем покрытии 1 или Sm- и Fe-содержащем покрытии 3А – на 1-ые сутки роста. Степень экранирования для Ce-содержащих покрытий (покрытие 2) на 2-ые сутки роста составляет около 38%.

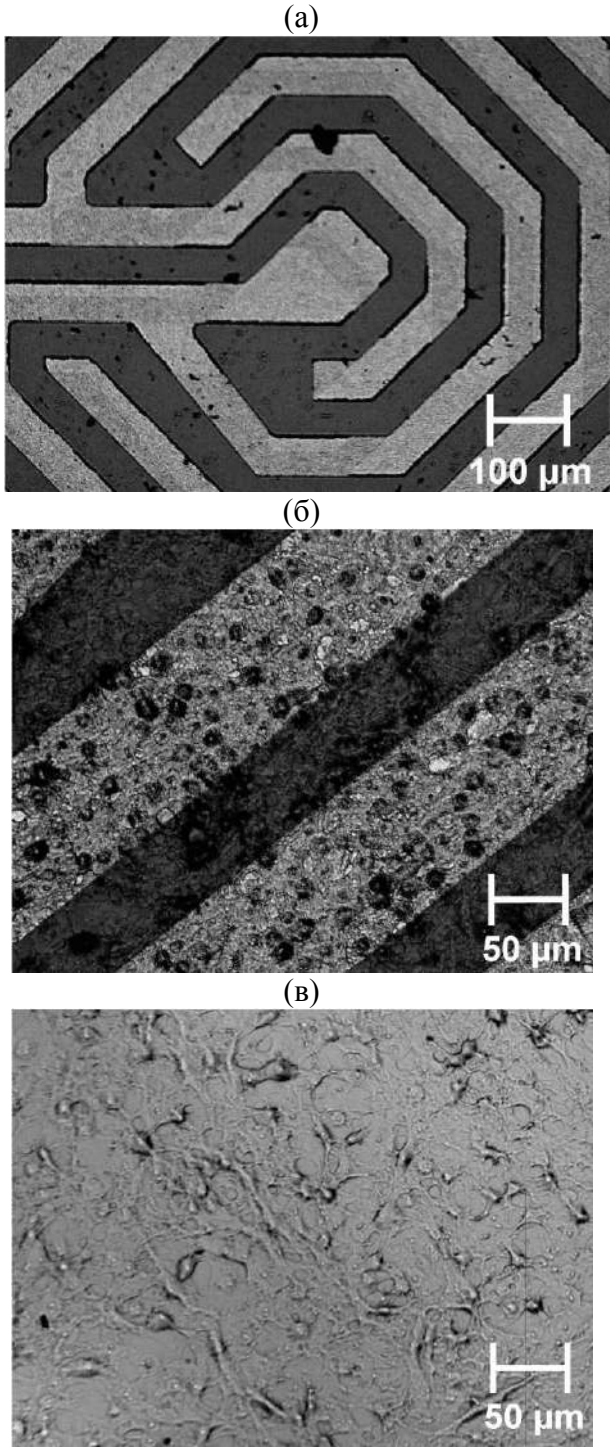


Рис. 1. Фотографии фрагментов сенсора без клеточного монослоя (а) и с иммобилизированными клетками (б); Электроды – светлые, подложка – темная. Клеточный монослой на стекле (в).

На датчики Б наносились покрытия 3-х типов: покрытия 1 и 2 и Fe-содержащая ЛБ-пленка ГДТП и два Ce-содержащих ЛБ-монослоя МУНТ (покрытие 3Б).

Оценим величину изменения емкости сенсора типа Б при изменении концентрации ионов в среде. Согласно закону Максвелла-Гарнетта емкость датчиков при их погружении в солевой раствор возрастает с ростом концентрации ионов в среде [9]. Наименьшая емкость наблюдается для 0,15 моль/л NaCl. При погружении датчика в среду Эрла (pH=7,4), не содержащую $CaCl_2$, емкость датчика повышается на 100–200 пФ относительно емкости датчика в растворе 0,15 моль/л NaCl, а в среде Эрла, имеющей $CaCl_2$ в концентрации 2,5 ммоль/л, наблюдается дальнейшее повышение емкости на 50–150 пФ.

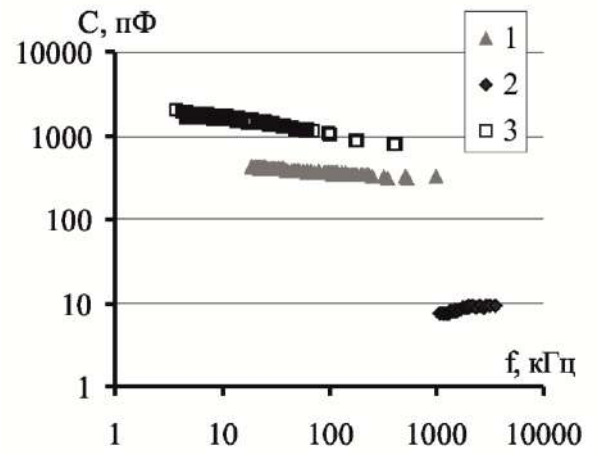


Рис. 2. Типичные частотно-емкостные характеристики датчиков А в среде Эрла без клеток (1), со сформированным клеточным монослоем (2) и после разрушения клеток (3).

Установлено, что емкость датчика Б, покрытие которого не содержит Ce^{3+}, уменьшается при переводе из среды Эрла в среду Эрла без $CaCl_2$ на 66 ± 11 пФ, что составляет 6,0 ± 0,5 % от емкости датчика в среде Эрла. Для датчиков Б с типом покрытия 2 и 3Б соответствующие значения равны 117 ± 27 пФ (10,7 ± 0,5 %) и 80 ± 21 пФ (8,2 ± 0,5 %). Снижение емкости датчиков Б с типом покрытия 1 и 2 при их переводе из среды Эрла в 0,15 моль/л NaCl составляет 23 ± 3 % и 18 ± 3% от емкости датчиков в среде Эрла, соответственно.

На рис. 3 представлены типичные частотно-емкостные характеристики датчиков Б (покрытие 1) в зависимости от времени роста клеток в культуре. Видно, что степень экранирования постепенно повышается с ростом плотности клеточного монослоя.

Величина эффекта экранирования электрического поля датчиков Б с полностью сформированным клеточным

монослоем значительно ниже, чем для датчиков А. Эффект экранирования составляет не более 18 %.

Чувствительность бионаносенсоров, функционирующих на эффекте экранирования, зависит от величины напряженность электрического поля. Чем больше напряженность, тем больше плотность заряда ρ в двойном электрически заряженном слое Гельмгольца. При экранировании электрическое поле внутри проводящей сетки стремиться к нулю, и, соответственно, плотность ρ падает, а емкость двойного заряженного слоя уменьшается. Напряженность электрического поля больше в датчиках с меньшими межэлектродными зазорами. Этим объясняется больший эффект экранирования (97 % против 18 %) и соответственная более высокая чувствительность датчиков типа А в сравнении с датчиками типа Б.

Межклеточная щелевая коммуникация и функциональное состояние монослоя Сб. Изменение емкости ΔC сенсора от времени t культивирования клеток определялось по формуле:

$$\Delta C(t) = C_0(t) - C_0(0),$$

где $C_0(0)$ – емкость сенсора в среде без клеток в начальный момент времени $t = 0$.

Изменения емкости датчиков Б при культивировании клеток на их поверхности представлены на рис. 4. Как видно из рис. 4, в лаг-фазе емкость возрастает из-за большого электрического заряда на биомембранах отдельных неконтактирующих друг с другом клеток, адгезирующих на поверхность сенсора.

Возникновение межклеточной щелевой коммуникации сопровождается эффектом экранирования электрического поля сенсора. Кооперативное формирование комуникационных контактов в монослое клеток на покрытии без Ce^{3+}, происходит после 12 ч роста, в то время как для покрытия 2 снижение емкости датчика наблюдается только на 2-ые, а для покрытия 3Б – на 3-и сутки роста клеток в культуре. Повышение емкости датчиков Б для этих покрытий 2 и 3Б на 1–2-ые сутки роста клеток свидетельствует о низкой скорости установления межклеточных контактов.

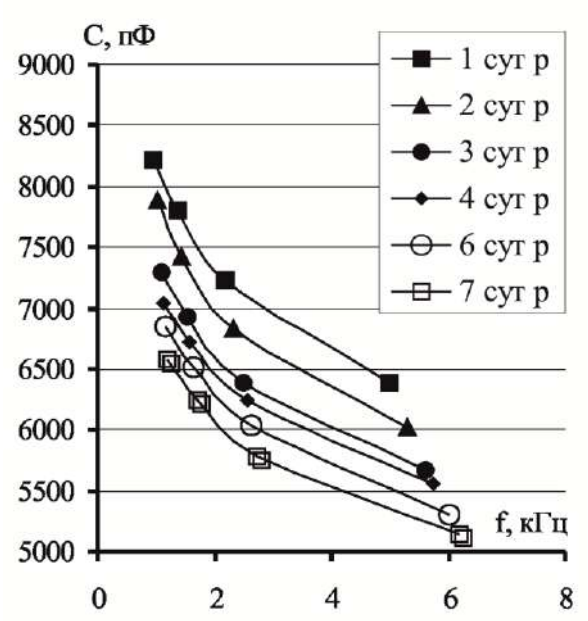


Рис. 3. Частотно-емкостные характеристики датчиков Б с покрытием 1 на разные сутки роста клеток.

Разрушение клеток при воздействии неионного детергента (10% раствор Тритона Х-100, "Sigma", США) или нарушение целостности клеточного монослоя при действии трипсина приводит к значительному повышению емкости датчиков (рис. 2).

Емкостные характеристики полностью отмытых от клеток датчиков возвращались к своим первоначальным значениям.

Таким образом, нарушение межклеточной коммуникации, связей клетка-подложка и разрушение клеточной мембраны с последующим высвобождением ионов приводит к исчезновению эффекта экранирования и повышению содержания ионов в среде.

Эффект экранирования обусловлен активной составляющей импеданса клеточного монослоя, возникающей при установлении межклеточных контатков. Как следует из рис. 4, на покрытиях, не содержащих ионов Ce^{3+} , электрическая проводимость у клеточного монослоя появляется раньше по сравнению с Се-содержащими покрытиями. Это связано с тем, что Ce^{3+} является блокатором кальциевых каналов. Так как щелевая ком-

муникация является Са-зависимым процессом, то ионы церия тормозят установление межклеточных контактов в монослое.

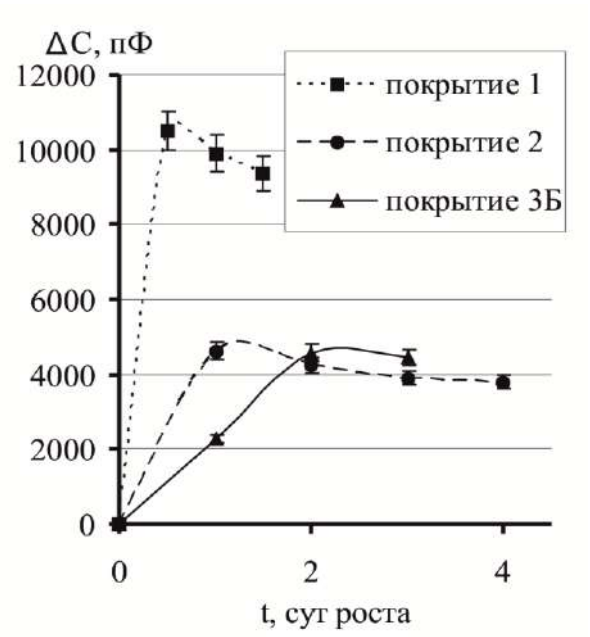


Рис. 4. Зависимость изменения емкости датчиков Б от времени культивирования клеток в монослое для различных типов чувствительного покрытия.

Число ионов Се, диффундирующих в клеточный монослой, больше для покрытия 3Б, чем для покрытия 2, как показано на рис. 4. Этот результат устанавливает бóльшую доступность ионов Ce^{3+} во внешнем ЛБ-подслое с МУНТ, чем во внутреннем ЛБ-подслое ГДТП.

Поэтому электрическая проводимость клеток после установления межклеточных контактов связана с перераспределением заряженных молекул, таких как отрицательно-заряженные остатки сиаловой кислоты, вдоль плазматических мембран клеток и Са-зависимым индуцированием электроосмотического потока ионов через мембрану.

Заключение

Формирование межклеточных контактов приводит к появлению активной составляющей импеданса клеточного монослоя.

Выявленный в работе эффект экранирования электрического поля клетками может лежать в основе импедансного сенсора для регистрации функционального состояния клеточных монослоев.

Величина эффекта возрастает с уменьшением расстояния между электродами сенсора.

Скорость роста клеток и время формирования межклеточной щелевой коммуникации зависит от типа ЛБ-покрытий.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Henning T., Brischwein M., Baumann W. et al. Approach to a multiparametric sensor-chip-based tumor chemosensitivity assay // Anti-Cancer Drugs – 2001. – V. 12. –P. 21-32.
2. Ceriotti L., Ponti J., Colpo P. et al. Assessment of cytotoxicity by impedance spectroscopy // Biosens. Bioelectron. – 2007. – V. 22. – P. 3057-3063.
3. Yeon J.H., Park J.-K. Cytotoxicity test based on electrochemical impedance measurement of HepG2 cultured in microfabricated cell chip // Anal. Biochem. – 2005. – V. 341. – P. 308-315.
4. Xiao C., Luong J. On-line monitoring of cell growth and cytotoxicity using electric cell-substrate impedance sensing (ECIS) // Biotechnol. Prog. – 2003. – V. 19. – P. 1000-1005.
5. Ehret R., Baumann W., Brischwein M. et al. On-line control of cellular adhesion with impedance measurements using interdigitated electrode structures // Med. Biol. Eng. Comput. – 1998. –V. 36. – P. 365-370.
6. Kel'in A.V., Kulinkovich O.G. A new synthetic approach to the conjugated five numbered heterocycles with long-chain substituents // Folia pharm. Univ. Carol. – 1995. – V. 18. – P. 96-97.
7. Grushevskaya H.V., Hrushevsky V.V., Krylova N.G. et al. Cell functioning characterization using spontaneous

polarization hysteresis in thin Langmuir-Blodgett films with modified multi-walled carbon nanotubes and rare-earth atoms // J. Nonlin. Phen. Com. Sys. – 2010. – V. 13. – P. 396-408.
8. Абрамов И.И., Грушевский В.В., Крылов Г.Г. и др. Метод расчета встречноштыревого датчика емкостного типа // Петербургский журнал электроники. – 2012. – Т. 4. – № 73. – С. 59-67.
9. Грушевский В.В., Крылов Г.Г., Крылова Г.В. и др. Электрофизические свойства приэлектродного слоя встречно-штыревого датчика на границе раздела фаз нанопористый АОА – полярная жидкость // Вестник БГУ. Серия 1: Физ. Мат. Информ. – 2012. – Т. 2. – С. 23-29.

Стаття надійшла до редакції 10.04.2013

N.G. Krylova[1], H.V. Grushevskaya[1], I.V. Lipnevich[1], T.I. Orekhovskaya[2], G.N. Semenkova[1], N.V. Vasilyeu
[1]Belarusian State University, Nezavisimosti Ave. 4, 220030, Minsk
e-mail: nina-kr@tut.by
[2]Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P.Brovky Str. 6, 220013, Minsk

IMPEDANCE SENSOR BASED ON SHIELDING EFFECT FOR CELL MONOLAYER FUNCTIONAL STATE DETECTION

It has been established that the electric field shielding effect is observed during cell growth on impedance sensor surface. This effect is caused by cell junction communication formation and arising of impedance real part. An extent of shielding effect depends on sensor sensitive coat and increases when a width between sensor electrodes decreases.

Keywords: impedance spectroscopy, interdigital nanosensor, cellular monolayer, shielding effect.

Н.Г. Крилова[1], Г.В. Грушевская[1], І.В. Ліпневіч[1], Т.І. Ореховская[2], Г.Н. Семенкова[1], Н.В. Васільєв[1]
[1]Білоруський державний університет, пр. Незалежності, 4, 220030, Мінськ
e-mail: nina-kr@tut.by
[2]Білоруський державний університет електроніки та інформатики, вул. П. Бровкі, 6, 200013, Мінськ

ІМПЕДАНСНИЙ СЕНСОР НА ЕФЕКТІ ЕКРАНУВАННЯ ДЛЯ ДЕТЕКТУВАННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНОГО СТАНУ КЛІТИННИХ МОНОШАРІВ

Показано, що при культивуванні клітин на поверхні імпедансного сенсора спостерігається ефект екранування електричного поля, пов'язаний з формуванням міжклітинних контактів і появою активної складової імпедансу. Величина ефекту залежить від чутливості покриття і зростає із зменшенням відстані між електродами сенсора.

Ключові слова: імпедансна спектроскопія, зустрічно-штирьовий нано-перетворювач, клітинний моношар, ефект екранування.

УДК 539.173.3/53.06

S. Barsuk[1], L. Burmistrov[1], A. Variola[1], H. Monard[1],
D. Attie[2], A. Chaus[2], P. Colas[2], M. Titov[2],
O. Fedorchuk[3], O. Bezshyyko[3]
[1]Laboratoire de l'Accélérateur Linéaire (LAL), Orsay, France
[2]Commissariat à l'énergie atomique, Institut de Recherche sur les lois Fondamentales de l'Univers (CEA IRFU), Saclay, France
[3]Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine
e-mail: FedorchukOleksiy@gmail.com

NEW VERSATILE PLATFORM BASED ON THE LOW ENERGY ELECTRON BEAM DELIVERED BY THE PHIL PHOTOINJECTOR

New flexible facility is proposed to be constructed at the photoinjector PHIL at LAL, Orsay. The proposed setup will provide a powerful tool for wide range R&D studies of different detector concepts using "mono-chromatic" samples of low energy electrons with adjustable energy and intensity. Main detector concepts to be studied with the new platform range from large area radiation resistant precision tracking, Micromegas/InGrid concept, and particle identification, to the beam monitoring using bent crystal technique. Other immediate platform applications are scintillator measurements for the neutrinoless double-beta decay experiments (SuperNEMO), diamond sensor tests as profile monitors and as tracking devices for the ATF2 project. In the framework of by-product physics studies, dE/dx for non-relativistic electrons will be measured using Micromegas/InGrid detector for single primary electron cluster reconstruction. Main characteristics of the setup and simulation results are addressed by this paper.

Keywords: Micromegas/InGrid, photoinjector PHIL, beam monitoring, precision tracking.

Introduction

Development of high-granularity detectors with utmost spatial and time resolution is a key requirement for modern High Energy Physics (HEP) projects, such as Large Hadron Collider (LHC) experimental setups and their future upgrades or the International Linear Collider (ILC) project. Development and tests of new detector concepts, prototypes and large detector systems require particle sources with precisely known characteristics: particle type, energy, arrival time and position.

We propose to construct the new facility at the photoinjector PHIL that will yield samples of low energy electrons with adjustable energy and intensity. It will provide a powerful tool for wide range R&D studies of different detector concepts. It will serve a unique flexible source of low energy electrons with precise timing and adjustable multiplicity and energy parameters. This facility will complement the conventional test beam facilities, where availability is often compromised between many competing groups, higher electron energies are preferred and no easy energy change/adjustment is often possible, and ultimately intensive radioactive sources, Ru^{106} or Fe^{55}, with limited range of accessible energies and in the case of Ru^{106} limited lifetime. This approach thus provides a unique place to comprehensively characterize the newly developed technologies. Along with the Micromegas/InGrid [3, 4] R&D, and development of other tracking detector technologies, the demand comes as well from the prototype studies for beam monitoring, novel particle identification approaches and extended energy range measurements of the scintillator materials.

The full Geant4 simulation of the facility is being performed.

Proposed setup aims at providing samples of "monochromatic" electrons with adjustable energy between few 100 keV and 5 MeV, and intensity (number of electrons in a sample) varying from few electrons per sample to a large number of electrons comparable to that in the initial PHIL bunches. Energy spread is adjusted by the collimator openings, and spreads better than 1% will be achieved for the samples aimed at 1 MeV energy with sample intensities of few 10^3 electrons or below.

The photoinjector PHIL produces bunches of electrons with energy of 3 MeV (will be 5 MeV, and then 8 MeV) of 10^8 (will be 10^{10}) electrons per bunch. Al beam plug will be installed at the end of beam pipe on the way of the PHIL electrons in order to smear the initial beam energy. Full Geant4 simulation shows that for inclination angle of ~0.5 rad, possible sample intensity reaches the plateau for different sample energies as well as for different plug thickness values. First set of collimators (at the entrance to the magnetic field area) selects unique direction of the electrons entering the magnetic field area. Electrons make a half-turn in the magnetic field, inside the vacuum chamber. This way the field value (or the position of the detector) will define the energy of the electron sample. Both collimator sets (at the entrance and at the exit from the magnetic field area) will adjust the intensity and the electron energy spread. Simulation shows primary vacuum of 10^{-3} bar to be sufficient in order that the effect of multiple scattering is smaller than that caused by the initial spread in the direction of electrons. The entrance and exit windows of the vacuum chamber are produced from 20 μm thick aluminum. Geometry of the collimator system and 20 μm aluminum windows is shown on Fig. 5.

Lead shield protects detector test area from the background dominated by scattered electrons and Bremsstrahlung photons.

The new test platform meets the need of many detector developments within HEP or nuclear physics.

Main detector concepts to be studied with the new platform range from large area radiation resistant precision tracking, Micromegas/InGrid concept (proposed R&D program in the framework of the RD51 [2] collaboration at CERN), and particle identification, e.g. studies of TOF-Cherenkov detectors [6], to the beam monitoring using bent crystal technique within the UA9 [5] project. Other immediate platform applications are scintillator measurements for the neutrinoless double-beta decay experiments (Super-NEMO [7]), diamond sensor tests as profile monitors and as tracking devices for the ATF2 project [8], SiPM characterization and SIPMED project. In the framework of by-product physics studies, dE/dx for non-relativistic electrons will be measured using Micromegas/InGrid detector for single primary electron cluster reconstruction [9].

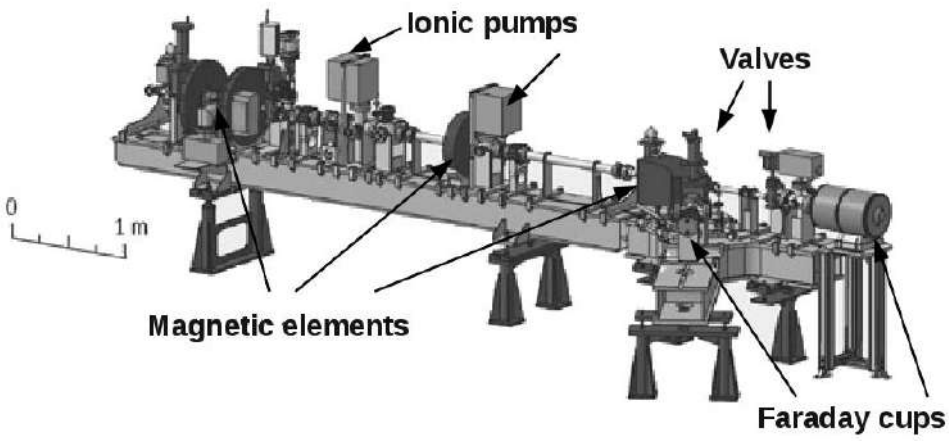


Fig. 1. General view of PHIL (with diagnostics).

Photoinjector PHIL

The "PhotoInjector at LAL" (PHIL: http://phil.lal.in2p3.fr/) is a new electron beam accelerator at LAL. This accelerator is dedicated to tests and characterization of the electron photoguns and high frequency structures for future accelerator projects (next generation lepton colliders, CLIC, ILC). This machine has been designed to produce low energy (E<10 MeV), small emittance ($\varepsilon \approx 10\,\pi$ mm mrad), high current (charge nearly 2 nC per bunch) electrons bunch at low repetition frequency (<10Hz) [1]. At the end of the accelerator, the normalized emittance is about 4 π·mm·mrad. The bunches are well timed (laser pulse FWHM duration of 5 ps). PHIL is currently a 6 meters long accelerator with 2 diagnostics beam lines (see Fig. 1).

The direct beam line is mainly devoted to 2D transverse emittance and bunch length measurement. The deviate beam line is devoted to the mean and dispersion energy beam measurement. The injection in the deviated line (with Faraday Cup) is performed by a Tesla Test Facility (TTF) injector dipole.
The direct beam line is equipped with:
– 2 Beam Position Monitor (BPM).
– 1 phosphorescent transverse beam profile monitor.
– 1 Faraday Cup (FC).
The beam profile monitor is a phosphorescent screen oriented at 45° from the beam axis. The screen is a ceriumdoped yttrium: aluminum:garnet (YAG:Ce) crystal scintillator (300 μm thickness, 40 mm of diameter).

In 2010, three others phosphorescent YAG:Ce screen monitors was installed on PHIL. The first one was mounted at the entrance of the dipole. It gives important information on the beam behaviour just before the dipole, which is used to correctly prepare the beam for mean and energy spread measurement on the deviate line. Each phosphorescent screen is associated with a versatile optical system (made of one or more achromatic lens) and a Gigaethernet CCD camera (2 with 1/3" sensor format with 7.4 μm pixel size and 2 with 1/2" sensor format with 4.65 μm pixel size). The CCD dynamic is coded on 8 bit. In front of each camera a remote control optical density wheel is mounted in order to avoid pixel saturation during measurement.

GEANT4 simulation of the facility principle

The full Geant4 [10] simulation of the setup provided a proof of principle and is used to optimize the design of collimator systems, vacuum chamber, magnet and detector area shielding, as well as the beam plug thickness. The ultimate goal is to provide best possible energy resolution and flexibility in terms of energy and multiplicity of the samples.

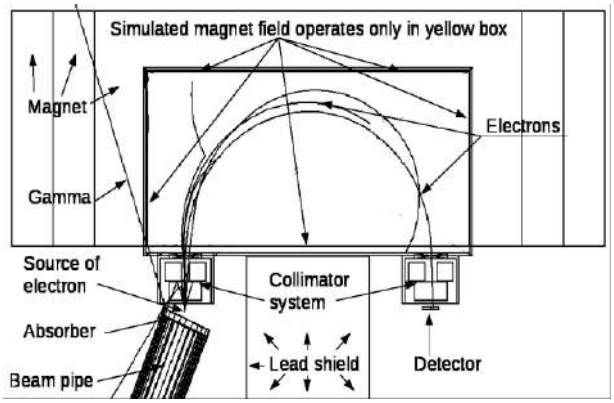


Fig. 2. Top view of geometry simulations.

Figure 2 shows geometry (top view) of the setup. Magnetic field is simulated only in the central box located in the central part of the Figure 2. Magnetic field area is surrounded by the vacuum chamber with 3mm aluminum wall thickness. Two sets of collimators are located at the entrance and exit of the vacuum chamber. The chamber is located inside the dipole magnet (see Fig. 2 and 3). The 5 MeV electrons from PHIL are scattered by the absorber (beam plug). Resulting momentum and direction spread is shown on Figure 4 depending on the absorber thickness.

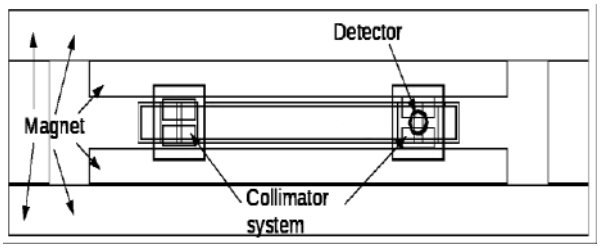


Fig. 3. Side view of geometry simulations.

Different plug thickness favours different energy samples, so that it is advantageous to produce several plugs of different thickness. For example, highest multiplicity of 1 MeV/c momentum electrons is obtained using 7 mm thick absorber (see Fig. 4).

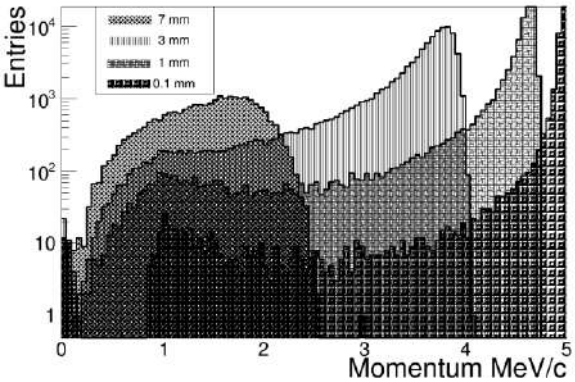


Fig. 4. Momentum spectra for different thickness of absorber.

Simulation of samples of 10^8 electrons requires big computing time. In order to provide a reasonable approximation for 1 MeV electron samples, the electrons were emitted after the absorber in the 15 degrees solid angle with energy uniformly distributed between 0.5 and 1.5 MeV.

These simplified settings reduce the needed computation time and give possibility to quickly test geometry modifications and obtain estimated (momentum) spectrum. One of spectra with described settings is shown on figure 6. The openings are 1 cm and 1.4 cm for the first and second system of collimators respectively. Table 1 shows the intensity, RMS and Gaussian sigma for different collimator openings in the first and second collimator systems. As expected, intensity and energy spread depend on the collimator openings.

Table 1

Dependences: RMS, sigma, entries on first and second distance between collimators

1-st, cm	2-st, cm	RMS	Sigma, MeV	Total Entries
0,2	0,6	0,158	8,24E-03	30
0,3	0,8	0,104	1,06E-02	159
0,3	1	0,111	1,17E-02	220
0,3	1,4	0,128	1,52E-02	435
0,4	0,8	0,14	1,31E-02	175
0,4	1	0,09	1,46E-02	339
0,4	1,2	0,083	1,62E-02	459
0,4	1,4	0,086	1,93E-02	633
0,4	1,6	0,099	1,93E-02	748
0,6	1	0,123	1,65E-02	464
0,6	1,2	0,104	1,74E-02	694
0,8	1	0,116	1,82E-02	677
0,8	1,2	0,107	2,05E-02	912
1	1	0,11	2,10E-02	734
1	1,2	0,118	2,25E-02	1131
1	1,4	0,097	2,31E-02	1506
1	1,6	0,105	2,75E-02	2020
1	1,8	0,119	2,80E-02	2257
1,2	1,4	0,102	2,84E-02	1694
1,2	1,6	0,107	3,11E-02	2191
1,2	1,8	0,116	3,20E-02	2557
1,4	0,4	0,137	2,33E-02	117

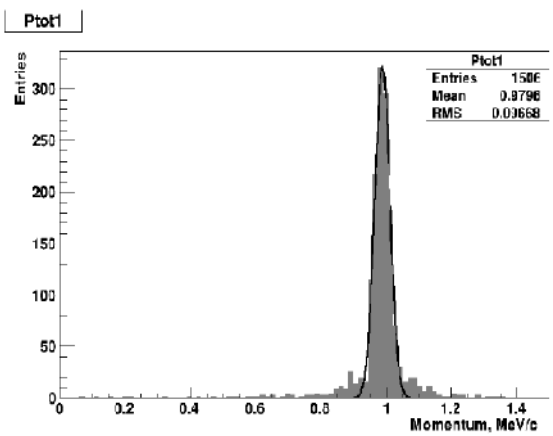


Fig. 6. Spectrum for simplified settings with distance between collimators in first and second systems is 1 and 1.4 cm respectively.

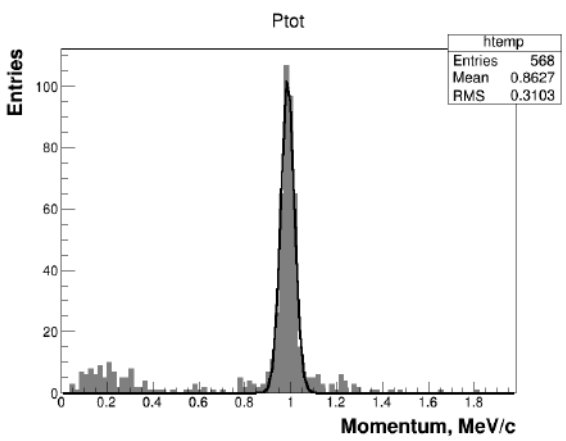


Fig. 7. Spectrum for real settings with distance between collimators in first and second systems is 1 and 1.4 cm respectively.

Full Geant4 simulation was performed for the collimator openings of 1 cm in the first collimator system and 1.4 cm openings in the second collimator system (see Fig. 7). Significantly higher background from Bremsstrahlung photons at the low momentum part of the spectrum is observed with respect to the simplified settings. Origin of these photons should be understood.

In addition background electrons have been observed, and attributed to the residual Bremsstrahlung rays.

Summary

New versatile platform will be constructed at the photoinjector PHIL at LAL, Orsay. It will provide a powerful tool to test particle detectors using "monochromatic" samples of low energy electrons with djustable energy and intensity. The main principle is the selection of the "mono-chromatic" samples from the half-turn of electrons in the magnetic field.

The Geant4 simulation of the facility is performed. Samples of 1 MeV/c momentum have been studied. The required energy spread is obtained with estimated multiplicity of the samples from the few tenths to the few thousand with initial intensity of 108 electrons per bunch and sigma varied from 10 to 30 keV depending on the collimator adjustments.

The obtained spectra have small contribution from the electron background in wide range of momentum and Bremsstrahlung photon background in the low momentum part of the spectra. The design will be further optimized in order to suppress the observed background level.

REFERENCES

1. Roux R., Cavalier S., Bernard M. et al. // Proceedings of EPAC08, PHIL: A TEST BEAMLINE AT LAL, WEPP078, Genoa, Italy, 2008.
2. http://rd51-public.web.cern.ch/rd51-public/
3. Particle Data Group, Review of Particle Physics // Phys. Rev., D86, 010001, P. 351-352.
4. Chefdeville M. *et al*., An electron-multiplying 'Micromegas' grid made in silicon wafer post-processing technology. // Nucl. Instr. And Meth. A556, 2006. – P. 490-494.
5. Scandale W. et al., JINST 6, The UA9 experimental layout, 2011. - T10002.
6. Burmistrov L. et al. // Test of the DIRC-like TOF prototype for the SuperB experiment // Nucl. Instr. Meth. A695, 2012. - 83.
7. Flack R. (for the SuperNEMO collab.), Calorimeter R&D for the SuperNEMO double beta decay experiment // Nucl.Instr.Meth. A623, 2010. - 255.
8. Alabau-Gonzalvo J. et al. ATF2 summary and status // ICFA Beam Dyn. Newslett. 54, 2011, 62.
9. Giomataris Y. *et al.* Micromegas: a high-granularity positionsensitive gaseous detector for high-particle-flux environments // Nucl. Instr. And Meth. A 376, 1996, 29.
10. Agostinelli S., Allison J., Amako K. et al. Geant4-a simulation toolkit // Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res. A, 506, 250, 2003.

Стаття надійшла до редакції 22.04.2013

С. Борсук[1], Л. Бурмістров[1], А. Варіола[1], Х. Монар[1], Д. Аттіе[2], А. Чаус[2], П. Кола[2], М. Тітов[2], О. Федорчук[3], О. Безшийко[3]
[1]Лабораторія лінійного прискорювача (LAL), Орсе, Франція
[2]Комісаріат атомної та альтернативної енергетики, Інститут вивчення фундаментальних законів фізики (CEA IRFU), Саклє, Франція
[3]Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

НОВА УНІВЕРСАЛЬНА ПЛАТФОРМА НА ОСНОВІ ЕЛЕКТРОННОГО ПУЧКА НИЗЬКИХ ЕНЕРГІЙ З ФОТОІНЖЕКТОРА PHIL

Пропонується нова розробка додаткового пристрою для фотоінжектора PHIL (ЛАЛ, Орсе). Запропонована розробка стане ефективним інструментом для широкого кола R&D стадій для різних детекторів, яка забезпечить “монохроматичні” пучки низькоенергетичних електронів зі змінною енергією та інтенсивністю. Головний напрямок використання цього пристрою це радіаційно стійкі трекові детектори, системи розпізнавання типу частинок з використанням Micromegas/InGrid та методики моніторування пучка за допомогою зігнутих кристалів. Інше безпосереднє використання цього пристрою це калібрування сцинтиляційних кристалів для експерименту SuperNEMO, тестування діамантових детекторів як монітори профілю та трекові детектори в проекті ATF2. Такі важливі величини як dE/dx для нерелятивістських електронів будуть виміряні за допоїмогою Micromegas/InGrid детекторів при реконструюванні одиночних електронів. В цій роботі представлені основні характеристики пристрою та результати симуляції.

Ключові слова: Micromegas/InGrid, фотоінжектор PHIL, моніторування пучка, точна реконструкція треків.

С. Барсук[1], Л. Бурмистров[1], А. Вариола[1], Х. Монар[1], Д. Аттие[2], А. Чаус[2], П. Кола[2], М. Титов[2] , А. Федорчук[3], О. Безшийко[3]
[1]Лаборатория линейного ускорителя (LAL), Орсе, Франция
[2]Коммисариат атомной и альтернативной энергетики, Институт исследования фундаментальных законов физики (CEA IRFU), Сакле, Франция
[3]Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

НОВАЯ УНИВЕРСАЛЬНАЯ ПЛАТФОРМА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА НИЗКИХ ЭНЕРГИЙ ИЗ ФОТОИНЖЕКТОРА PHIL

Предлагается создать новую установку для фотоинжектора PHIL в ЛАЛ, Орсе. Предлагаемая разработка станет эффективным инструментом для широкого круга исследований разных детекторов с использованием “монохроматических” пучков низкоэнергетических электронов с варьируемой энергией и интенсивностью. Главное направление использования этого устройства - это реконструкция треков радиационно устойчивыми детекторами, распознавание типа частицы детекторами, основанными на системе Micromegas/InGrid, и мониторинг пучка с использованием техники согнутых кристаллов. Другой важной областью применения является калибровка сцинтилляционных кристаллов для эксперимента SuperNEMO, тестирование алмазных детекторов и трековых детекторов в проекте ATF2. Такие важные параметры как dE/dx для нерелятивистских электронов будут измерены с помощью Micromegas/InGrid детекторов при реконструкции треков одиночных электронов. В этой работе представлены главные характеристики этой установки и результаты симуляций.

Ключевые слова: Micromegas/InGrid, фотоинжектор PHIL, мониторинг пучка, точная реконструкция треков.

УДК 539.213;535.21

А.А. Велигура[1], А.С. Егоров[2], В.П. Егорова[1], Г.В. Крылова[3], И.В. Липневич[3], Б.Г. Шулицкий[4]
[1]Белорусский государственный педагогический университет,
ул. Советская, 18, 220005, Минск
e-mail: alla.veligura@mail.ru
[2]Институт физиологии НАН Беларуси, ул. Академическая, 28, 220072, Минск
[3]Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, Минск
[4]Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П.Бровки, 6, 220013, Минск

ТУШЕНИЕ ФЛУОРОФОРА В ОЛИГОНУКЛЕОТИДНЫХ СЛОЯХ, САМООРГАНИЗОВАННЫХ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

Способность комплекса многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) с флуоресцентно-меченными олигонуклеотидами функционировать как «нанотушитель» флуорофора FAM продемонстрирована электрофорезом в полиакриламидном геле (ПААГ-электрофорез). Найден дискретный набор оптимальных толщин олигонуклеотидного покрытия, приходящегося на одну углеродную трубку, для эффективного тушения FAM-флуоресценции в комплексах МУНТ/олигонуклеотид.

Ключевые слова: олигодезоксирибонуклеотид, углеродная нанотрубка, самоорганизация, флуоресценция.

Введение

Одним из наиболее актуальных направлений олигонуклеотид-основанного анализа является разработка методов определения доли ДНК в спиральном двухцепочечном и в негибридизированном одноцепочечном состояниях [1, 2]. Однако до настоящего времени не разработаны доступные оптические методы регистрации изменения характеристик слоистых олигонуклеотид-содержащих наногетероструктур при адгезии биологически значимых веществ на ее биологический подслой. Это связано с отсутствием наногетероструктур, которые обладают не только устойчивостью к внешним воздействиям, но и способностью эффективно связывать биологические компоненты.

Кроме того, интеркалирование флуорофоров в структуру ДНК влияет на степень гидратации ДНК [3]. Интенсивность свечения ассоциатов флуоресцентно-меченной однонитевой ДНК зависит от наличия в них воды, так как молекулы связанной воды гасят флуоресценцию ДНК. Исследование влияния УНТ на гидратационное тушение свечения нуклеотидов также не проводилось.

В данной работе полученные комплексы МУНТ с олигодезоксирибонуклеотидами детально охарактеризованы с использованием флуоресцентных зондов и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Целью работы является синтез термодинамически устойчивых комплексов из смеси многослойных углеродных нанотрубок и олигодезоксирибонуклеотида в условиях самосборки.

Экспериментальная часть

FAM-меченный олигонуклеотид FAM-ON1 (структура последовательности: 5’-FAM-GCCATATACTCTCCTTGGTGACA-3’) и олигонуклеотид ON1 синтезированы на ООО «Праймтех» (Минск). Исходную концентрацию олигонуклеотида определяли по оптической плотности водного раствора, измеренной при 260 нм, на спектрофотометре SOLAR RV-2201 (Беларусь). В данной работе использова-

лись карбоксилированные МУНТ, полученные методом химического парофазного осаждения с последующей ковалентной функционализацией их поверхности карбоксильными группами [4]. Эксперименты проводились в деионизованной, бидистиллированной воде. Все остальные используемые вещества были класса химически чистых аналитических реактивов.

Комплексификация осуществлена двумя методами: ультразвуковой обработкой смеси из МУНТ и FAM-олигонуклеотида, суспензированных в ТЕ буфере в различной концентрации и формированием МУНТ/олигонуклеотных комплексов методом Ленгмюра – Блоджетт (ЛБ) с использованием дополнительной нековалентной функционализации МУНТ молекулами стеариновой кислоты [5]. Эффективность комплексификации оценивали по интенсивности флуоресценции несвязанного с МУНТ олигонуклеотида FAM-ON1 методом ПААГ-электрофореза олигонуклеотидов. В качестве маркера молекулярной массы использовали «ДНК маркер молекулярного веса, M1Kb» («Праймтех», Беларусь). Гель окрашивали в растворе Zubr Green I («Праймтех», Беларусь) в течение 2 мин.

Визуализация гель-электрофореза проводилась посредством облучения ультрафиолетовым светом на длине волны 302 нм с детектированием излучения красителей на длине волны 500 нм на системе ImageQuant 300 (GE Healthcare, США).

Электроннограммы получены на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-100CX TEM (JEOL, Japan) при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Результаты и обсуждение

Структурный анализ. Был проведен структурный анализ МУНТ и комплексов МУНТ/олигонуклеотид. Распределение МУНТ в ТЕ буфере после ультразвуковой обработкой показана на рис. 1а. Как видно из рис. 1а, за время ультразвуковой обработки в течение 10 мин МУНТ равномерно распределяются по объему. Морфология монослоев МУНТ, нековалентно функционализированных стеариновой кислотой, показана на рис. 1б. Согласно ПЭМ-изображениям на рис. 1б диаметр используемых углеродных нанотрубок варьируется от 3,0 нм до 20 нм, длина – от 0,5 до 2,5 микрон.

Нековалентно функционализированные стеариновой кислотой, карбоксилированные углеродные нанотрубки в ЛБ-монослоях формируют высокоупорядоченные ЛБ-УНТ-кластеры (рис. 1б). На рис. 1в видно, что ЛБ-комплексы олигонуклеотид/МУНТ представляют собой МУНТ со слоем молекул олигонуклеотида; толщина нуклеотидного слоя – порядка от 2 до 10 нм. МУНТ однородно распределены и полностью покрыты плотными самоорганизованными олигонуклеотидными слоями.

Оптический анализ. ПААГ-электрофорезом выявлен эффект УНТ-зависимого тушения флуоресценции FAM-олигонуклеотида в смеси МУНТ и FAM-олигонуклеотида в электрофоретических пробах на полиакриламидном геле. Для однонитевого олигонуклеотида вероятность образования спаренных нуклеотидных оснований с интеркалированными молекулами Zubr Green I пренебрежимо мала. Поэтому флуоресценция односитевого олигонуклеотида в геле обусловлена высвечиванием FAM, экструдированным наружу.

Оценим присутствие несвязанного (свободного) FAM-олигонуклуотида в электрофоретических пробах смеси МУНТ и FAM-олигонуклеотида, предварительно озвученной ультразвуком в течение 1 мин.

Как видно из рис. 2, интенсивность флуоресценции FAM-олигонуклеотида в электрофоретических пробах такой смеси снижается с возрастанием концентрации карбоксилированных МУНТ $c_{\text{мунт}}$ с 0,01 до 0,15 мг/мл.

Такое понижение содержания свободного FAM-ON1 в полиакриламидном геле происходит из-за π–π стэкингового взаимодействия между цепью нуклеотидных оснований олигонуклуотида и поверхностью углеродной нанотрубки [1, 2], в результате чего FAM-ON1, связанные с МУНТ, локализуются при других значениях массы.

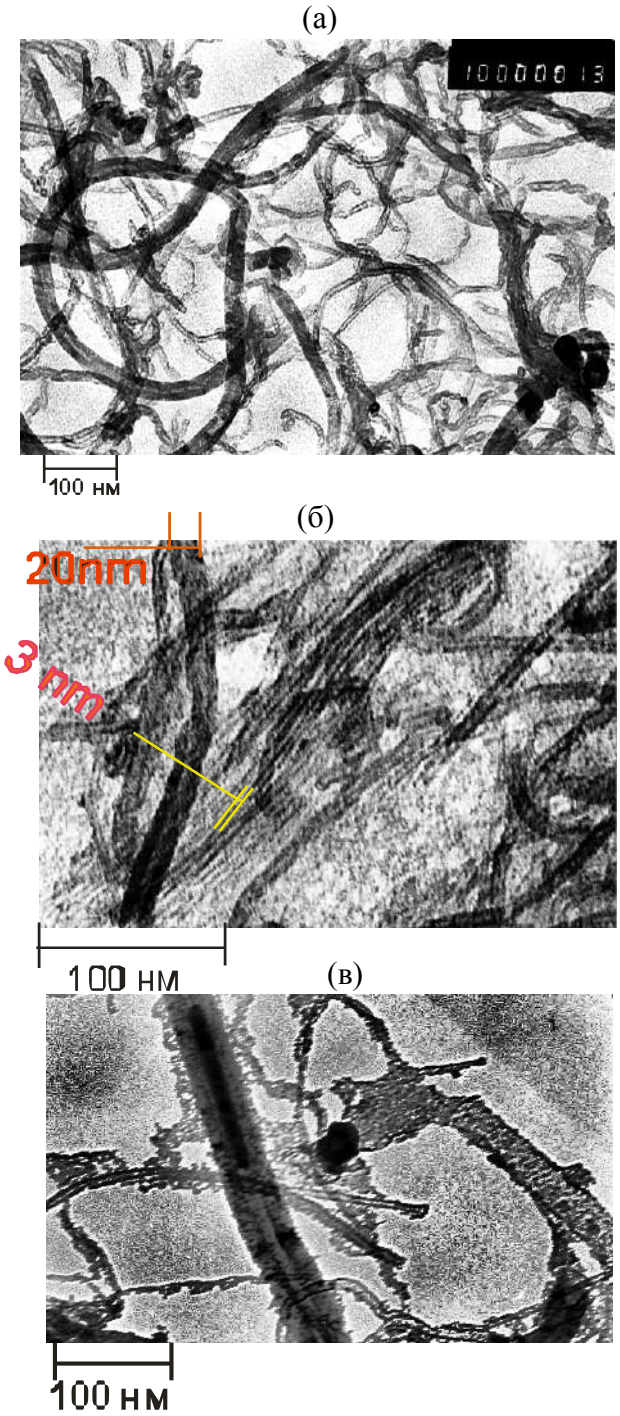


Рис. 1. (а) - ПЭМ-изображение МУНТ на форм-варовом покрытии; (б) - ПЭМ-изображение 2-х монослойных церий-содержащих ЛБ-пленок смеси МУНТ – стеариновая кислота, расположенных на 3-х железосодержащих полимерных ЛБ-монослоях; (в) - ПЭМ-изображение 2-х монослоев смеси МУНТ – олигонуклеотид – стеариновая кислота, расположенных на 5-и монослойной железосодержащей полимерной ЛБ-пленке.

Так как с возрастанием расстояния от олигонуклеотида до поверхности МУНТ $\pi - \pi$ взаимодействие ослабевает, то имеет место эффект насыщения, при котором дальнейшее присоединение молекул FAM-ON1 к МУНТ становится энергетически невыгодно. Поэтому присоединение молекул FAM-ON1 к МУНТ происходит самоорганизованно при определенных соотношениях их концентраций.

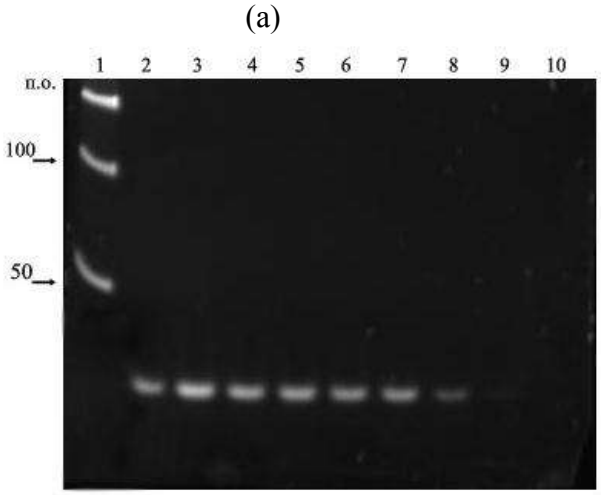
Нами также установлен эффект тушения FAM-флуоресценции в гидратированных олигонуклеотидных ассоциатах. Концентрация свободного FAM-ON1 в электрофоретических пробах с МУНТ уменьшается за счет комплексообразования. С уменьшением концентрации свободного FAM-ON1 вероятность образования олигонуклеотидных ассоциатов со связанными молекулами воды внутри падает, а вероятность выталкивания FAM-флуорофора из нуклеотидного окружения возрастает. Соответственно, число экструдированных наружу, непотушенных флуоресцентных FAM-меток возрастает.

Число нуклеотидных ассоциатов, в которых молекулы связанной воды гасят FAM-флуоресценцию, становится больше в отсутствие МУНТ. Поэтому можно подобрать такую концентрацию МУНТ, при которой свечение FAM больше, чем в отсутствие МУНТ.

Таким образом, возрастание интенсивности флуоресценции FAM-олигонуклеотида при достаточно низких концентрациях МУНТ в геле можно считать обусловленной высвечиванием FAM-флуорофора. Так как концентрация свободного FAM-ON1 в электрофоретических пробах уменьшается, то величина гидратного тушения флуоресценции этого несвязанного с МУНТ олигонуклеотида падает.

Поэтому незначительное добавление углеродных нанотрубок, например, при МУНТ-концентрациях 0,01 мг/мл, приводит к тому, что свечение несвязанного FAM-ON1 выше, чем флуоресценция электрофоретической пробы чистого FAM-олигонуклеотида, как видно из сравнения дорожек 2 и 3 электрофореграммы на рис. 2а. Такое усиление флуоресценции свободного FAM-ON1 за счет уменьшения вклада безизлучательного переноса возбуждения на молекулы связанной воды

соответствует концентрациям МУНТ не более 0,04 мг/мл согласно электрофоретической картине на рис. 2а.



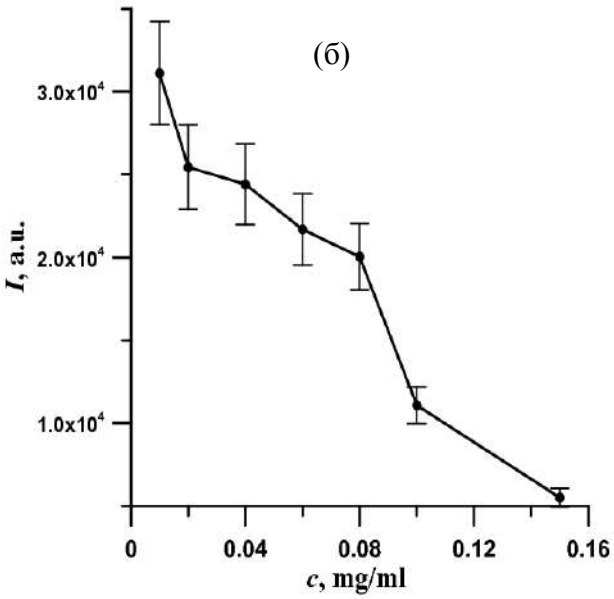


Рис. 2. (а) - Электрофореграмма комплексов МУНТ/FAM-ON1. Дорожки 1 – ДНК-маркер, 2 – FAM-ON1, 3 – 7: комплекс МУНТ/ FAM-ON1 с концентрацией МУНТ $c_{мунт}$ = 0,01, 0,02, 0,04, 0,06, 0,08, 0,1, 0,15 мг/мл, соответственно; 10 – МУНТ ($c_{мунт}$ = 0,1 мг/мл). (б) - Зависимость интенсивности флуоресценции FAM-меченного олигонуклуотида от концентрации МУНТ.

По результатам ПААГ-электрофореза высвечение МУНТ (рис. 2а, дорожка 10) и комплексов МУНТ/FAM-ON1 (рис. 2а, дорожки 3 – 9) отсутствует.

Так как согласно структурным исследованиям термодинамически выгодно образование кристаллического олигонуклеотида толщиной l_{st}, и гель-электрофорезом установлен концентрационный тип тушения флуоресценции в ассоциатах чистого ON1 с кристалллической водой, то вышеописанное МУНТ-зависимое тушение флуоресценции FAM в комплексах МУНТ/FAM-ON1, обусловлено плотной упаковкой олигонуклеотида на поверхности МУНТ за счет стэкингового притяжения углеродной нанотрубкой молекул олигонуклеотида.

Заключение

Итак, показана возможность синтеза термодинамически устойчивых комплексов из смеси многослойных, карбоксилированных углеродных нанотрубок и олигонуклеотида в условиях самосборки.

Получены комплексы флуоресцентно-меченных олигонуклуотидов с карбоксилированными МУНТ и ЛБ-комплексы одигонуклеотидов с МУНТ, нековалентно функционализированными стеариновой кислотой.

Установлены эффект УНТ-зависимого тушения флуоресценции FAM-олигонуклеотида в комплексе МУНТ/FAM-олигонуклеотид и эффект тушения FAM-флуоресценции в гидратированных олигонуклеотидных ассоциатах с помощью ПААГ-электрофореза. Связывание МУНТ с молекулами флуоресцентно-меченного олигонуклеотида позволяет им функционировать в качестве «нанотушителя» флуорофора FAM.

Полученные результаты показали, что олигонуклеотид – МУНТ –наногетероструктуры формируются в результате самоорганизации.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li H., Tian J., Wang L. et al. // J. Mater. Chem., 2011. - 21, 824.
2. Egorov A.S., Egorova V.P., Krot V.I. et al., in: Materials of XVI Int. Conference – School “Foundations & Advances in Nonlinear Science” (Minsk, 2012), С. 57-58.
3. Хорунжая О.В., Кашпур В.А.,

Песина Д.А. и др. // Біофізичний вісник, 2010. - 24(1). - 5.
4. Labunov V., Shulitski B., Prudnikava A. et al. Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics 2, 2010. - 137.
5. Egorov A.S., Krylova H.V., Lipnevich I.V. et al. // J. Nonlin. Phen. in Complex Sys., 2012. - 15, 121.

Стаття надійшла до редакції 20.04.2013

A.A. Veligura[1], A.S. Egorov[2], V.P. Egorova[1],
H.V. Krylova[3], I.V. Lipnevich[3], B.G. Shulitsky[4]
[1]Belarusian State Pedagogical University, Sovetskaya Str., 18, 200005, Minsk
e-mail: alla.veligura@mail.ru
[2]Institute of Physiology, Nat. Acad. Sci. of Belarus, Academicheskaya Str., 28, 220072, Minsk
[3]Belarusian State University, Nezavisimosti Ave., 4, 200030, Minsk
[4]Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki Str., 6, 200013, Minsk

FLUIOROFOR QUENCHING IN OLIGONUCLEOTIDE LAYERS SELF-ORGANIZED ON CARBON NANOTUBES

The ability of the complex of multiwalled carbon nanotubes (MCNT) with fluorescently labeled oligonucleotides to act as a “nano-quencher” of FAM-fluorofor was confirmed using electrophoresis in polyacrylamide gel (PAAG-electrophoresis). We have found a discrete set of optimal widths of oligonucleotide coverage per one nanotube required for effective FAM-fluorescence quenching in the MCNT-oligonucleotide complexes.

Keywords: oligodeoxyribonucleotide, nanotube, self-organization, fluorescence.

А.А. Велігура[1], А.С. Егоров[2], В.П. Егорова[1], Г.В. Крилова[3],
І.В. Ліпневіч[3], Б.Г. Шуліцкій[4]
[1]Білоруський державний педагогічний університет, вул. Радянська, 18, 220005, Мінськ
e-mail: alla.veligura@ mail.ru
[2]Інститут фізіології НАН Білорусі, вул. Академічна, 28, 220072, Мінськ
[3]Білоруський державний університет, пр. Незалежності, 4, 220030, Мінськ
[4]Білоруський державний університет інформатики і радіоелектроніки,
вул. П. Бровкі, 6, 220013, Мінськ

ГАСІННЯ ФЛУОРОФОРУ В ОЛІГОНУКЛЕОТИДНИХ ШАРАХ, САМООРГАНІЗОВАНИХ НА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБКАХ

Здатність комплексу багатошарових вуглецевих нанотрубок (БВНТ) з флуоресцентно-міченими олігонуклеотидами функціонувати як «наногасник» флуорофора FAM продемонстрована електрофорезом в поліакриламідному гелі (ПААГ-електрофорез). Знайдений дискретний набір оптимальних товщин олігонуклеотидних покриття, що припадає на одну вуглецеву трубку, для ефективного гасіння FAM-флуоресценції в комплексах БВНТ/ олигонуклеотид.

Ключові слова: олігодезоксірібонуклеотіди, вуглецева нанотрубка, самоорганізація, флуоресценція.

УДК 539.1.074.55: 539.166:502

І.С. Потокі
Інститут електронної фізики НАН України
88017, Ужгород, вул. Університетська, 21
e-mail: nuclear@email.uz.ua

РАДІОЕКОЛОГІЧНИЙ МОНІТОРИНГ ҐРУНТІВ УЖГОРОДА

Представлено результати вимірів питомої активності природних радіонуклідів рядів ^{232}Th (^{208}Tl, ^{212}Pb, ^{228}Ac), ^{238}U (^{214}Pb, ^{214}Bi, ^{228}Ra) та ^{40}K у пробах поверхневих шарів ґрунту міста Ужгород. Визначено значення поглиненої дози, індексу зовнішньої небезпеки від природних радіонуклідів та ефективної дози.

Ключові слова: радіоекологічний моніторинг, питома активність, поглинена доза, індекс зовнішньої небезпеки, ефективна доза.

Вступ

Для визначення питомої активності радіонуклідів широко застосовується метод напівпровідникової гамма-спектрометрії, який є перспективним завдяки сучасним можливостям автоматизації накопичення та обробки експериментальної інформації, відсутності проміжних операцій і незалежності місця проведення аналізу від місць пробовідбору [1-3].

У даній роботі представлено результати вимірів питомої активності природних радіонуклідів ряду ^{232}Th (^{208}Tl, ^{212}Pb та ^{228}Ac), ряду ^{238}U (^{214}Pb, ^{214}Bi, ^{228}Ra) та ^{40}K в зразках поверхневих шарів ґрунту міста Ужгород. Визначено їх для м. Ужгород. Саме ці дані використовуються при проведенні оцінки радіаційного стану окремих територій.

Методика експерименту

Точковий відбір проб поверхневих шарів ґрунту у м. Ужгороді проводився у березні 2012 року. Пробовідбір було здійснено у 37 точках зон, які мають різне техногенне навантаження. Точки, в яких проводився відбір проб, представлені на мапі (рис. 1). Проби висушувалися до повітряно-сухого стану. З них видалялися сторонні включення (каміння, коріння рослин і т.п.), розтиралися до 100 – 200 меш і розміщувалися у стандартних герметичних контейнерах з пластмаси, товщиною 0,1 мм та об’ємом 0,5 дм^3, у яких і проводилися подальші виміри їх гамма-активності.

Для вимірів питомої активності використовувався сертифікований гамма-спектрометричний комплекс "SBS-40" з коаксіальним Ge(Li)-детектором з об’ємом кристала 100 см^3. Час виміру становив 20000 сек. Під час проведення вимірів проб здійснювався контроль спектрометричного комплексу по наступних параметрах: дрейф каналів, роздільна здатність, ефективність реєстрації. Зміна вказаних параметрів за час вимірів не перевищувала 1 %.

Калібрувальні виміри ефективності реєстрації гамма-квантів проводилися з застосуванням атестованих об’ємних радіоізотопних комбінованих джерел ^{40}K, ^{137}Cs та ^{152}Eu [3]. Для визначення абсолютної ефективності спектрометра в залежності від інтенсивності гамма-випромінювання використовувалася формула (1) [4]:

$$\ln \varepsilon = -0{,}1909\frac{\ln E}{E_0} + \left(-0{,}2195\left(\frac{\ln E^2}{E_0}\right)\right) + 4421{,}445\left(\frac{\ln E^3}{E_0}\right) - \frac{0{,}0161}{E^{\gamma}} \quad , \qquad (1)$$

де енергія E_0 рівна 1 кеВ, а E^{γ} - відповідно, 1.844209 кеВ.

Для ідентифікації гамма-ліній у спектрах зразків проб поверхневих шарів ґрунтів та проведення розрахунків питомої активності використовувалися значення ядерно-фізичних констант [5].

Виміри абсолютної активності проб проводилися в однакових геометричних умовах.

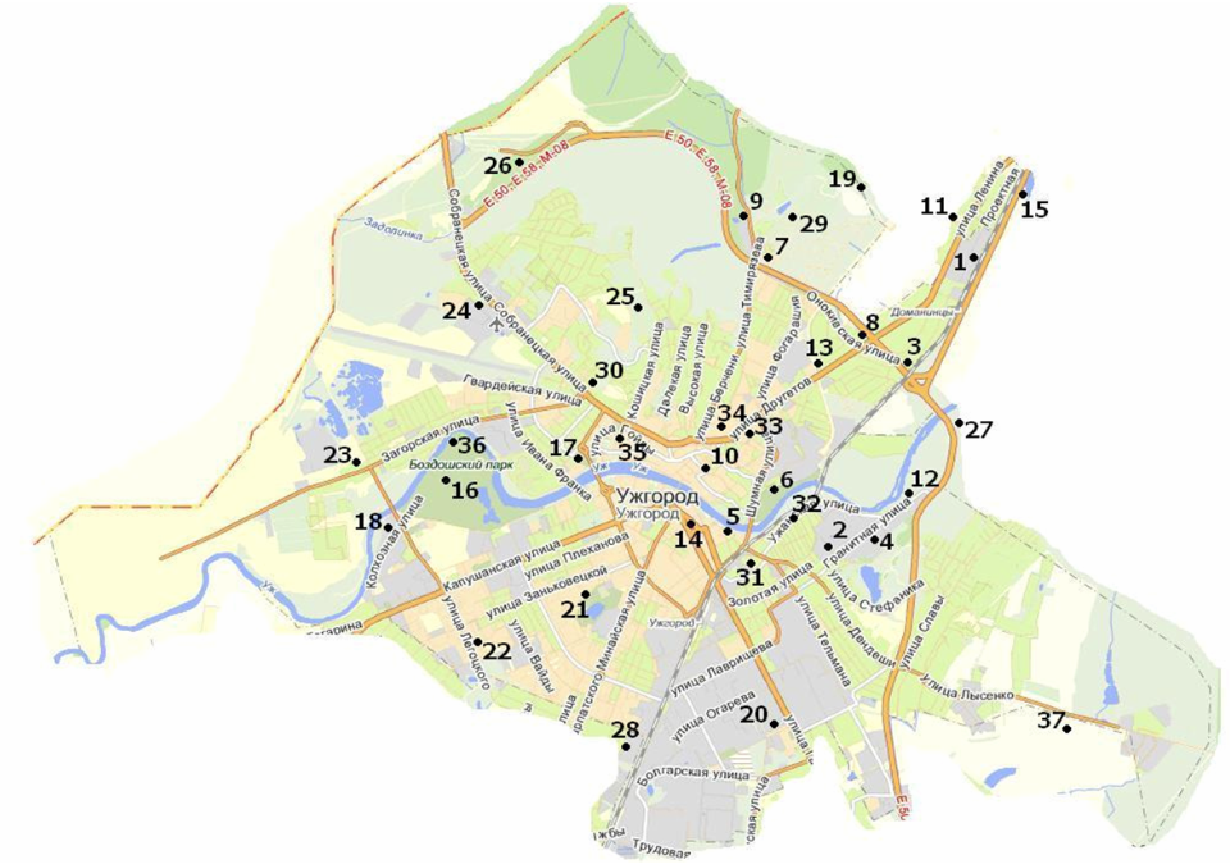


Рис. 1. Точки відбору проб поверхневих шарів ґрунту м. Ужгород.

Результати та їх обговорення

Абсолютна активність радіонукліда А для піка повного поглинання з енергією Е задається співвідношенням [6]:

$$A = \frac{S_p}{\varepsilon_E \times t \times I_\gamma} \quad , \qquad (2)$$

де S_p – площа піку повного поглинання з енергією Е; ε_E – ефективність детектора для енергії Е; t – „живий” час виміру; I_γ – квантовий вихід (кількість гамма-квантів на розпад) для даної енергії Е.

Питома активність радіонукліда A_m розраховується згідно формули (2):

$$A_m = \frac{A}{m} \quad , \qquad (3)$$

де A – абсолютна активність радіонукліда, m – маса зразка.

Для обробки використовувалися піки повного поглинання, які належали конкретним радіонуклідам та відповідали умові (4) – критерію відсіву піків [3]:

$$S_p \geq 3 \times \sqrt{S_B}, \qquad (4)$$

де S_p – площа піку, S_B – площа фону.

Для кожного окремого зразка проби поверхневого шару ґрунту проводилися 3 серії вимірів питомої активності. Відхилення значень питомої активності для усіх серій вимірів для кожної окремої проби поверхневих шарів ґрунту не перевищували ~ 10 %.

На рис. 2 представлені значення питомної активності природних (^{40}K, ^{228}Ac, ^{212}Pb, ^{208}Tl, ^{226}Ra, ^{214}Pb, ^{214}Bi) радіонуклідів у зразках проб поверхневих шарів ґрунту, відібраних у 37 точках міста Ужгород (див. рис. 1).

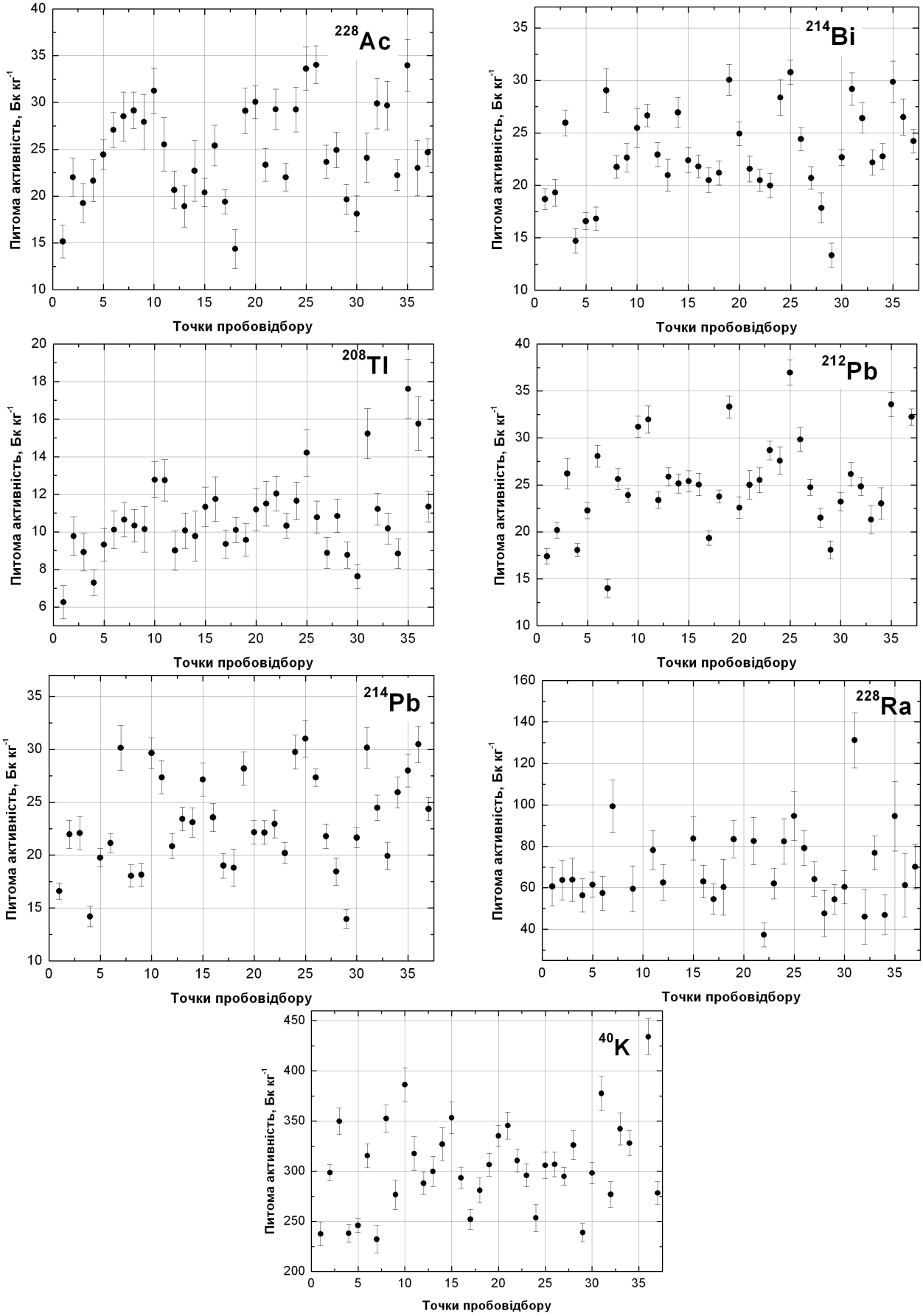


Рис. 2. Значення питомої активності природних радіонуклідів (^{40}K, ^{228}Ac, ^{212}Pb, ^{208}Tl, ^{226}Ra, ^{214}Pb, ^{214}Bi) в зразках проб поверхневих шарів ґрунту міста Ужгород у 2012 році.

Отримані дані свідчать, що основний внесок у природну гамма-активність проб поверхневих шарів ґрунтів вносять ізотопи ^{40}K та ланцюжки розпаду ядер ^{232}Th, ^{238}U і ^{235}U. Це пов'язано з розповсюдженістю вказаних елементів у ґрунтах (калію ~ 2,6 %, торію ~ (5÷12)·10^{-4} % та урану ~ (2,6÷4)·10^{-4} %) [7].

Концентрації вказаних елементів у пробах ґрунтів відрізняються в залежності від місць пробовідбору навіть на невеликих за площею територіях, оскільки залежать від характеру ґрунтоутворення [8, 9].

Для визначення поглиненої дози використовувалась питома активність за попередні роки: 2006 [10] та 2007-2010 [6]. Поглинена доза *D* (нГр/год) від природних радіонуклідів визначалася за формулою:

$$D = a\,A_U + b\,A_{Th} + c\,A_K \quad , \qquad (5)$$

де *a*, *b*, *c* – коефіцієнти, які рівні 0,462, 0,604, 0,042, відповідно, A_U, A_{Th} та A_K – питома активність (Бк/кг) радіоізотопів ^{238}U, ^{232}Th та ^{40}K, відповідно.

Для досліджуваних проб ґрунтів визначався індекс зовнішньої небезпеки від природних радіонуклідів:

$$H_{ex} = \frac{A_U}{370} + \frac{A_{Th}}{259} + \frac{A_K}{4810} \quad , \qquad (6)$$

де A_U, A_{Th} та A_K – питома активність радіоізотопів ^{238}U, ^{232}Th та ^{40}K у Бк/кг, відповідно. Зазвичай значення H_{ex} < 1, а у випадку H_{ex} > 1 – техногенне забруднення.

Рівень щорічної ефективної дози визначався за співвідношенням:

$$S_{ef} = D \times 24 \times 365 \times 0{,}7 \times 0{,}2 \quad , \qquad (7)$$

де *D* – загальна поглинена доза, нГр/год [11].

Середнє значення поглиненої дози рівне 36,2 нГр/год. Значення середньої поглиненої дози для м. Ужгород за 2006 – 2012 роки представлено на рис. 3. Середнє значення індексу зовнішньої небезпеки від природних радіонуклідів рівне 0,21, що свідчить про відсутність радіоактивного забруднення гамма-радіонуклідами в Ужгороді. Середнє значення середньорічної ефективної дози від природних радіонуклідів в м. Ужгород рівне 4,4 10^{-5} Зв .

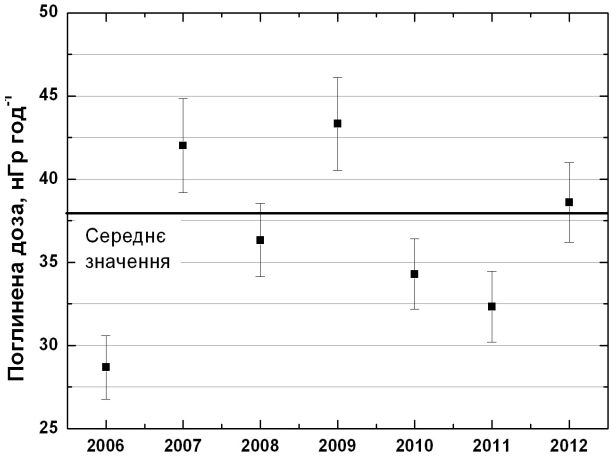


Рис. 3. Значення середньої поглиненої дози для м. Ужгород за 2006 – 2012 роки.

Висновки

У даній роботі представлено результати вимірів, які були проведені протягом 2006–2012 років, за якими встановлено середні фонові значення питомої активності для природних радіонуклідів: ^{40}K ~ 302,9 Бк/кг, ^{232}Th (по ^{228}Ac) ~24,1 Бк/кг, ^{226}Ra (по ^{214}Bi) ~ 18,6 Бк/кг у поверхневих шарах ґрунту м. Ужгород.

Порівняння отриманих значень питомої активності з результатами аналогічних досліджень, проведених у 2001 році [3], вказують на сталість їх чисельних значень для більшості точок відбору та відсутність техногенного забруднення.

Порівнюючи чисельні значення поглиненої дози та середньорічної ефективної дози в точках пробовідбору з аналогічними значеннями для сусідніх країн, встановлено відсутність аномальних кількостей природних радіонуклідів в ґрунтах м. Ужгород [11].

Автор висловлює подяку ст. н. с. Парлагу О.О. за постановку задачі, проф. Маслюку В.Т. за обговорення результатів досліджень та ст. н. с. Ленделу О.І. за допомогу в проведені розрахунків.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Иохельсон С.Б. Гамма-спектрометрический анализ проб почвы. В кн.: Радиоактивность почв и метод ее определения. М.: Наука, 1966. - С. 239 -257.
2. Хайкович И.М., Фоминых В.И., Крисюк Э.М., Белячков Ю.А. Метрологическое обеспечение измерения удельной активности и массовой доли природных радиоактивных элементов в пробах почв и пород методом спектрометрии гамма-излучения // Атомная энергия. – 1993. – Т. 75, В. 5. – С. 350 – 261.
3. Парлаг О.О., Маслюк В.Т., Пуга П.П. та ін. Склад гамма-активних природних та техногенних компонент поверхневих шарів грунту // Вісник УжНУ. Серія Хімія. – 2001. – В.6. - С. 98 – 102.
4. Потокі І.С. Параметричне описання абсолютної ефективності напівпровідникових детекторів для виміру активності об’ємних зразків // Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Серія Фізика. – 2012. – Вип. 31. – С. 196-201.
5. Ichimiya T., Narita T., Kitao K. Natural background gamma-ray spectrum list of gamma-rays ordered in energy from natural radionuclides. JAERI-DATA/CODE 98-008. – 1998. – P. 1–78.
6. Потокі І.С. Моніторинг вмісту природних та техногенних радіонуклідів у місті Ужгород гамма-спектрометричним методом // Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Серія Фізика. – 2011. – Вип. 30. – С. 181 – 187.
7. Хайкович И.М., Фоминых В.И., Крисюк Э.М., Белячков Ю.А. Метрологическое обеспечение измерения удельной активности и массовой доли природных радиоактивных элементов в пробах почв и пород методом спектрометрии гамма-излучения // Атомная энергия– 1993. – Т. 75, В. 5. – С. 350– 361.
8. Прокофьев О.Н., Смирнов О.А. Фоновые уровни радиационных параметров почвы // Атомная энергия– 2003. – Т. 94. – Вып. 4. – С. 318–322.
9. Лащенова Т.Н., Зозуль Ю.Н. Определение фонового содержания радионуклидов и тяжелых металлов в почве // Атомная энергия – 2006. – Т. 100, Вып. 3. – С. 231–236.
10. Парлаг О.О., Маслюк В.Т., Чундак С.Ю., Потокі І.С. Вміст природних та техногенних радіонуклідів в поверхневих шарах грунту м. Ужгорода // Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія хімія. – 2007. – Вип. 17-18. – С. 112–115.
11. UNSCEAR 2000, Annex B. Exposure from natural radiation sources // United Nations. – 2000. – P. 84-156.

Стаття надійшла до редакції 24.10.2012

I.S. Potoki
Institute of Electron Physics, National Academy of Sciences of Ukraine
88017, Uzhhorod, Universytetska Str., 21

MONITORING OF NATURAL RADIOACTIVITY IN UZHHOROD

The ^{232}Th (^{208}Tl, ^{212}Pb, ^{228}Ac), ^{238}U (^{214}Pb, ^{214}Bi) and ^{40}K natural radionuclides contents soil collected in Uzhhorod have been determined by low background spectroscopy. Radioactivity, absorbed dose, external hazard index and annual effective dose equivalents from gamma terrestrial radiation were found.

Keywords: Radioecology monitoring, radioactivity, absorbed dose, external hazard index, annual effective dose.

И.С. Потоки
Институт электронной физики НАН Украины
88017, Ужгород, ул. Университетская, 21

РАДИОЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ПОЧВ УЖГОРОДА

Предложено результаты измерений удельной активности природных радионуклидов рядов ^{232}Th (^{208}Tl, ^{212}Pb, ^{228}Ac), ^{238}U (^{214}Pb, ^{214}Bi) и ^{40}K в пробах поверхностных слоёв почв города Ужгород. Определено значение поглощенной дозы, индекса внешней опасности от природных радионуклидов эффективной дозы для г. Ужгород.

Ключевые слова: радиоэкологический мониторинг, удельная активность, поглощённая доза, индекс внешней опасности, эффективная доза.

УДК 550.378; 539.166

К.Ю. Гасникова[1,2]
[1]Объединенный Институт Ядерных Исследований, Дубна, Россия
[2]Московский Физико-Технический Институт, Москва, Россия
e-mail: ksugasnikova@jinr.ru

РАСПРЕДЕЛЕННАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ШИРОКИХ АТМОСФЕРНЫХ ЛИВНЕЙ «РУСАЛКА»

В работе представлено описание распределённой установки для регистрации ШАЛ «Русалка», созданной на территории ОИЯИ (Дубна) в рамках научно-образовательного проекта "Ливни Знаний". Также представлены примеры научно-методических исследований, выполненных на установке.

Ключевые слова: космические лучи, широкие атмосферные ливни, научно-образовательный проект.

Введение

С момента открытия в 1912 году и до появления ускорителей космические лучи были основным инструментом физики высоких энергий. Однако и в настоящее время они не утратили свое значение, поскольку энергия частиц КЛ может на многие порядки превышать энергии, доступные в экспериментах на ускорителях. Серьёзное внимание изучению космических лучей уделяет и астрофизика, что связано с существованием таких нерешённых проблем, как происхождение, механизм ускорения, состав и форма спектра КЛ. Взаимодействуя с атмосферой Земли, космические лучи высоких энергий порождают каскады вторичных частиц, называемые широкими атмосферными ливнями (ШАЛ), поперечные размеры которых на уровне моря составляют сотни метров и больше. В настоящее время существует множество крупных экспериментов по изучению ШАЛ, таких, как AUGER, HiRes, Kascade-Grande и т. д., что связано с относительно простотой регистрацией ливней.

С 2007 года в Объединенном институте ядерных исследований (ОИЯИ) реализуется научно-образовательный проект «Ливни Знаний» на базе установки «Русалка». Проект ставит перед собой задачи не только чисто научного, но и образовательного плана. Одной из ключевых проблем в образовании школьников и студентов является все возрастающий разрыв между исследованиями современной науки и содержанием школьных и ВУЗовских курсов физики. Как следствие, уровень понимания и поддержки фундаментальных наук в обществе падает. Данный проект является попыткой внести вклад в решение этих проблем. Он дает каждому школьнику или студенту, имеющему доступ в интернет, возможность познакомиться с экспериментальными методами в физике частиц и попробовать себя в анализе данных, изучая свойства ШАЛ.

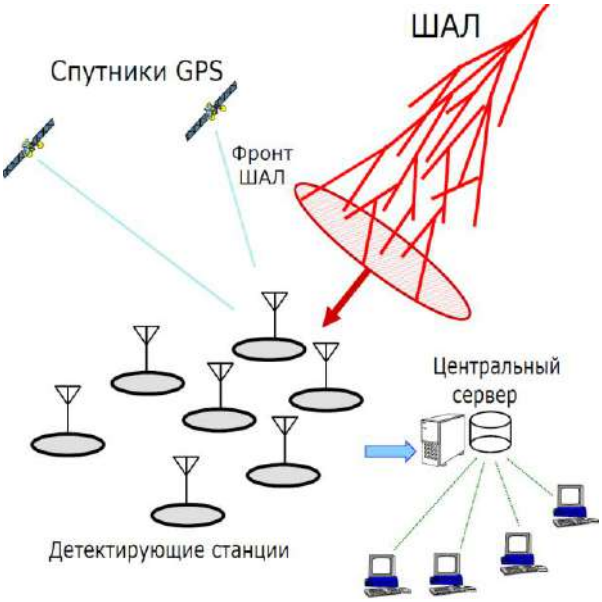


Рис. 1. Схема установки «Русалка».

Установка «Русалка»

Установка «Русалка», расположенная на территории Лаборатории Ядерных Проблем Института Ядерных Исследований состоит из 7 базовых станций (рис. 1 и рис. 2) [1]. Диаметр описанной вокруг установки окружности составляет 300 метров. Каждая станция состоит из 2 сцинтилляционных детекторов на основе ФЭУ, приемника GPS, блока электроники и источников питания, который включает в себя блок QNet для обработки и оцифровки сигналов со сцинтилляционных детекторов и совмещения этой информации с данными от GPS приемника о времени события, высоковольтный источник питания фотоумножителя сцинтилляционных детекторов, источники низкого напряжения для питания схемы QNet и GPS приемника и одноплатный компьютер. Сцинтилляционный детектор состоит из двух светочувствительных поверхностей на основе полистирола размером 60×80 см^2, сложенных торцами. Светосбор осуществляется с помощью спектросмещающих волокон-файберов, вклеенных в канавки профрезерованные на плоскости пластин сцинтиллятора. Световой сигнал с файберов регистрируется фотоумножителем ФЭУ-85. Для обеспечения более эффективного сбора света, торцы волокон на противоположной от фотоумножителя стороне были покрыты алюминиевой фольгой, а все грани пластин сцинтиллятора обернуты алюминизированной пленкой. Вся сборка находится в герметичном металлическом контейнере. Приемник GPS используется не для определения координат станции, которые известны точно из геодезических измерений, а для синхронизации внутренних часов с точностью порядка 20 нс со всемирным координированным временем UTC. Для обеспечения надежности получения GPS сигнала была выбрана антенна корабельного типа. Одноплатный компьютер используется для временного хранения и последующей передачи данных на центральный компьютер. Плата Qnet DAQ, одноплатный компьютер и все вспомогательные источники питания расположены в отдельном металлическом корпусе. Условием записи информации для последующей обработки является одновременное появление сигналов в обоих сцинтилляционных детекторах во временном интервале 1200 нс. Эту информацию, полученную в результате срабатывания одной станции, будем называть событием.

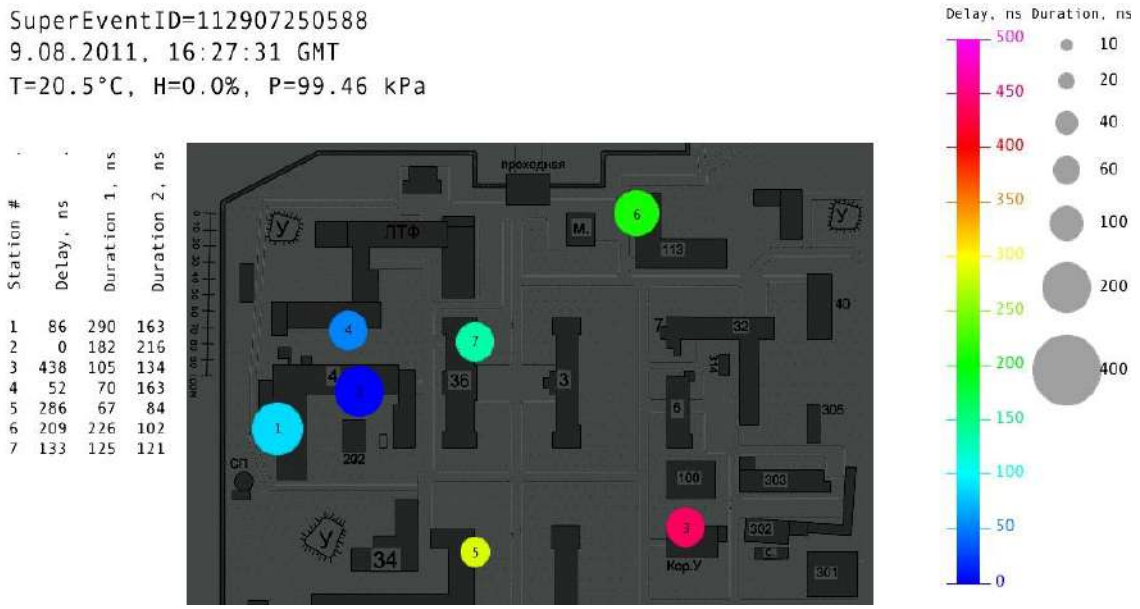


Рис. 2. Пример конфигурации суперсобытия.

События, зарегистрированные разными станциями в некотором временном окне могут быть объединены в суперсобытие и разработаны совместно, как

порожденные одним ШАЛ. В состав установки также входит метеостанция, которая предоставляет информацию о влажности, температуре и давлении.

На основании проведенного Монте-Карло моделирования установки с использованием пакета AIRES [2] было установлено, что «Русалка» способна регистрировать суперсобытия, порожденные первичной частицей с энергией выше 10^{14} эВ, в то время, как отдельная станция может регистрировать частицы с энергией выше 10 ГэВ. Установка наиболее чувствительна к вертикальным ливням, а ее угловой аксептанс составляет $\Omega = 0.8$ стерадиан. Эффективная площадь установки сильно зависит от энергии первоначальной частицы и для энергии 10^{17} эВ составляет 0.1 км^2.

Анализ данных

Данные с каждой станции раз в 6 часов передаются на центральный сервер, где после первичной обработки хранятся в виде деревьев рут (root Ttree) [3] в пригодном для физического анализа виде.

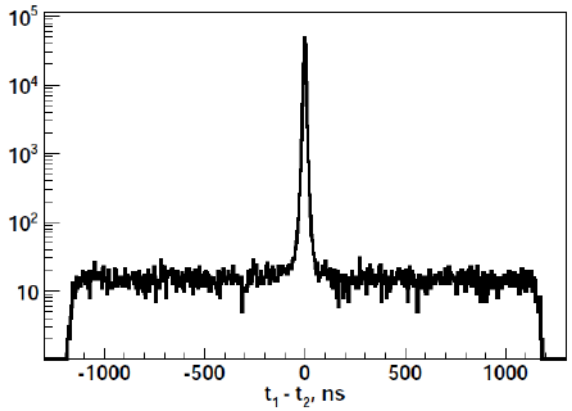
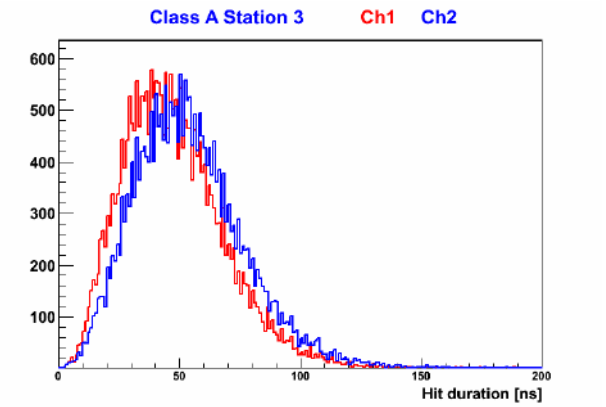


Рис. 3. Распределение для разницы времен прихода сигналов с двух детекторов одной станции.

В каждом событии измеряется время прихода сигнала в каждый из сцинтилляционных детекторов. Разность этих времен на примере одной станции представлена на рис. 3.

Пик в нуле обусловлен событиями, связанными с прохождением ШАЛ, в то время как равномерная подложка под пиком соответствует случайными совпадениями, связными с шумами электроники и некорелированными прохождениями вторичных частиц через детекторы. Ширина пика в нуле для различных станций колеблется в промежутке 5-8 нс и обусловлена свойствами используемой электроники.

а)



б)

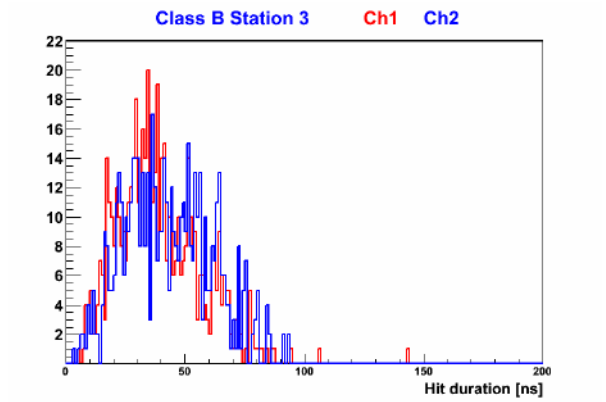


Рис. 4. Распределение длительностей сигналов для двух каналов одной станции для: а) событий, связанных с ШАЛ; б) для фоновых событий.

Также для каждого из двух каналов измеряется длительность сигнала. Длительность сигнала - это время, на протяжении которого сигнал ниже некоторого порога (сигнал отрицательный). Она различна для событий, связанных с ШАЛ и фоновых событий (рис. 4 а) и б)). Для фоновых событий средняя длительность сигнала порядка 20 нс, для связанных с ШАЛ порядка 50 нс. Длительность сигнала логарифмически зависит от потока частиц через сцинтиллятор, что может быть использовано для грубой оценки энергии первичной частицы.

В каждом событии также присутствует служебная информация, такая как

количество видимых спутников GPS, состояние станции, и т.д.

Метеоданные записываются раз в час в отдельную базу данных и могут быть использованы при обработке событий.

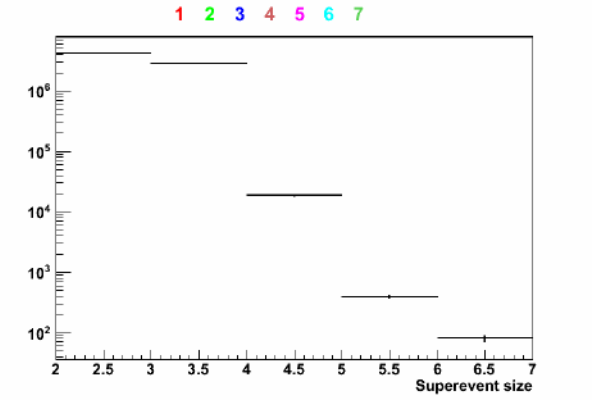


Рис. 5. Распределение числа суперсобытий в зависимости от их размера, зарегистрированных в течение года.

События, зарегистрированные разными станциями во временном интервале 1000 нс, объединяются в суперсобытие. Будем называть размером суперсобытия число сработавших станций в этом временном промежутке. На рис. 5 показано распределение числа суперсобытий в зависимости от их размера, зарегистрированных в течение года (с февраля 2012 по февраль 2013). На рис. 2 показана амплитудная и временная конфигурация одного из суперсобытий множественностью 7. Размер кружка соответствует суммарной длительности сигнала по двум каналам, а его цвет - времени прихода сигнала относительно первой сработавшей в суперсобытии станции. Это время зависит от относительного положения станции и угла прихода ливня. Из совокупности этих времен, считая фронт ливня плоским, можно восстановить направление прихода ШАЛ.

Помимо непосредственной обработки средствами ROOT, накопленные данные доступны для интерактивной обработки через веб-интерфейс каждому пользователю интернета, который зарегистрировался на сайте http://livni.jinr.ru. Для обработки используются порядка 20 заРанее подготовленных алгоритмов, начальные параметры которых можно изменять вручную. Через короткое время после запуска алгоритмов на экране появляется результат - многочисленные графики и гистограммы. На рис. 6 показан пример вызова алгоритма, который строит двумерное распределение длительностей сигналов в двух сцинтилляционных детекторах одной станции для событий, связанных с регистрацией ШАЛ (класс А) и фоновых (класса В). В качестве параметров задаются: желаемый временной интервал, номер станции, количество бинов в гистограмме, максимальная длительность сигнала для каждого из классов событий, использование логарифмической шкалы, размер суперсобытия и комментарии к программе. Результат работы алгоритма показан на рис. 4 а) и б).

Хотя проект "Ливни Знаний" и имеет аналоги в мире, такие как ALTA в Америке и EUROCOSMIC, EEE и CZELTA - в Европе, его особенностью являются отказ от размещения отдельных станций в учебных учреждениях и создание интерактивного доступа к данным.

Примеры проведенных на установке исследований

Исследование зависимости потока вторичных космических лучей от атмосферных условий. Ожидаемая зависимость потока вторичных космических лучей, регистрируемых установкой, от давления на поверхности земли обусловлена тем, что при изменении давления изменяется толщина слоя воздуха, который проходят частицы космических лучей. Однако, и при постоянном давлении можно ожидать зависимость потока от температуры атмосферы, поскольку меняется распределение плотности воздуха по высоте, что приводит к изменению изобарического уровня генерации мюонов.

$$T_{eff} = \frac{\sum_i e^{-Mg\frac{\Delta h_i}{kT_i}} \Delta h_i T_i}{\sum_i e^{-Mg\frac{\Delta h_i}{kT_i}} \Delta h_i}, \qquad (1)$$

где M - молярная масса воздуха, Δh_i – толщина слоя воздуха, T_i — температура в этом слое.

Наиболее оптимальным способом учесть изменение плотности атмосферы по высоте является введение эффективной среднемассовой температуры по формуле (1), взятой из работы [4].

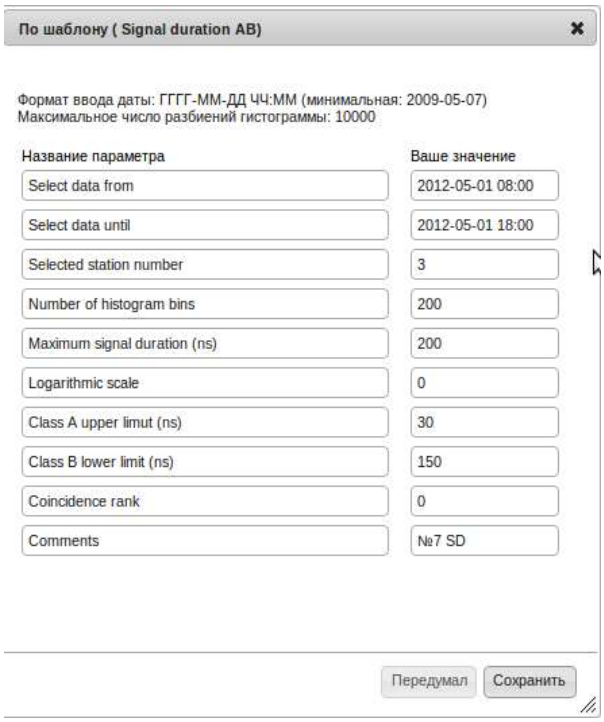


Рис. 6. Пример вызова программы через веб-интерфейс, результат работы показан на рис. 4.

Для исследования использовались данные, полученные с февраля по май 2012 года станцией номер 6. Зависимость температуры от высоты бралась из данных Долгопрудненской метеостанции [5], расположенной в 100 км от установки, где 1-2 раза в день запускаются метеозонды на высоту больше 20 км. На основании этих данных строилась двумерная зависимость счета от давления и эффективной температуры (рис. 7). Полученная зависимость аппроксимировалась функцией вида:

$$R=R_0\left(1+a\left(P-100\,кПа\right)+b\left(T-T_0\right)\right),$$

где T - эффективная температура атмосферы, R - счет ШАЛ. Для коэффициентов были получены следующие значения:

a=(-0.33±0.01)%/кПа;

b=(-0.01±0.02)%/°C.

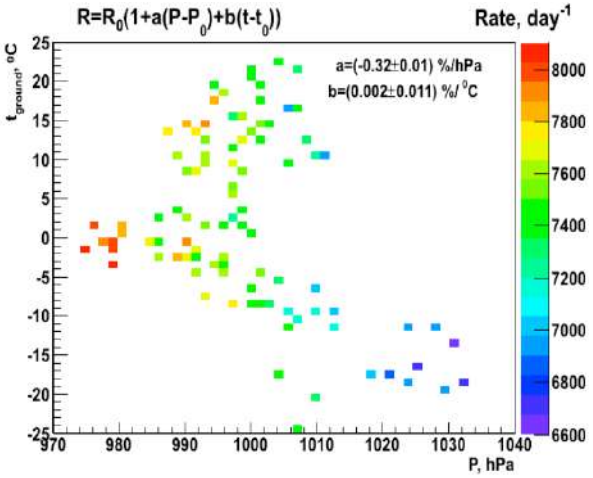


Рис. 7. Зависимость величины счета станции от давления на поверхности земли и среднемассовой температуры атмосферы.

Зависимость от давления соответствует ожидаемой и хорошо согласуется результатами предыдущих измерений [6]. При этом зависимость от температуры не была обнаружена, таким образом с 95% вероятностью, если существует температурная зависимость, то но не превышает 0.5%°C. Зависимость счета от температуры воздуха у поверхности Земли так же не была обнаружена[7].

Поиск зависимости потока космических лучей от солнечной активности. О связи солнечной активности с вариациями потока космических лучей, регистрируемых у поверхности Земли, известно давно. Механизмы, обеспечивающие эту связь различны: изменение потока солнечных космических лучей, непосредственно связанное с процессами, происходящими в атмосфере Солнца; изменение потока галактических космических лучей, связанное с возмущениями межпланетного магнитного поля (Форбуш-эффект); изменение состояния атмосферы Земли, приводящее к изменению условий генерации вторичных космических лучей и т. д.

Поиск корреляций между вариациями регистрируемого потока вторичных космических лучей с энергией выше 10 ГэВ и солнечной активностью производился в предположении, что флуктуации счёта станций наряду с компонентой, определяемой статистическими эффектами, содержат компоненту, зависящую от возмущения магнитосферы Земли.

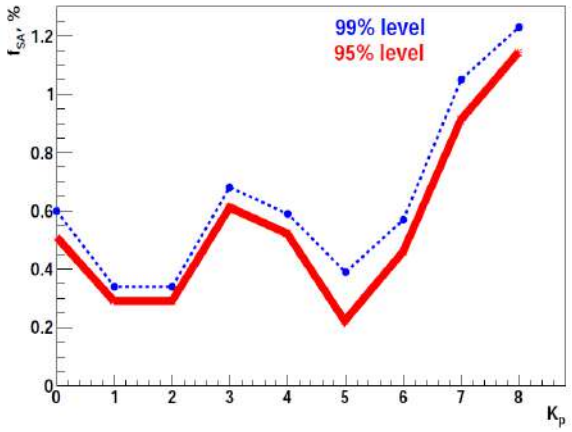


Рис. 8. Зависимость оценки максимально возможного уровня вариаций, вызванных солнечной активностью, от индекса геомагнитной активности K_p.

В качестве характеристики возмущенности магнитосферы использовался индекс геомагнитной активности K_p [8]. В анализе использовались данные по счёту станций 4, 5, 6 в период с марта по октябрь 2011 года, поправленному на колебание атмосферного давления. За это время произошло несколько сильных магнитных бурь, во время которых значение индекса K_p достигало значения 8. В результате анализа данных не было найдено зависимости вариаций счета станций от значения индекса K_p, однако, были установлены верхние границы для подобных вариаций (рис. 8). С вероятностью 99% можно утверждать, что даже для магнитных бурь с K_p=8 уровень флуктуаций регистрируемого потока космических лучей, вызванных вариациями напряженности геомагнитного поля, не превышает 1.2%.

Стаття надійшла до редакції 30.04.2013

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Веб-сайт проекта «Ливни Знаний»: http://livni.jinr.ru
2. Sciutto S.J. Air Shower Simulations with the AIRES System // Proc. of th 26th International Cosmic-ray Conference. Salt Lake City. August 17-25, 1999. Vol. 1, P. 411.
3. Ссылка: http://root.cern.ch.
4. Беркова М.Д., Белов А.В., Ерошенко Е.Ф., Янке В.Г. Температурный эффект мюонной компоненты и практические вопросы его учета в реальном времени. // Изв. РАН. Сер. физ. 2011. Т. 75. № 6. С. 887.
5. Ссылка: http://weather.uwyo.edu
6. Grieder P. Extensive air showers / Springer. P. 279.
7. Гасникова К.Ю. Измерение температурной зависимости счета атмосферных ливней // Труды 55 Научной Конференции МФТИ, МФТИ, 2012. С. 145-147.
8. Bartels, J., Heck, N.H. & Johnston, HF., 1939. The three-hour range index measuring geomagnetic activity // Geophys. Res., 44, P. 411-454.

Стаття надійшла до редакції 20.04.2013

K.Yu. Gasnikova[1,2]
[1]Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia
[2]Moscow Institute of Physics and Technology, Moscow, Russia
e-mail: ksugasnikova@jinr.ru

DISTRIBUTED SETUP "RUSALKA" FOR DETECTION OF EXTENSIVE ATMOSPHERIC SHOWERS

Distributed setup "Rusalka" for detection of extensive atmospheric showers (EAS), developed in JINR (Dubna) under scientific-educational project "Knowledge showers", is described. Some examples of scientific and methodological studies performed at the setup are also presented.

Keywords: cosmic rays, extensive atmospheric showers, scientific-educational project.

К.Ю. Гаснікова[1,2]
[1]Об'єднаний Інститут Ядерних Досліджень, Дубна, Росія
[2]Московський Фізико-Технічний Інститут, Москва, Росія
e-mail: ksugasnikova@jinr.ru

РОЗПОДІЛЕНА УСТАНОВКА ДЛЯ РЕЄСТРАЦІЇ ШИРОКИХ АТМОСФЕРНИХ ЗЛИВ «РУСАЛКА»

У роботі представлено опис розподіленої установки для реєстрації ШАЛ «Русалка», яка створена на території ОІЯД (Дубна) у рамках науково-освітнього проекту "Лівні Знань". Також представлені приклади науково-методичних досліджень, виконаних на цій установці.

Ключові слова: космічні промені, широкі атмосферні зливи, науково-освітній проект.

УДК 621.362.2

Т.О. Маник[1], В.Р. Білинський-Слотило[2]
[1]Буковинський державний фінансово-економічний університет,
вул. Штерна, 1, Чернівці, 58000
[2]Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2, Чернівці, 58012
e-mail: manykto@rambler.ru, slotulo@mail.ru

ПРОЕКТУВАННЯ СЕКЦІЙНИХ МОДУЛІВ НА ОСНОВІ Bi_2Te_3 ТА PbTe ДЛЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ГЕНЕРАТОРІВ

Представлено результати комп'ютерного проектування секційних термоелектричних генераторних модулів. Встановлено, що використання в двосекційних модулях в якості холодних секцій матеріалів на основі Bi_2Te_3, а гарячих – PbTe дає можливість підвищити їх ефективність у діапазоні температур 303-773 К в 1,28 разів у порівнянні з термоелектричними модулями з однорідних матеріалів.

Ключові слова: секційний термоелемент, перетворювачі тепла, ефективність.

Вступ

В даний час все більшу увагу дослідників привертають питання, пов'язані з пошуком шляхів підвищення ефективності термоелектричного перетворення енергії. Перспективною є розробка автомобільних термоелектричних генераторних модулів для рекуперації теплових втрат з метою економії палива та зменшення викидів парникових газів [1, 2]. При цьому значну частку досліджень займають моделювання та оптимізація даних систем [3]. Типовий автомобіль використовує 25 % спожитої енергії палива для охолодження двигуна, 40% корисної енергії передається валу, а 35% втрачається у вихлопній системі [4]. Один із способів підвищення ефективності двигуна полягає у поверненні тієї частини енергії, яка втрачається у вихлопній системі. Серед термоелектричних матеріалів, що використовуються для створення генераторних модулів на рівень гарячих температур до 773 К традиційними є матеріали на основі Bi_2Te_3 та PbTe [1, 5]. Однак широке практичне застосування генераторів на їх основі стримується недостатньо високим коефіцієнтом корисної дії (ККД).

Метою даної роботи є оцінка можливості збільшення ККД термоелектричних модулів на основі Bi_2Te_3 та PbTe шляхом використання секційних термоелементів.

Методика проведення розрахунків

Проведеним аналізом впливу технології отримання термоелектричних матеріалів на їх властивості встановлено, що матеріали, які виготовлені методом іскрового плазмового спікання (SPS – Spark Plasma Sintering), у порівнянні з іншими методами (гарячого пресування, зонної плавки, екструзії), характеризуються високою однорідністю, механічною міцністю і високими значеннями добротності. Модель установки SPS описана в роботі [6]. Враховуючи цю особливість проведено вибір матеріалів для досліджень:

- для віток n-типу провідності обрано $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$ ($0 \le x \le 1$) [7] та $Sb_xPb_{1-x}Te_{0,88}S_{0,12}$ ($0 \le x \le 0,008$) [8];
- для віток p-типу провідності обрано $(Bi_2Te_3)_x(Sb_2Te_3)_{1-x}$ ($0,16 \le x \le 0,24$) [9] та PbTe+2mol%Na+x mol%SrTe ($0 \le x \le 4$) [10].

Проектування і розрахунок характеристик генераторних модулів проводили за допомогою комерційного програмного пакету скінченно-елементного моделювання Comsol Multiphysics [11], використовуючи експериментальні температурні залежності термоелектричних параметрів: термоелектрорушійної сили (термоЕРС), електропровідності і теплопровідності приведених вище матеріалів. Температурні залежності термоелектричних параметрів апроксимували полінома-

ми, коефіцієнти яких вводили в програму в якості вхідних даних.

Односекційний генераторний модуль складається із серії однакових пар термоелектричних віток, з'єднаних електрично послідовно і термічно паралельно. Вітки в модулі розташовуються рівномірно. Враховуючи ці факти, для аналізу і проектування односекційного термоелектричного генераторного модуля можна розглянути одну елементарну складову модуля – термоелемент, модель якого показано на рис. 1. Він містить термоелектричні вітки n- та p-типів провідності 1, 2, електричну комутацію віток 3, а також пару керамічних пластин 4, що надають жорсткості всій конструкції.

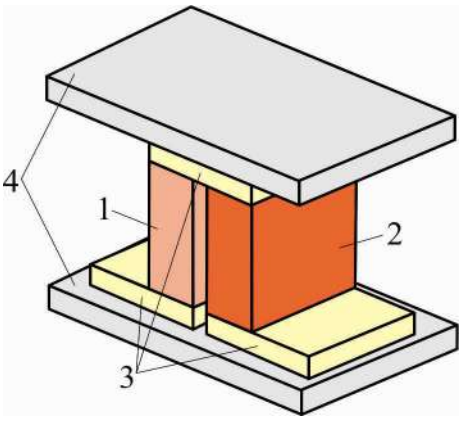


Рис. 1. Модель термоелемента: 1, 2 – вітки n- та p-типів провідності, 3 – електрична комутація, 4 – керамічні пластини.

У загальному випадку всі параметри матеріалів, включаючи параметри електричної комутації та керамічних пластин, є функціями температури.

Розроблено модель термоелемента, яка описує розподіл температури і потенціалу вздовж висот його віток. Рівняння розподілу фізичних полів в термоелементі отримано з законів збереження енергії $\mathrm{div}\vec{W} = 0$ та електричного заряду $\mathrm{div}\vec{j} = 0$ наступним чином:

$$\vec{W} = \vec{q} + U\vec{j}, \qquad (1)$$

$$\vec{q} = -\kappa\vec{\nabla}T + \alpha T\vec{j}, \quad \vec{j} = -\sigma\vec{\nabla}U - \sigma\alpha\vec{\nabla}T, \qquad (2)$$

де $\vec{W}$ – густина потоку енергії; $\vec{j}$ – густина електричного струму, U – електричний потенціал, T – температура, α, σ, κ – коефіцієнти термоЕРС, електропровідності та теплопровідності.

Враховуючи в (1) вирази (2), маємо:

$$\vec{W} = -(\kappa + \alpha^2\sigma T + \alpha U\sigma)\vec{\nabla}T - (\alpha\sigma T + U\sigma)\vec{\nabla}U. \qquad (3)$$

Тоді закони збереження приймають вид:

$$\begin{aligned} &-\vec{\nabla}\left[\xi\vec{\nabla}T\right] - \vec{\nabla}\left[\zeta\vec{\nabla}U\right] = 0, \\ &-\vec{\nabla}(\sigma\alpha\vec{\nabla}T) - \vec{\nabla}(\sigma\vec{\nabla}U) = 0, \end{aligned} \qquad (4)$$

де $\xi = \kappa + \alpha^2\sigma T + \alpha U\sigma$, $\zeta = \alpha\sigma T + U\sigma$.

Рівняння (4) – диференціальні рівняння другого порядку в частинних похідних для шуканих функцій U і T, які потрібно було привести до однієї з стандартних форм програми Comsol Multiphysics:

$$\nabla(-C\nabla M) = 0. \qquad (5)$$

Якщо $M = \begin{bmatrix} U \\ T \end{bmatrix}$, а $C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} \\ C_{21} & C_{22} \end{bmatrix}$, то рівняння (5) матиме вигляд:

$$\begin{aligned} &\nabla(-C_{11}\nabla U) + \nabla(-C_{12}\nabla T) = 0, \\ &\nabla(-C_{21}\nabla U) + \nabla(-C_{22}\nabla T) = 0. \end{aligned} \qquad (6)$$

Порівнюючи рівняння (4) і (6) отримуємо значення коефіцієнтів комп'ютерної програми, що залежать від термоелектричних характеристик матеріалів:

$$\begin{aligned} &C_{11} = \alpha\sigma T + U\sigma, \\ &C_{12} = \kappa + \alpha^2\sigma T + \alpha\sigma U, \\ &C_{21} = \sigma, \\ &C_{22} = \sigma\alpha. \end{aligned} \qquad (7)$$

Вхідні дані включають також температури теплопоглинаючої та тепловиділяючої поверхонь, питомий тепловий опір керамічних пластин, товщину керамічних та комутаційних пластин, питомий тепловий та електричний опір комутаційних пластин.

Розрахунок секційних генераторних модулів

Результати розрахунків модулів з однорідних матеріалів (вибрана оптимальна концентрація легуючих домішок, що відповідає найвищій добротності матеріалу) кількістю термоелементів 56 пар, висотою гілок 5,6 мм і площею поперечного перерізу віток 4,3×1,8 мм^2 наступні:

- максимальний ККД модуля на основі Bi_2Te_3 для робочого діапазону температур 303-500 К (модуль М1), де за n-вітку використано $Bi_2(Te_{0,8}Se_{0,2})_3$, а за p-вітку – $(Bi_2Te_3)_{0,24}(Sb_2Te_3)_{0,76}$, складає 7,5 %, а електрична потужність – 4 Вт.

- максимальний ККД модуля на основі PbTe для робочого діапазону температур 303-773 К (модуль М2), де за n-вітку використано $Sb_{0,004}Pb_{0,996}Te_{0,88}S_{0,12}$, а за p-вітку – PbTe+2mol%Na+4mol%SrTe, складає 10,5 %, а електрична потужність – 13,6 Вт. Слід відмітити, що при перепаді температур 303-500 К ефективність даного модуля становить тільки 3,8 %.

Таким чином, доцільним було проведення розрахунків двосекційного модуля (схема якого приведена на рис.2), використовуючи Bi_2Te_3 для холодних секцій, а PbTe – для гарячих.

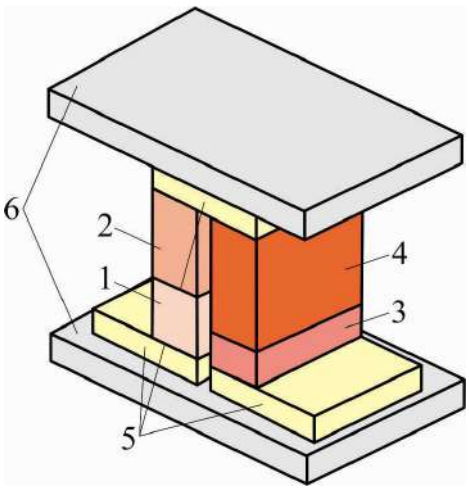


Рис. 2. Модель двосекційного термоелемента: 1, 2 – холодна і гаряча секції вітки n-типу провідності, 3, 4 – холодна і гаряча секції вітки p-типу провідності відповідно, 5 – електрична комутація, 6 – керамічні пластини.

Так як секції повинні бути з'єднані послідовно, то відношення їх ЕРС до внутрішнього опору повинно бути постійним, інакше будуть мати місце паразитні втрати електричної потужності на внутрішніх опорах секцій з великим опором і малою ЕРС. Отже, струм, що проходить у секціях віток термоелементів, повинен бути однаковим. Для режиму максимального ККД струм можна записати у вигляді

$$I = \frac{\alpha_i \cdot \Delta T_i}{r_i \cdot (1+\sqrt{1+Z_i \cdot \overline{T}_i})} = \frac{Z_i \cdot Q_i^{\lambda}}{\alpha_i \cdot (1+\sqrt{1+Z_i \cdot \overline{T}_i})} = \text{const}, \quad (8)$$

де r_i – внутрішній опір, Z_i – добротність i-ої секції. У наближенні, що теплоти теплопровідності Q_i^{λ} у суміжних секціях мало відрізняються, рівність (8) виконується тільки у випадку, коли відношення добротності Z_i до коефіцієнта термоЕРС α_i матеріалів секцій однакове: Z_i/α_i = const. Слід відмітити, що для режиму максимального ККД секційного модуля точною умовою узгодженості матеріалів секцій є рівність для кожної секції так званого фактору узгодженості матеріалів секцій s_i

$$s_i = \frac{Z_i}{(1+\sqrt{1+Z_i \cdot \overline{T}_i}) \cdot \alpha_i} \quad (9)$$

Видно, що з наближення $Q_i^{\lambda} \approx$const в (8) слідує (9). У разі значного відхилення величин s, секції працюють не в ідеальних режимах і ККД такого термоелемента знижується.

Розрахунки факторів узгодженості матеріалів на основі Bi_2Te_3 та PbTe проводилися з використанням наступної залежності:

$$s(T) = \frac{Z(T)}{(1+\sqrt{1+Z(T) \cdot T}) \cdot \alpha(T)} \quad (10)$$

Результати розрахунків температурної залежності факторів узгодженості досліджуваних матеріалів наведені на рис. 3.

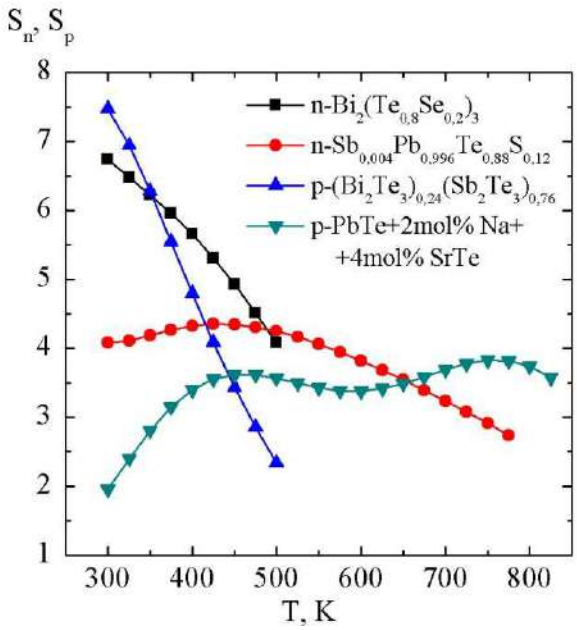


Рис. 3. Температурна залежність факторів узгодженості матеріалів на основі Bi_2Te_3 та PbTe з оптимальними концентраціями легуючих домішок для віток n-та p-типу провідності.

З наведених на рис. 3 залежностей були визначені міжсекційні температури для n- та p-віток двосекційного термоелемента.

Визначення оптимальних висот секцій двосекційного термоелемента на основі Bi_2Te_3 / PbTe (модуль М3) дало можливість розрахувати основні характеристики двосекційного модуля (конструкція аналогічна модулям з однорідних матеріалів), що працює в температурному інтервалі 303-773 К: максимальний ККД складає 13,4 %, а електрична потужність – 17 Вт.

Проте, якщо модуль повинен працювати в іншому температурному діапазоні, то для забезпечення максимальної ефективності потрібно розрахувати оптимальні співвідношення висот секцій, при яких досягаються задані (визначені з рис. 3) значення міжсекційних температур.

Залежності ефективності від температури гарячої сторони модулів з однорідних матеріалів та двосекційних модулів з різними співвідношеннями висот секцій приведені на рис. 4, а позначення і основні їх параметри подано в табл. 1.

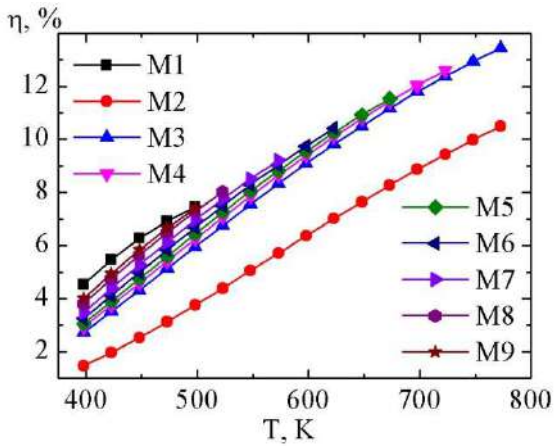


Рис. 4. Залежності ефективності від температури гарячої сторони при $T_{хол}$= 303 К: М1 – односекційного модуля на основі Bi_2Te_3; М2 – односекційного модуля на основі PbTe; М3-М9 – двосекційних термоелектричних модулів на основі Bi_2Te_3 / PbTe з різними співвідношеннями висот секцій.

Таблиця 1

Параметри модулів на основі Bi_2Te_3 та PbTe з різними співвідношеннями висот секцій

Позначення модуля	$l_{n_{хол}}$, мм	$l_{n_{гар}}$, мм	$l_{p_{хол}}$, мм	$l_{p_{гар}}$, мм	$T_{гар_{max}}$, К	η_{max}, %	P_{max}, Вт
М1	5,6		5,6		500	7,5	4
М2	5,6		5,6		773	10,5	13,6
М3	2,2	3,4	1,55	4,05	773	13,44	17
М4	2,7	2,9	1,78	3,82	723	12,6	14,4
М5	3	2,6	1,98	3,62	673	11,54	11,7
М6	3,4	2,2	2,25	3,35	623	10,42	9,2
М7	3,95	1,65	2,65	2,95	573	9,22	6,9
М8	4,75	0,85	3,25	2,35	523	8,03	4,9
М9	5,27	0,33	3,67	1,93	500	7,47	4,1

В табл. 1 розраховані основні характеристики модулів для певних максимальних значень робочих температур, а саме: параметри віток термоелементів, ефективність та потужність.

Використання двох секцій у порівнянні з односекційним модулем на основі PbTe дозволяє збільшити ефективність у діапазоні температур 303-773 К в 1,28 раз. Однак, якщо $T_{гар} \leq 500$ К, то найкращими характеристиками володіє односекційний модуль на основі Bi_2Te_3.

На температурній залежності ефективності для модулів М3-М9 видно вплив невідповідності між матеріалами секцій, врахувавши який, наприклад для $T_{гар}$=573 К, можна збільшити ефективність модуля в 1,11 раз.

Висновки

За допомогою комп'ютерного проектування визначено основні характеристики термоелектричних генераторних модулів з однорідних матеріалів на основі Bi_2Te_3 та PbTe, що працюють в максимально можливих для даних матеріалів інтервалах температур. Розраховано параметри двосекційних модулів на основі Bi_2Te_3 / PbTe з оптимальними співвідношеннями висот секцій.

Отримана величина ефективності проектованих секційних модулів вказує на можливість збільшення ККД термоелектричних рекуператорів теплових відходів на основі традиційних матеріалів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ismail B.I., Ahmed W.H. Thermoelectric power generation using waste-heat energy as an alternative green technology // Recent Patents on Electrical Engineering.– 2009. – Vol.2. – P. 27-39.
2. Коржуев М.А. О конфликте двигателей внутреннего сгорания и термоэлектрических генераторов при рекуперации тепловых потерь в автомобилях // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т.37, №4. – С. 8-15.
3. Saqr Kh.M., Mansour M.Kh., Musa M.N. Thermal design of automobile exhaust-based thermoelectric generators: objectives and challenges // Journal of Thermoelectricity. – 2008. – No.1. – P. 59-66.
4. Rhonda R. Willigan Cost-Effective Fabrication Routes for the Production of Quantum Well Structures and Recovery of Waste Heat from Heavy Duty Trucks // FY 2006, Progress Report. - P. 237-241.
5. Dughaish Z.H. Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation // Physica B. – 2002. – Vol. 322, No.1-2. – P. 205-223.
6. Isobe T., Daimon K., Sato T. et al. Spark plasma sintering technique for reaction sintering of Al_2O_3/Ni nanocomposite and its mechanical properties // Ceramics International. – 2008. – 34(1). – P. 213-217.
7. Wang Sh., Xie W., Li H., et.al. Enhanced performances of melt spun $Bi_2(Te,Se)_3$ for n-type thermoelectric legs // Intermetallics. – 2011. – 19. – P. 1024-1031.
8. Li J.Q., Li X.X., Liu F.S., et.al. Enhanced thermoelectric properties of $(PbTe)_{0,88}(PbS)_{0,12}$ composites by Sb doping // Journal of Electronic Materials. – 2012. – Vol.42, Iss.3. – P. 366-371.
9. Jiang J., Chen L., Yao Q., et.al. Preparation and properties of p-type $(Bi_2Te_3)_x(Sb_2Te_3)_{1-x}$ thermoelectric materials // Materials Transactions. – 2005. – Vol.46, No.5. – P. 959-962.
10. Biswas K., He J., Blum I.D., et.al. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures // Nature. – 2012. – Vol.489. – P. 414-418.
11. http://www.comsol.com/products/multiphysics/

Стаття надійшла до редакції 12.07.13

T.O. Manyk[1], V.R. Bilynskyj-Slotylo[2]
[1]Bukovyna State University of Finance and Economics, Shterna Str., 1, Chernivtsi, 58000
[2]Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Kotsyubynskogo Str., 2, Chernivtsi, 58012
e-mail: manykto@rambler.ru, slotulo@mail.ru

DESIGNING OF SEGMENTED MODULES BASED ON Bi_2Te_3 AND PbTe MATERIALS FOR THERMOELECTRIC GENERATORS

The results of computer simulation of segmented thermoelectric generator modules are presented. Found that use of Bi_2Te_3-based materials as cold sections and PbTe-based materials as hot sections for two-section modules in the temperature range 303-773 K, allows to multiply their efficiency by 1,28 as compared to single-section ones.

Key words: segmented thermoelement, energy converters, efficiency.

Т.О. Маник[1], В.Р. Билинский-Слотыло[2]
[1]Буковинский государственный финансово-экономический университет,
ул. Штерна, 1, Черновцы, 58000
[2]Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича,
ул. Коцюбинского, 2, Черновцы, 58012

ПРОЕКТИРОВАНИЕ СЕКЦИОННЫХ МОДУЛЕЙ НА ОСНОВЕ Bi_2Te_3 И PbTe ДЛЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ГЕНЕРАТОРОВ

Представлены результаты компьютерного проектирования секционных термоэлектрических генераторных модулей. Установлено, что использование в двухсекционных модулях в качестве холодных секций материалов на основе Bi_2Te_3, а горячих – PbTe позволяет повысить их эффективность в интервале температур 303-773 К в 1,28 раз в сравнении с термоэлектрическими модулями из однородных материалов.

Ключевые слова: секционный термоэлемент, преобразователи тепла, эффективность.

УДК: 539.23

І.І. Сакалош, І.І. Трикур, Й.П. Шаркань, М.Ю. Січка, О.І. Корпош, І.Й. Цьома, В.В. Ярош, В.М. Різак
Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

ОДЕРЖАННЯ ПЛІВОК БАКТЕРІОРОДОПСИНУ В ОРГАНІЧНИХ ТА НЕОРГАНІЧНИХ МАТРИЦЯХ НА ТОРЦІ ОПТИЧНОГО ВОЛОКНА

Запропоновано методику одержання плівок бактеріородопсину в матриці фотографічної желатини та в матриці водонерозчинного пористого золь-гельного скла на основі тетраетилортосилікату на торці 600-мікронного кварцового оптичного волокна. Показано, що бактеріородопсин в таких матрицях повністю зберігає характерні оптичні властивості, а одержані плівки демонструють хорошу оптичну якість.

Ключові слова: бактеріородопсин, пурпурні мембрани, сенсор, оптичне волокно, коефіцієнт відбивання.

Вступ

Волоконно-оптичні сенсори задовольняють вимогам точного, експресного та надійного моніторингу різного роду хімічних розчинів [1]. Малий діаметр оптичного волокна дозволяє використовувати для аналізу досліджувану рідину, яка наявна в обмеженій кількості, що є особливо актуальним для медицини. З практичної точки зору для визначення хімічного складу зручними є датчики з чутливим елементом на торці оптичного волокна [2-5]. Причому чутливим елементом може бути як сам торець волокна, так і плівка з матеріалу чутливого до дії досліджуваного середовища [6].

Вирішення ряду задач в хімії та медицині вимагає розробки нових підходів до створення сенсорних пристроїв, головною складовою яких є чутливий елемент на основі іммобілізованого аналітичного реагенту (молекули-рецептора) на торці оптичного волокна.

Однією з найважливіших проблем створення таких чутливих елементів є питання обробки та підготовки поверхні торця оптичного волокна для нанесення плівки чутливого матеріалу, оскільки для нормального функціонування датчика плівкова структура на торці оптичного волокна повинна мати хорошу адгезію та прийнятну оптичну якість.

Підготовка торця оптичного волокна та методи нанесення плівок бактеріородопсину на його поверхню

На даний момент нами добре відпрацьовані методики нанесення плівок на базі бактеріородопсину як в органічних, так і в неорганічних матрицях на скляні підкладки [7-11]. Нанесення плівок на торці оптичних волокон – принципово нова задача, через дуже малу площу поверхні торця оптичного волокна. В даному випадку адгезія та геометричні параметри плівки відіграють набагато більшу роль у зміні параметрів плівки під дією зовнішніх факторів. Тому нами було проведено мікроскопічні та спектральні дослідження плівок різного складу та технологій отримання.

Поєднання напрямленої модифікації поверхні волоконно-оптичних датчиків і стабілізації біологічних компонентів у процесі іммобілізації дозволяють вирішити одну з основних проблем біосенсорики – нестабільність сигналу сенсорів при їх зберіганні та експлуатації. Контакт біокомпоненту і торця волокна визначає спосіб отримання аналітичного сигналу та його селективність, що особливо важливо при проведенні вимірювань в присутності поверхнево-активних речовин, електрохімічно активних домішок і т.д. Тому потрібні дослідження, спрямовані на пошук оптимальних методів нанесення

біологічних компонентів (в нашому випадку суспензії пурпурних мембран) на неорганічну поверхню оптичного волокна.

Оскільки на адгезію та неоднорідність плівок впливає стан поверхні підкладки, в нашому випадку – поверхні торця багатомодового 600-мікронного кварцового оптичного волокна, було проведено його додаткову обробку. Сколотий торець волокна на одну годину занурювали у суміш перекису водню і сірчаної кислоти у співвідношенні 30:70 (*piranha*). Потім промивали його у дистильованій воді під дією ультразвуку, висушування проводилось на повітрі при кімнатній температурі. Оскільки суміш є сильним окислювачем, вона дозволяє усунути більшість органічних речовин, а також покращує гідрофільність обробленої поверхні.

а) б)

Рис. 1. Торець оптичного волокна до обробки поверхні: а) чистий торець оптичного волокна, б) оброблений розчином *piranha.*

Мікроскопічне зображення поверхні торця волокна до та після обробки наведено на рис. 1. Як видно із фотографій після обробки торця (рис. 1, б) на ньому не залишається навіть незначних забруднень, які видно на поверхні до обробки (рис. 1, а).

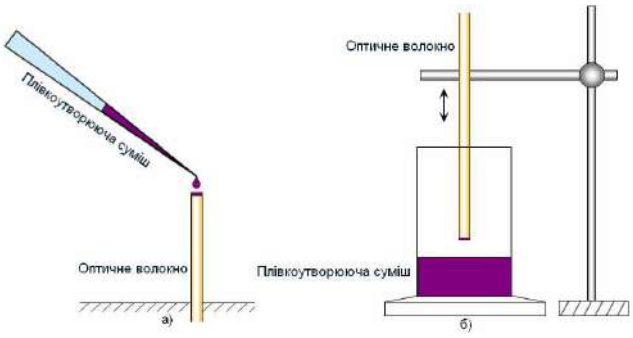


Рис. 2. Методи нанесення плівки на торець волокна: а) нанесення плівкоутворюючої суміші мікропіпеткою на вертикально закріплене волокно; б) занурення торця оптичного волокна в плівкоутворюючу суміш.

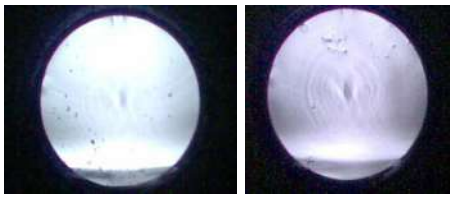
Для нанесення плівкоутворюючої суміші (суспензії пурпурних мембран в тій чи іншій матриці) на торець кварцового оптичного волокна найбільш ефективними виявилися два методи: нанесення розчину мікропіпеткою дозованого об’єму на вертикально закріплене волокно (рис. 2, а) та занурення торця волокна в плівкоутворюючу суміш і подальше висихання над розчином (рис. 2, б). Для висушування отриманих плівкових структур використовувалося кілька температурних режимів: а) при кімнатній температурі; б) при 4°С у холодильнику; в) при температурі 40°С.

Дані методи дозволяють одержати однорідні плівки з добре контрольованою товщиною та високою оптичною якістю.

Нанесення плівок батеріородопсину в желатиновій матриці на торець оптичного волокна

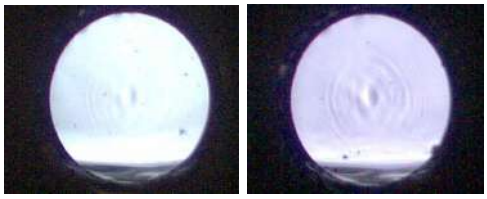
Використання фотографічної желатини в якості матриці для отримання плівок бактеріородопсину забезпечує можливість отримання якісних однорідних плівок. Тому ми спробували отримати плівки чистої желатини та бактеріородопсину в желатиновій матриці на торці 600-мікронного кварцового оптичного волокна.

На рис. 3 та 4 наведено мікрознімки торців волокон із нанесеними плівками чистої желатини різними методами.



а) б)

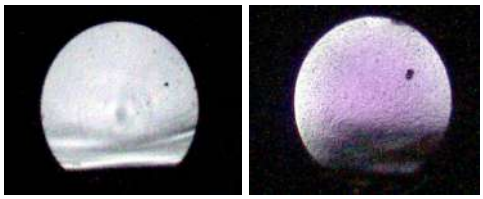
Рис. 3. Нанесення мікропіпеткою розчину дозованого об’єму: а) чистий торець оптичного волокна, б) плівка желатини.



а) б)

Рис. 4. Занурення торця оптичного волокна в плівкоутворюючу суміш із подальшим висиханням у парах розчину: а) чистий торець оптичного волокна, б) плівка желатини.

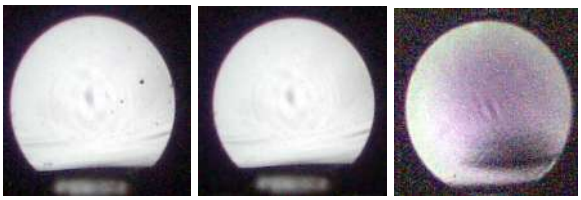
Як видно із зображень (рис. 3, рис. 4) у обох випадках ми отримали однорідну, прозору плівку без видимих дефектів, також одержані плівки мають хорошу адгезію до торця оптичного волокна.



а) б)

Рис. 5. Плівка бактеріородопсину в желатиновій матриці нанесена на необроблений торець оптичного волокна: а) чистий торець оптичного волокна; б) плівка бактеріородопсину в желатиновій матриці.

В процесі висушування не спостерігалося відшарування чи розтріскування плівки незалежно від методики отримання. Однак для плівок отриманих методом нанесення мікропіпеткою на торець вертикально закріпленого волокна, інтенсивність відбитого сигналу дещо більша ніж для плівок отриманих методом занурення у плівкоутворюючу суміш. Тому подальші дослідження ми проводили для плівок отриманих першим методом.



а) б) в)

Рис. 6. Плівка бактеріородопсину в желатиновій матриці нанесена на торець волокна: а) чистий торець оптичного волокна; б) чистий торець оптичного волокна, оброблений розчином *piranha;* в) плівка бактеріородопсину в желатиновій матриці.

Іммобілізація ПМ в матрицю желатини призводить до утворення оптично однорідної, менш поруватої суміші, яка краще наноситься на поверхню оптичного волокна зберігаючи при цьому фотохромні властивості самого бактеріородопсину.

На рис. 5 наведено мікрофотографії необробленого торця оптичного волокна з нанесеною плівкою бактеріородопсину в матриці желатини. Як видно з рисунку, як на зображенні торця, так і на плівці помітні забруднення. На рис. 6 наведено мікрофотографії плівки отриманої з використанням попередньої обробки торця оптичного волокна розчином *piranha*. В даному випадку жодних сторонніх включень на отриманій плівці не спостерігається.

За допомогою волоконно-оптичного Y-розгалуджувача були проведені спектральні дослідження спектру відбивання отриманої плівки а також записана динаміка висихання плівкоутворюючої суміші на торці оптичного волокна. Отримані результати наведено на рис. 7 та рис. 8 відповідно.

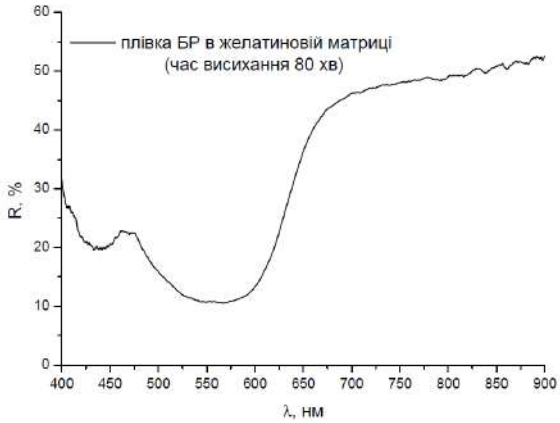


Рис. 7. Спектр відбивання плівки бактеріородопсину в желатиновій матриці на торці оптичного волокна.

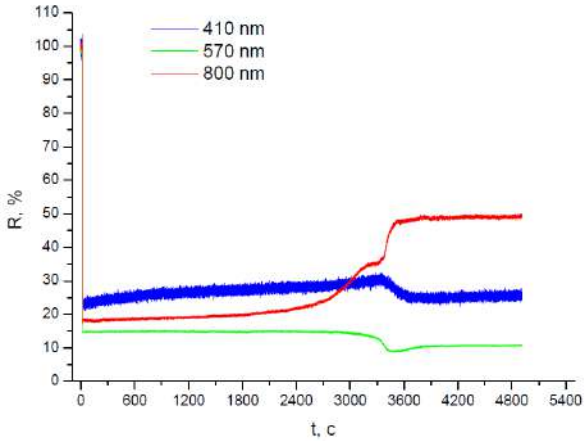


Рис. 8. Зміни відбивання у процесі висихання плівки бактеріородопсину в матриці желатини на торці оптичного волокна.

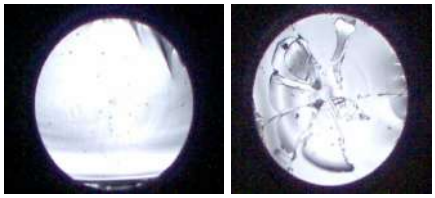
Спектральні дослідження показали наявність характерних для бактеріородопсину смуг поглинання на 410 нм та 570 нм. Це свідчить про відсутність структурних чи функціональних пошкоджень

молекул бактеріородопсину у процесі нанесення плівки на торець оптичного волокна. Дослідження динаміки відбивання у процесі висихання плівки теж підтерджує даний висновок.

Нанесення плівки бактеріородопсину в матриці золь-гелю (SiO_2) на торець оптичного волокна

Проблема розчинності плівок бактеріородопсину у желатиновій матриці у воді та водних розчинах привела до пошуку та створення чутливих оптичних елементів з використанням в якості матриці неорганічного SiO_2-золь-гельного скла. Методики підготовки плівкоутворюючої суміші та отримання плівок в матрицях золь-гелю (SiO_2) описані в [9-11].

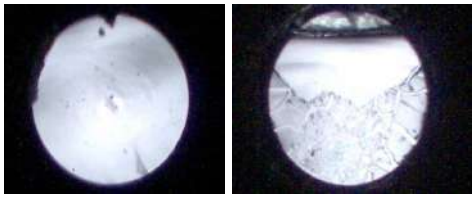
Оскільки метод нанесення дозованого об'єму чистої желатини та плівкоутворюючої суміші мікропіпеткою на вертикально закріплене волокно давав кращі результати, ми використали його для нанесення плівки золь-гелю на торець оптичного волокна. Скол волокна не піддавався жодній додатковій обробці. Мікрознімки торця до та після нанесення і висихання плівки наведено на рис. 9. Як видно з рисунку спостерігається розтріскування і відшарування плівки з повним її руйнуванням в деяких областях поверхні. Даний результат спостерігається при всіх режимах висушування зразка і свідчить про слабку адгезію між плівкою та поверхнею кварцового волокна.



а) б)

Рис. 9. Плівка золь-гелю нанесена на необроблений торець оптичного волокна: а) чистий торець оптичного волокна; б) плівка золь-гелю нанесена методом поливу.

Для того щоб перевірити, як методика нанесення впливає на якість плівки ми нанесли плівку золь-гелю методом занурення торця волокна в плівкоутворюючу суміш із подальшим висиханням над розчином. По аналогії з попереднім випадком процес висихання тривав: а) при кімнатній температурі; б) при 4°C у відкритій посудині; в) при температурі 4°C у закритій посудині. Мікрознімки плівки отриманої даним методом наведені на рис. 10. Як і в попередньому випадку якісну однорідну плівку на торці волокна не вдалося отримати.



а) б)

Рис. 10. Плівка золь-гелю нанесена на необроблений торець оптичного волокна: а) чистий торець оптичного волокна; б) плівка золь-гелю нанесена методом витягування з розчину.

Результати дослідження (рис. 9, рис. 10) показали, що для отримання якісної плівки золь-гелю на торці оптичного волокна необхідним є проведення додаткової обробки його поверхні. Використання для обробки розчину *piranha*, забезпечує покращення гідрофільності поверхні кварцу, а отже створюються сприятливі умови для нанесення як чистих плівок золь-гелю так і плівок з бактеріородопсином.

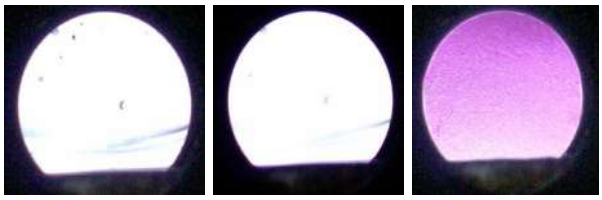
а) б) в)

Рис. 11. Плівка золь-гелю нанесена на торець оптичного волокна оброблений розчином *piranha*. а) необроблений торець оптичного волокна; б) торець волокна оброблений розчином *piranha*; в) плівка золь-гелю нанесена методом витягування з розчину.

Результати нанесення плівки чистого золь-гелю на торець оптичного волокна попередньо обробленого розчином *piranha* наведено на рис. 11.

Як видно з рисунку, після додаткової обробки поверхні торця, нам вдалося отримати якісну плівку золь-гелю без видимих тріщин та дефектів. Слід відмітити, що вдалі зразки вдалося отримати тільки при

нанесенні методом витягування із розчину і повільного висихання плівки у парах розчинника в закритій посудині при температурі 4°С. При використанні інших методів нанесення чи режимів висушування спостерігалося розтріскування, а в деяких випадках і руйнування плівки.



а) б) в)

Рис. 12. Плівка бактеріородопсину в матриці золь-гелю нанесена на торець оптичного волокна обробленого розчином *piranha*: а) необроблений торець оптичного волокна; б) торець оптичного волокна оброблений розчином *piranha*; в) плівка бактеріородопсину в матриці золь-гелю нанесена методом витягування з розчину.

Завершення розробки оптимальної методики одержання якісних плівок золь-гелю на торці оптичного волокна дозволяє перейти до наступного етапу – одержання плівок на базі бактеріородопсину у матриці золь-гелю на торці оптичного волокна. Оскільки для чистого золь-гелю найкращою є методика витягування з розчину і режим повільного висушування в парах розчинника при температурі 4°С, ми використали дану схему також і для одержання плівок на базі бактеріородопсину у матриці золь-гелю на торці оптичного волокна. В результаті нами були отримані однорідні плівки хорошої оптичної якості. Мікрознімки торця оптичного волокна до та після обробки, а також з нанесеною плівкою наведені на рис. 12.

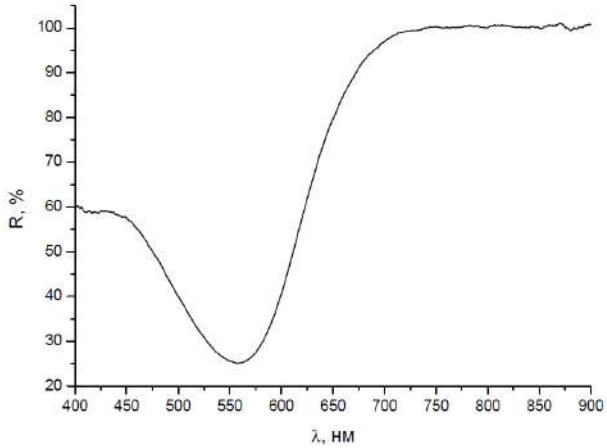


Рис. 13. Спектр відбивання плівки бактеріородопсину в матриці золь-гелю на торці оптичного волокна.

Спектр відбивання для даної плівки наведено на рис. 13. На спектрі видно чітку смугу поглинання бактеріородопсину на 570 нм, що свідчить про збереження ним своїх оптичних властивостей при впровадженні у золь-гельну матрицю, а сам характер спектральної залежності коефіцієнту відбивання свідчить про високу оптичну якість одержаної плівки.

Висновки

В результаті проведених досліджень встановлено, що для одержання плівок бактеріородопсину в органічних та неорганічних матрицях на торці оптичного волокна, необхідно проводити додаткову обробку торця розчином *piranha*.

Показано, що бактеріородопсин в таких матрицях повністю зберігає характерні оптичні властивості, а одержані плівки демонструють хорошу оптичну якість.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Udd E. Fiber Optic Sensors: An Introduction for Engineers and Scientists // Wiley-Interscience, 1st edn., 1991.
2. Cusano A., Cutolo A., Michele Giordano, and Luigi Nicolais. Optoelectronic Refractive Index Measurements: Application to Smart Processing // IEEE Sens. J.– 2003. – 3 (6). –P. 781-787.
3. Giordano M., Russo M., Cusano A. and Mensitieri G. An high sensitivity optical sensor for chloroform vapours detection based on nanometric film of δ-form syndiotactic polystyrene // Sens. Actuators B. – 2004.
4. Cusano A., Persiano G.V., Russo M. and Giordano M. Novel optoelectronic sensing system for thin polymer films glass transition investigation // IEEE Sens. J. – 2004. – P. 1-8.
5. Wolthuis R., Mitchell G., Hartl J. and Saaski E. Development of a dual function sensor system for measuring pressure and

temperature at the tip of a single optical fiber // IEEE Trans. Biomed. Eng. – 1993, 40 (3). – P. 298-302.
6. Giordano M., Russo M., Cusano A., Mensitieri G. and Guerra G. Syndiotactic polystyrene thin film as sensitive layer for an optoelectronic chemical sensing device // Sens. Actuators B, 2004.
7. Плівкові структури фотохромного матеріалу бактеріородопсину (ФХМБР). ТУ У 02070832.008 – 97. від 25.12.1997.
8. Sharkany J.P., Trikur I.I., Korposh S.O., Ramsden J.J. Sensitive elements based on bacteriorhodopsin for fiber–optics sensors of chemical components // Proc. SPIE. – 2005. – № 5855. – P. 411-414.
9. Korposh S.O., Sichka M.Y., Trikur I.I., Sharkany Y.P., Yang D.H., Lee S.W., Ramsden J.J. Films based on bacteriorhodopsin in sol-gel matrices, Proc. SPIE. 2005. – № 5956. – P. 312-320.
10. Sharkany J.P., Korposh S.O., Batori-Tarci Z.I., Trikur I.I., Ramsden J.J. Bacteriorhodopsin-based biochromic films for chemical sensors // Sensors Actuators B. – 2005. – 107. – P. 70-81.
11. Шаркань Й.П., Рамсден Дж.Дж., Сакалош І.І., Січка М.Ю., Корпош С.О., Трикур І.І. Одержання та структурні особливості нанокомпозитних плівок бактеріородопсин – квантові точки CdSe/ZnS – мікропористазольгельна матриця // Фізика і хімія твердого тіла.– 2010. – Т.11, №1. – С. 170-175.

Стаття надійшла до редакції 28.11.2013

I.I. Sakalosh, I.I. Trikur, J.P. Sharkany, M.Y. Sichka, O.I. Korposh, I.Y. Tsoma, V.V. Yarosh, V.M. Rizak
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshina Str., 54

OBTAINING OF BACTERIORHODOPSIN FILMS IN ORGANIC AND INORGANIC MATRICES AT THE OPTICAL FIBER END

A method for obtaining bacteriorhodopsin films in the photographic gelatin matrix and in the insoluble matrix of the porous sol-gel glass based on tetraethylorthosilicate at 600 μm quartz optical fiber end was suggested. It is shown that in such matrices bacteriorhodopsin fully retains its characteristic optical properties and the obtained films show good optical quality.

Key words: bacteriorhodopsin, purple membrane, sensor, optical fiber, reflection coefficient.

И.И. Сакалош, И.И. Трикур, И.П. Шаркань, М.Ю. Сичка, О.И. Корпош, И.И. Цьома, В.В. Ярош, В.М. Ризак
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК БАКТЕРИОРОДОПСИНА В ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦАХ НА ТОРЦЕ ОПТИЧЕСКОГО ВОЛОКНА

Предложена методика получения пленок бактериородопсина в матрице фотографической желатины и в матрице водонерастворимого пористого золь-гельного стекла на основе тетраэтилортосиликата на торце 600-микронного кварцевого оптического волокна. Показано, что бактериородопсин в таких матрицах полностью сохраняет характерные оптические свойства, а полученные пленки демонстрируют хорошее оптическое качество.

Ключевые слова: бактериородопсин, пурпурные мембраны, сенсор, оптическое волокно, коэффициент отражения.