

Секция 6

«Вопросы фундаментальной, прикладной физики и физического образования»

Содержание

МЕТОДИКА ПОДГОТОВКИ КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ С ЗАДАННОЙ ПОРИСТОСТЬЮ Аджиева М.Д.	1318
ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОКОНТРОЛЛЕРОВ В СОСТАВЕ УСТАНОВОК ДЛЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ ПО ФИЗИКЕ Волков Е.В.	1322
ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК, ОКРАШЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИМИ КРАСИТЕЛЯМИ Гладышева Ю.А., Русинов А.П.	1326
ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ЧАСТИЦ И СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПРОЧНОСТЬ КРЕМНЕЗЕМИСТОЙ КЕРАМИКИ Давлетбаков Р.Р.	1331
ЭФФЕКТИВНОСТЬ РЕЗОНАНСНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕР - М@С82; С70; С60 Дергачев И.А., Алиджанов Э.К.	1336
КРАУДИОНЫ И ФОКУСОНЫ В ОЦК И ГЦК МЕТАЛЛАХ Захаров П.В., Старостенков М.Д., Медведев Н.Н., Ерёмин А.М.	1343
ВИРТУАЛЬНАЯ ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ ЛАБОРАТОРИЯ НА БАЗЕ МОБИЛЬНОГО ПК Зацепин А.А., Трубников Д.И.	1351
ДОНОР-АКЦЕПТОРНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В ВОДНЫХ ПУЛАХ ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛ С ИНКАПСУЛИРОВАННЫМИ СЕРЕБРЯНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ Измоденова С.В., Кислов Д.А., Кучеренко М.Г.	1355
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВЫХ СОСТАВОВ В КОМПОЗИТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТ СОДЕРЖАЩЕЙ ГЛИНЫ Каныгина О.Н., Анисина И.Н.	1364
РАДИАЦИОННЫЙ КИЛОВОЛЬТМЕТР ДЛЯ СИСТЕМЫ САМОТЕСТИРОВАНИЯ РЕНТГЕНОДИАГНОСТИЧЕСКИХ АППАРАТОВ Карягин М.А.	1372
ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ ГРЕТЦЕЛЯ Кислов Д.А., Пономаренко Д.В.	1377
СИСТЕМНО-ПРОЦЕССУАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ КРИТИЧЕСКОГО МЫШЛЕНИЯ СТУДЕНТА ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНЫХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ Климова Т.В.	1385
СТОЙКОСТЬ К ТЕРМИЧЕСКОМУ УДАРУ КЕРАМИКИ ИЗ МОНТМОРИЛЛОНИТ СОДЕРЖАЩЕЙ ГЛИНЫ Кожемякина О.А., Четверикова А.Г.	1391
ПРИЕМЫ ОРГАНИЗАЦИИ ДИАЛОГА С УЧЕБНЫМ ТЕКСТОМ ПО ФИЗИКЕ Кучеренко М.А.	1395

МАГНИТОПОЛЕВОЕ ИЗМЕНЕНИЕ СКОРОСТИ ТРИПЛЕТ-ТРИПЛЕТНОЙ АННИГИЛЯЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В НАНОСТРУКТУРАХ С БИСТАБИЛЬНЫМИ ПРОСТРАНСТВЕННЫМИ СОСТОЯНИЯМИ Кучеренко М.Г.	1403
ТЕНЗОРНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ ДВУХЧАСТИЧНОГО НАНОКЛАСТЕРА В ПРИБЛИЖЕНИИ ТОЧЕЧНЫХ ДИПОЛЕЙ Кучеренко М.Г.	1412
СПЕКТРЫ ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОКОМПОЗИТОВ С УЧЕТОМ ВЫРОЖДЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА МЕТАЛЛОВ КОРА И НАНООБОЛОЧКИ Кучеренко М.Г., Игнатова Ю.Ф.	1422
RYDMR СПЕКТРЫ КОГЕРЕНТНЫХ ПАР ТРИПЛЕТНЫХ МОЛЕКУЛ, УЧАСТВУЮЩИХ В АННИГИЛЯЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ Кучеренко М.Г., Налбандян В.М.	1431
СПЕКТР ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ ДВУХЧАСТИЧНОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НАНОКЛАСТЕРА ВО ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ Кучеренко М.Г., Налбандян В.М.	1439
БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРАХ С ПЛАЗМОННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ Кучеренко М.Г., Степанов В.Н., Кручинин Н.Ю.	1449
ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ЭКСИТОНОВ КВАНТОВОЙ НИТИ В ОРГАНИЧЕСКУЮ СРЕДУ Кучеренко М.Г., Строкова Ю.А.	1458
ВЕРОЯТНОСТНЫЙ ПОДХОД К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ СПЕКТРА ТОРМОЗНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ Лелюхин А.С., Муслимов Д.А., Аджиева М.Д., Назаров М.В.	1467
ОСОБЕННОСТИ НОРМИРОВАНИЯ ВЕЛИЧИНЫ ПЕРВОГО СЛОЯ ПОЛОВИННОГО ОСЛАБЛЕНИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ АППАРАТОВ Петрушанский М.Г.	1471
ПРОЯВЛЕНИЕ ГЕОМЕРИЧЕСКОЙ ФАЗЫ БЕРРИ В ДВУХСПИНОВЫХ СИСТЕМАХ Пичугина Е.С.	1476
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И БИОСОВМЕСТИМОСТЬ ИЗДЕЛИЙ ИЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ТИТАНА ДЛЯ ЧЕЛЮСТНО-ЛИЦЕВОЙ ХИРУРГИИ Рогова Т.Ф., Клевцова Н.А., Арсланова Г.С., Матчин А.А., Носов Е.В.	1481
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОРИСТОЙ МАТРИЦЫ АНОДИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ Русинов А.П., Мухин А.А.	1487
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВОДЫ Сычева Е.В., Манаков Н.А., Юрк А.Д.	1493
ОТРАЖАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ СНЕЖНОГО ПОКРОВА Трофимова Е.Б.	1498
ТУШЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ЛЮМИНОФОРА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ НАНОПРОВОЛОКОЙ Чмерева Т.М., Дмитриев А.Д.	1501

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕМАТИЧЕСКОГО КОЭФФИЦИЕНТА ВЯЗКОСТИ ВОДЫ ПРИ
НАЛИЧИИ ПРИМЕСЕЙ

Якупов Г. С. 1510

МЕТОДИКА ПОДГОТОВКИ КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ С ЗАДАННОЙ ПОРИСТОСТЬЮ

Аджиева М.Д.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Пористость керамических изделий во многом определяет их физико-технические свойства. Поровое пространство формируется при обжиге и, как правило, ожидаемая пористость зависит от режимов обжига и заранее неизвестна. Однако путем добавления в исходную смесь гранулированных материалов, выгорающих при высоких температурах, можно формировать керамические образцы с заданной макропористостью. Так, при испытаниях радиационного измерителя пористости авторами [1, 2] использовались керамические фантомы цилиндрической формы, макропоровое пространство в которых создавалось путем добавления в исходную смесь микрогранул из полиэтилена высокого давления марки 10803-020.

Была поставлена задача создания цилиндрических образцов высотой 4 см, диаметром 2 см с заданной пористостью 5%, 10% и 15%, обожженных при температурах 500, 700 и 900 °С.

В качестве сырья использовалась монтмориллонитовая глина Оренбургского месторождения (рисунок 1).



Рисунок 1 – Монтмориллонит содержащая глина

Исходный материал после дробления просеивался для получения фракции с размером частиц не более 1 мм, фракционный состав микрогранул составлял 0,2-0,4 мм (рисунок 2).



Рисунок 2 – Глиняный порошок и полиэтиленовые микрогранулы (не в масштабе)

Было сформировано восемь исходных составов (таблица 1).

Таблица 1

Смесь	Глина, г	Микрогранулы, г	Массовая доля микрогранул, %
1	300	0	0
2	300	0	0
3	300	15	5
4	300	15	5
5	300	30	10
6	300	30	10
7	300	45	15
8	300	45	15

В каждый состав добавлялось 300 мл дистиллированной воды для получения однородной по объему смеси. Далее смесь выдерживалась в течение 5 суток в помещении с постоянной влажностью. Из полученной смеси путем прессования формировались образцы цилиндрической формы одинакового размера. Сушка изделий производилась в сушильном шкафу при температуре 200 °С (рисунок 3). Затем они обжигались в муфельной печи при температурах 500, 700 и 900°С с выдержкой 120 мин при максимальной температуре. Опытным путем было установлено, что скорость нагрева в печи не должна превышать 2°С/мин. В противном случае активно выделяющиеся при выгорании микрогранул газы приводят к детонации образцов (рисунок 4).

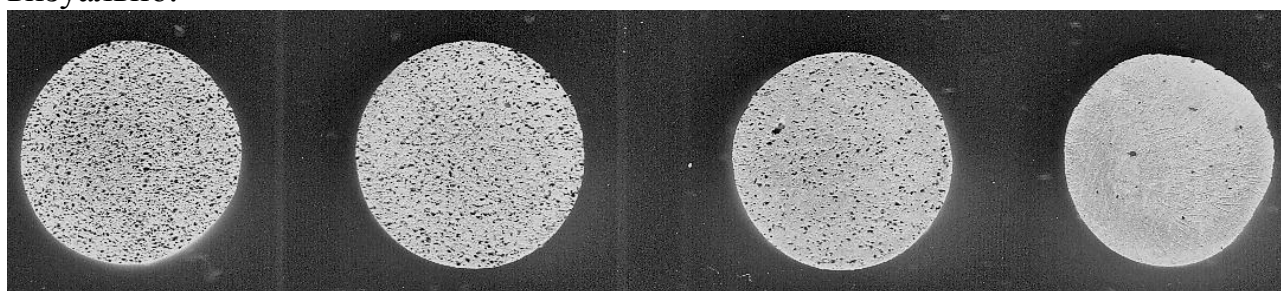


Рисунок 3 – Образцы в сушильном шкафу

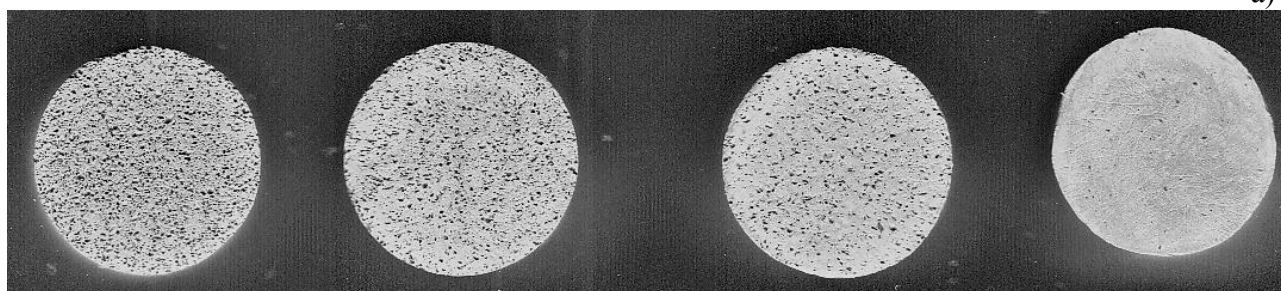


Рисунок 4 – Образцы после обжига

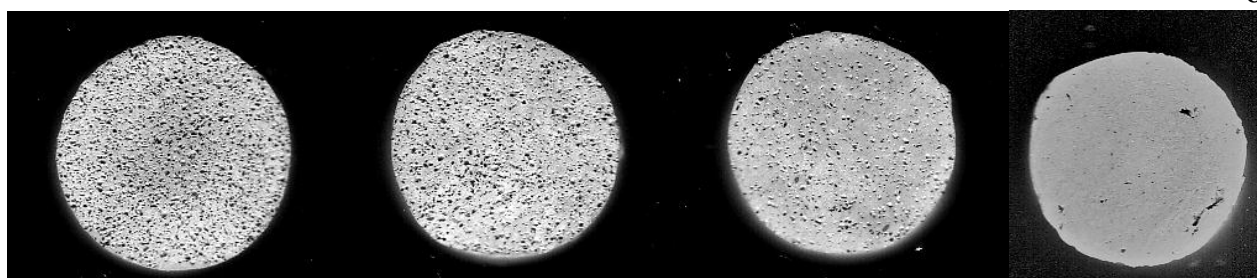
Макропоровое пространство изготовленных керамических образцов иллюстрируется рисунком 5. Различение макропористости можно наблюдать визуально.



а)



б)



в)

Рисунок 5 – Сканы шлифов образцов с макропористостью 15, 10, 5 % и без формирования макропорового пространства, обожженных при температурах: а) 500 °С; б) 700 °С; в) 900 °С

Описанная методика создания керамических образцов с заданным макропоровым пространством использовалась при изготовлении калибровочных фантомов для отработки метода коэффициентов приведенного рассеяния и испытаний макета радиационного измерителя пористости [2, 3].

Список литературы

1. **Аджиева М.Д., Кувишинов Н.А., Лелюхин А.С., Каныгина О.Н.** Оценка пористости материалов по величине коэффициента приведенного рассеяния // *Вестник ОГУ.* – 2012.- №9 (145). – С. 118-122.
2. **Аджиева М.Д., Шалагин Р.В., Лелюхин А.С., Каныгина О.Н.** Влияние условий генерации рентгеновского излучения при измерениях пористости керамических материалов радиационным методом // *Вестник ОГУ.* – 2013.- №9 (158). – С. 156-160.
3. **Аджиева М.Д., Лелюхин А.С., Каныгина О.Н.** Определение пористости керамических материалов методом коэффициентов приведенного рассеяния // «Фундаментальные и прикладные аспекты новых высокоэффективных материалов». Всероссийская научная Интернет-конференция с международным участием: материалы конф. (Казань, 29 октября 2013 г.) / Сервис виртуальных конференций *Рах Grid* ; сост. Синяев Д. Н. - Казань : ИП Синяев Д. Н. , 2013.- С. 16-20.- ISBN 978-5-906217-34-9.

ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОКОНТРОЛЛЕРОВ В СОСТАВЕ УСТАНОВОК ДЛЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ ПО ФИЗИКЕ

Волков Е.В.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

В современном мире электроника является одной из самых динамично развивающихся отраслей техники. Принцип действия подавляющего большинства устройств для обработки, хранения и передачи информации основан на использовании электрических и магнитных явлений. Работа с информацией в таких устройствах (называемых электронно-вычислительными машинами ЭВМ) может быть представлена в виде работы с электрическими сигналами как аналоговыми, так и цифровыми. Аналоговые ЭВМ могут применяться для очень ограниченного круга задач и в настоящее время, практически, вытеснены более универсальными цифровыми ЭВМ, для работы которых информация должна быть представлена в цифровом виде. В связи с этим, остаются актуальными задачи преобразования с требуемой точностью аналоговых физических величин в аналоговый электрический сигнал, а затем в цифровой электрический сигнал. Преобразования физических величин в аналоговые электрические сигналы осуществляются различного рода датчиками, а преобразование аналоговых электрических сигналов в цифровые происходит в аналого-цифровых преобразователях (АЦП). Проблематика применения ЭВМ в физических экспериментах, как правило, состоит в адекватном и корректном преобразовании имеющейся экспериментальной информации в цифровой формат. Другими словами, в сопряжении конкретного датчика с конкретной ЭВМ.

В данной работе рассматриваются некоторые вопросы применения ЭВМ в учебном физическом эксперименте. По сложившейся практике к измерительному оборудованию, входящему в состав учебных лабораторных установок предъявляются упрощенные требования: проверка такого оборудования, как правило, не производится; допускается применение самостоятельно изготовленных приборов. Лабораторное оборудование промышленного изготовления имеет завышенную стоимость из-за малого объема производства. В условиях ограниченного финансирования создание новых и модернизация имеющихся лабораторных установок производится силами кафедры. В этих условиях представляет интерес применение относительно дешевых микроконтроллерных (МК) устройств для сопряжения датчиков с ЭВМ и конструирования на их основе цифровых измерительных приборов пригодных для учебного эксперимента.

Из всего многообразия представленных на рынке микроконтроллеров и отладочных плат на их основе можно выделить простую для освоения платформу Arduino с открытым кодом и средой разработки с программным интерфейсом API. Данная платформа имеет так называемый «низкий порог вхождения» – усилия по первоначальному обучению программированию минимальны за счет определенным образом сконфигурированной среды

разработки основанной на модифицированной версии языка программирования Си, большого количества примеров и библиотек. Программирование микроконтроллера на платформе Arduino максимально упрощено. Для программирования и связи с компьютером используется широко распространенный порт USB, отдельного программатора не требуется.

Основой платформы Arduino являются 8-разрядные микроконтроллеры ATmega различных модификаций выпускаемые фирмой Atmel (рисунок 1). Плату Arduino можно рассматривать как устройство ввода/вывода. На плате имеются 14 цифровых входов, которые можно использовать и как выходы. Шесть входов оборудованы 10-разрядным АЦП и могут принимать аналоговые сигналы. Дополнительно предусмотрены интерфейсы SPI и I²S. Питание платы может осуществляться как через интерфейс USB, так и от отдельного источника [1, 2]. Выпускаются различные модификации плат, различающиеся типом используемого микроконтроллера ATmega, конструктивными размерами, числом доступных для использования входов/выходов, интерфейсом для связи с компьютером, напряжением питания 5 В или 3,3 В. Однако, несмотря на эти различия в аппаратной конфигурации программный код для различных модификаций плат остается одним и тем же. Необходимые изменения автоматически вносятся на этапе компиляции программы средой программирования. Наличие большого числа библиотек для работы с периферией позволяет значительно упростить процесс программирования. Различными фирмами выпускаются платы расширения (shields), позволяющие расширить сферу применения платформы. Например плата для подключения шаговых двигателей (motor shield), плата часов реального времени (time shield) и др.



Рисунок 1 – Модификация Arduino Uno (<http://www.arduino.cc>)

Важнейшей особенностью рассматриваемой платформы является схемотехническая и конструктивная простота, что позволяет при минимальных навыках и затратах самостоятельно изготавливать платы. Необходимая техническая документация, схемы и чертежи печатных плат содержатся на сайте проекта по адресу <http://www.arduino.cc>. Электронные компоненты для изготовления плат широко распространены. Затраты на

изготовление одной платы в зависимости от ее модификации можно оценить в пределах нескольких сотен рублей. Стоимость готовых плат колеблется в пределах 800 – 1500 руб.

В настоящее время автором проводятся работы по внедрению вышеописанной платформы в учебный процесс кафедры общей физики. В частности изготовлены в виде макетов цифровые секундомер, вольтметр и амперметр постоянного тока, термометры на базе термопары и платинового термосопротивления. Вывод информации возможен через интерфейс USB непосредственно в компьютер или на отдельный ЖК-индикатор. Различные вариации секундомеров и таймеров могут находить применение в лабораторных установках по механике, термометры – в установках по термодинамике и молекулярной физике, вольтметры и амперметры – в установках по электричеству и магнетизму.

Опробована возможность записи отсчетов измеряемой величины на цифровой носитель. Запись производится в текстовый файл в виде отсчетов измеряемой величины и времени на SD-карту при помощи платы расширения SD card shield (рисунок 2).

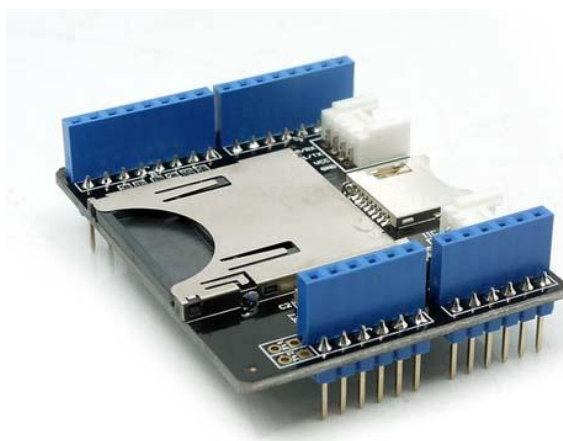


Рисунок 2 – SD card shield (<http://www.seeedstudio.com>)

Полученный файл может быть открыт в табличном процессоре Excel и накопленные данные использованы для построения графика временной зависимости. Таким образом, комбинацию плат Arduino и SD card shield можно рассматривать в качестве простого и недорогого цифрового самописца. Описанные примеры представляют собой малую часть возможного применения платформы в учебном процессе. Простота программирования и при необходимости изготовления плат позволяет привлекать студентов для написания программ и изготовления устройств для учебного процесса.

Список литературы

1. **Соммер, У.** Программирование микроконтроллерных плат *Arduino/Freeduino* / У. Соммер. – СПб.: БХВ-Петербург, – 2012. – 256 с. – ISBN 978-5-9775-0727-1.
2. **Margolis M.** *Arduino Cookbook* / M. Margolis. – O'Reilly Media, – 2011. ISBN 978-0-596-80247-9.

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК, ОКРАШЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Гладышева Ю.А., Русинов А.П.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Оптические характеристики металлических наночастиц, в частности, наночастиц серебра, определяются наличием плазмонных колебаний в частотном диапазоне, лежащем в видимой области спектра. Данные колебания индуцируют сильные локальные электромагнитные поля вблизи поверхности наночастицы, и тем самым значительным образом определяют кинетику молекулярных процессов в данной области.

В нашей работе мы рассмотрим безызлучательные процессы деактивации возбужденного состояния флуоресцирующей молекулы вблизи поверхности металла. К таким безызлучательным процессам относятся: а) безызлучательный перенос энергии на металл, б) межмолекулярное взаимодействие, модулированное металлом, приводящее к тушению свечения, в) перенос заряда. Как показано в [1] влияние поверхностного плазмонного резонанса (ППР) наноразмерных металлических наночастиц на флуорофоры проявляется в том, что интенсивность излучения последних может существенно изменяться вблизи поверхности металла.

В работе [2] также рассматриваются изменения в поглощении и флуоресценции ряда молекул, в том числе органических красителей, в ближнем поле плазмонных наночастиц. Усиление флуоресценции молекул органического красителя родамин 6G в присутствии наночастиц серебра в растворах и на островковых серебряных покрытиях рассмотрено в работе [3].

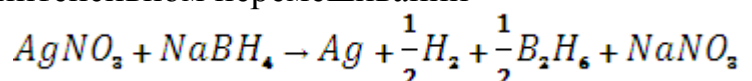
Несмотря на большое внимание различных научных групп к данной тематике, оптические свойства матриц, содержащих органические флуорофоры и металлические наночастицы исследованы не полностью.

Поэтому целью нашей работы является выявление закономерностей влияния наночастиц серебра на процессы оптического возбуждения-деактивации молекул органических красителей в матрице кислородонепроницаемого полимера (поливиниловый спирт (ПВС)). В нашей работе рассматривались два красителя ксантенового ряда: эритрозин и родамин 6G. Выбор этих красителей обусловлен тем, что их спектры поглощения и люминесценции лежат в видимой области спектра, и эти красители являются фактически антиподами в плане образования триплетных состояний.

Для получения наночастиц определенных размеров в научной практике применяются различные методы, например, обработка ультразвуком, облучение рентгеновским излучением, использование токов высокой частоты, использование полимерных систем, позволяющих управлять размерами нанокластеров, например обратных мицелл.

Наночастицы металлов также получают методами химического восстановления или синтеза. В частности наночастицы серебра в водных растворах получают путем восстановления ионов серебра с помощью аскорбиновой кислоты, боргидрида натрия, гидразина, глюкозы и других восстановителей [4].

В нашей работе применялся метод химического восстановления ионов серебра борогидридом натрия [5,6,7]. В этом случае, как показано в работе [7], синтезируются наночастицы серебра с достаточно узким распределением по линейным размерам, порядка 2 ± 2 нм [7]. Коллоидные растворы наночастиц серебра синтезировались методом химического восстановления ионов металла из соли нитрата серебра (AgNO_3) в водном растворе борогидрида натрия (NaBH_4) при интенсивном перемешивании



Методом полива на стеклянную подложку были приготовлены полимерные пленки ПВС с добавлением красителей эритрозина или родамина 6G и с добавлением наночастиц серебра в различных концентрациях. За базовый раствор полимера принимался раствор с концентрацией 5%, а красителя – 10^{-3} - 10^{-4} моль/литр. Данные растворы смешивались в известных пропорциях и, в часть из них, добавлялся раствор серебряных наночастиц, а в другие образцы добавлялся равный объем дистиллированной воды.

Нами были получены спектры поглощения тонких пленок, окрашенных эритрозином или родамином 6G с добавлением серебряных наночастиц. Данные спектры регистрировались с помощью спектрофотометра T70/T70+UV-VIS. Измерение спектров люминесценции осуществлялось на автоматизированной спектрофлуорометрической установке на базе монохроматора МДР 204 и ФЭУ-100. В качестве источника возбуждения использовался полупроводниковый лазер с длиной волны – 532 нм.

На рисунках 1,2 представлены спектры поглощения пленок ПВС окрашенных эритрозином и родамином 6G в том числе и при внесении в пленку наночастиц серебра.

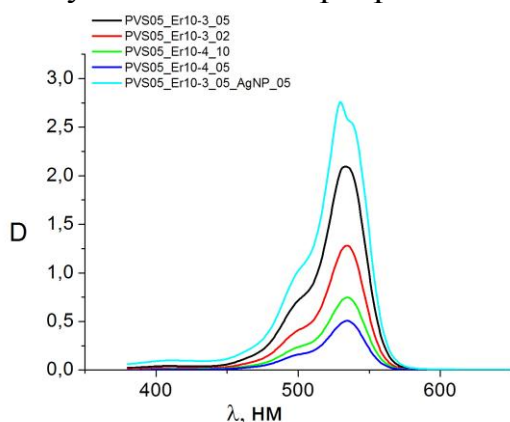


Рисунок 1 – Спектры поглощения пленки ПВС, окрашенной эритрозином с добавлением наночастиц серебра

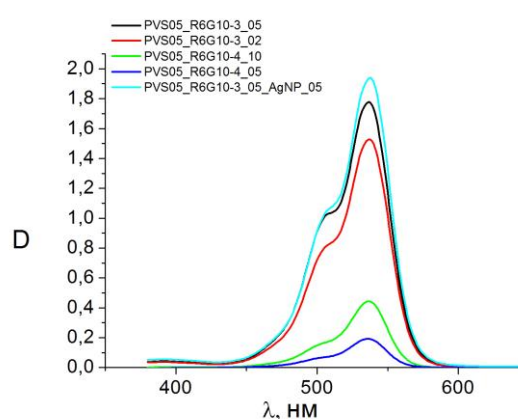


Рисунок 2 – Спектры поглощения пленки ПВС, окрашенной родамином 6G с добавлением наночастиц серебра

Так, из рисунков видна типичная концентрационная зависимость поглощения пленки от концентрации красителя – чем больше концентрация красителя, тем выше идет кривая спектра поглощения. Однако и в случае родамина 6G и для эритрозина следует, что добавление наночастиц серебра в пленку, при прочих равных условиях, заметно увеличивает коэффициент поглощения системы в целом.

Также в полимерных пленках, окрашенных красителем при добавлении металлических наночастиц наблюдалось усиление люминесценции. Так на рисунках 3 и 4 представлены спектры люминесценции эритрозина и родамина 6G в полимерных пленках ПВС+краситель+наночастицы серебра в зависимости от концентрации красителя и наличия металла. Из данных кривых хорошо видна концентрационная зависимость тушения люминесценции красителя в пленке, чем выше доля красителя с концентрацией 10^{-3} моль/л, тем меньше светимость образца. Также из графиков следует, что введение в полимерную матрицу ПВС с красителем наночастиц серебра интенсивность люминесценции увеличивается в 2 и более раз.

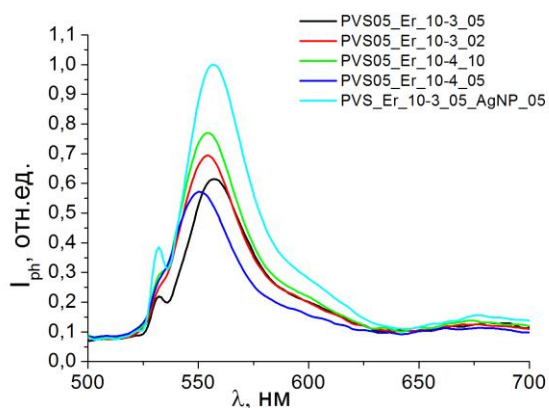


Рисунок 3 – Спектры люминесценции пленки ПВС, окрашенной эритрозинном с добавлением наночастиц серебра

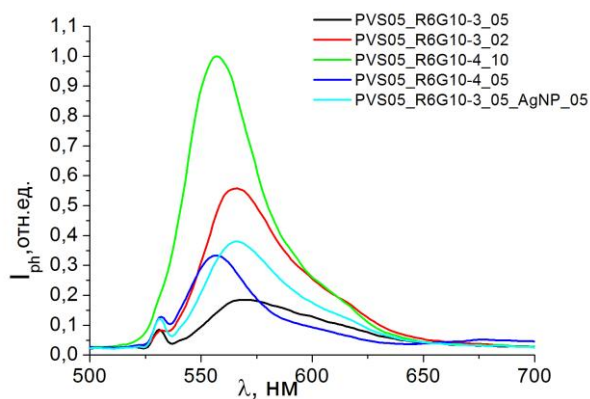


Рисунок 4 – Спектры люминесценции пленки ПВС, окрашенной родамином 6G с добавлением наночастиц серебра

Очевидно, что данный эффект связан с уменьшением эффективности безызлучательных процессов концентрационного тушения и увеличением квантового выхода люминесценции при введении в пленку металлических наночастиц. Можно предположить, что наличие плазмонных колебаний в полимерной матрице существенно уменьшает скорость безызлучательного переноса энергии приводящего к аннигиляции электронно-возбужденных состояний молекул красителя и приводит к увеличению квантового выхода люминесценции (см. рис. 3-4). С другой стороны присутствие наночастиц металла в полимерной пленке также приводит к увеличению поглощения пленки, что свидетельствует о появлении новых каналов релаксации энергии электронного возбуждения в системе, что мы и наблюдаем на рис. 1-2. Эффект влияния плазмонных колебаний на радиационные переходы в

молекулах органических красителей активно обсуждается в литературе [8, 9], и в нашей работе, в дальнейшем, также планируется дать теоретическое описание наблюдаемых эффектов.

Далее приведены спектральные характеристики поглощения (рисунок 5) и люминесценции (рисунок 6) родамина 6G в полимерной матрице при введении различных концентраций наночастиц серебра и красителя.

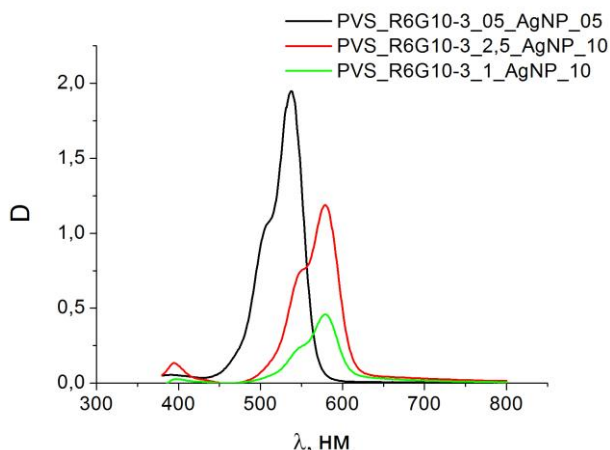


Рисунок 5 – Спектры поглощения пленки ПВС, окрашенной родамином 6G с добавлением наночастиц серебра

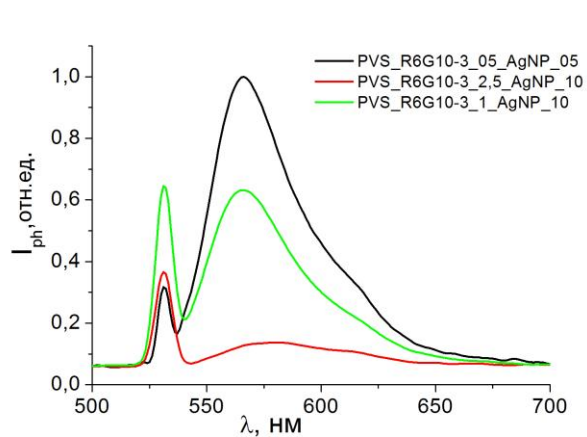


Рисунок 6 – Спектры люминесценции пленки ПВС, окрашенной родамином 6G с добавлением наночастиц серебра

Из графиков видно, что усиление интенсивности люминесценции красителя в полимерных матрицах при введении наночастиц серебра характеризуется определенным соотношением краситель/серебряные наночастицы. Изменение концентрации наночастиц как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения сопровождается усилением тушения люминесценции красителя.

В дальнейшем планируется выяснить влияние рассмотренных выше плазмонных эффектов на процессы записи элементарных голографических решеток различной природы на полимерных пленках ПВС с добавлением красителя и металлических наночастиц. В частности, анализ планируется проводить и по особенностям динамики дифракционной эффективности записанных рельефных и концентрационных структур.

Список литературы

1. **Hua X.M., Gersten J.I., Nitzan A.** Theory of energy transfer between molecules near solid state particles // *J. Chem Phys.* 1985. – V. 83, N 7. – P. 3650–3659.
2. **Craighead H.G., Glass A.M.** Optical absorption of small metal particles with absorbed dye coats // *Opt. Lett.* 1981. – V. 6(5). – P. 248–250.
3. **Брюханов В.В, Слежкин В.А., Тихомирова Н.С, Горлов Р.В.** Плазмонное усиление флуоресценции органолюминофоров в полимере и на поверхности кремнезема // *Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта.* 2012. – №4 – С. 54-59.
4. **Кузьмина Л.Н.** Получение наночастиц серебра методом химического восстановления // *Л.Н.Кузьмина, Н.С.Звиденцова, Л.В Колесников // Журнал*

- Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. 2007. –Т. XXX, – № 8. –С.7-12.*
5. **Solomon S.D. et al.** *Synthesis and Study of Silver Nanoparticles // Journal of Chemical Education. 2007. – Vol. 84. – № 2. – P. 322-324.*
 6. **Guzman M.G. et al.** *Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity // PWASET. 2008. – Vol. 33. – P. 367.*
 7. **Mozhgan Bahadory** *Synthesis of noble metal nanoparticles // dissertation for the degree of Doctor of Philosophy, Drexel University, Philadelphia. 2008. – P. 184*
 8. **Jian Zhang, Yi Fu, Lakowicz J.R.** *Enhanced Förster Resonance Energy Transfer (FRET) on Single Metal Particle // J. Phys. Chem. C. Nanomater. Interfaces. 2007. –Vol. 111. – № 1. – P. 50–56.*
 9. **Кислов Д.А., Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М.** *Ускоренный режим безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами вблизи проводящих тел // Вестник ОГУ. 2011. – Т. 123, -№ 4, - С. 128 – 135.*

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ЧАСТИЦ И СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПРОЧНОСТЬ КРЕМНЕЗЕМИСТОЙ КЕРАМИКИ

Давлетбаков Р.Р.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Классическая керамическая технология основана на использовании порошков в качестве исходного сырья. По своей природе порошки принадлежат к типу дисперсных гетерогенных систем. Понятие дисперсности простирается на широкую область размеров тел: от - больших, чем простые молекулы, до – видимых невооруженным глазом, т. е. от 10^{-7} до 10^{-2} см. Главная черта дисперсного состояния - ведущая роль поверхностных явлений: по мере роста дисперсности увеличивается удельная поверхность системы. С физико-химической точки зрения важнейшим следствием увеличения дисперсности является возрастание удельной реакционной способности твердых тел, активности.

Создание новой межфазной поверхности требует затраты работы по разрыву межатомных связей, значительная часть которой накапливается в виде избыточной потенциальной энергии здесь же на межфазной границе. Из этого следует, что молекулы в поверхностном слое должны обладать избыточной свободной энергией. Значительная доля свободной энергии дисперсной системы сосредоточена в межфазных поверхностных слоях. Избыток свободной энергии делает дисперсные системы термодинамически неустойчивыми. С классической физико-химической точки зрения спекание – это термически активируемый самопроизвольный или стимулируемый внешним воздействием переход системы контактирующих твердых частиц в термодинамически более устойчивое состояние [1].

При спекании глиняных изделий следует учитывать, что в формовке имеются большие перепады влагосодержания по объему. Керамический материал обладает упругими свойствами, поэтому в неоднородных полях температуры и влагосодержания в нем возникают механические напряжения, способные разрушить образец [2]. Использование СВЧ-излучения способствует равномерному прогреву образца, и удалению влаги, поскольку сушка начинается с центральной части. Это создает благоприятные температурные условия, совпадают по направлению градиенты температуры, концентрации и давления, что ускоряет выход паров воды.

Результаты последних исследований [3] показали, что использование СВЧ-излучения является перспективным методом обработки материалов, имеющим многочисленные приложения в различных областях техники. Потенциал высокотемпературной микроволновой обработки продемонстрирован в таких областях, как спекание и соединение керамических материалов, неорганический синтез, создание композиционных и функционально-градиентных материалов [4].

Большинство реализованных приложений микроволновой обработки материалов используют преобразование энергии микроволнового

электромагнитного поля в тепловую форму. Новая микроволновая технология может оказаться конкурентоспособной только тогда, когда позволит получить материал, существенно превосходящий по своим свойствам получаемый при помощи традиционной технологии. Важное преимущество микроволнового нагрева обусловлено объемным поглощением микроволновой энергии в большинстве неметаллических материалов, в том числе, в керамики [5], здесь нет необходимости в передаче тепла за счет теплопроводности как при нагреве лучевыми или конвективными потоками тепла в традиционных печах. Мощность микроволнового источника может практически полностью использоваться на нагрев изделия, что является одним из наиболее важных факторов во многих технологических процессах [6].

В связи с вышесказанным, особый интерес представляет поиск способов применения микроволнового излучения для термообработки кремнеземистой керамики. Основная цель данной работы – исследование влияния СВЧ-излучения на кинетику спекания, структуру и свойства образцов кремнеземистой керамики, отформованных из УД-порошков монтмориллонитовой глины, полученных методом отмучивания. Для достижения поставленной цели образцы обжигали при двух режимах 500°С-3ч. и 700°С-3ч. Скорость нагрева печи составляла 5 град/мин. Часть образцов подвергали обработке СВЧ-излучением при пяти режимах: 70Вт-5 мин., 100Вт-5 мин., 150Вт-5 мин., 350Вт-5 мин., 500Вт-5 мин., 750Вт-5 мин. Длина волны СВЧ-излучения составляла 12.25см.

В качестве сырья использовались монтмориллонит содержащая глина, химический состав которой приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав глины

Оксид	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Масс.%	55,90	9,51	0,86	18,63	0,72	2,05	1,90	3,24

Методом полусухого прессования формовали образцы в виде дисков диаметром 25 мм, высотой 10 мм при нагрузке 17,5 кН. Нагружали образцы с постоянной скоростью 0.273мм/с, фиксировали напряжение разрушение σ ; каждое значение получено по результатам испытаний 3 образцов.

Источником электромагнитных волн высокой частоты служит магнетрон, работающий на частоте 2450 Мгц, что соответствует длине волны 12,25см. Мощность СВЧ - излучения увеличивается до 750 Вт. Обжиг проводился с помощью резистивной печи типа СНОЛ. Изображения мезоструктуры образцов получены с помощью цифрового микроскопа Биомед ММР-1.

Основным недостатком используемой СВЧ - технологии является сложность измерения температуры образцов – для каждого измерения образец необходимо извлекать из печи. В связи с этим изменения массы и температуры

оценивали через некоторые промежутки времени, а не непрерывно. Потеря массы определена для образцов после простой сушки и с использованием СВЧ – излучения (таблица 2).

В ходе эксперимента были получены следующие результаты.

Таблица 2 – Потеря массы при сушке и обжиге.

Режим обжига	Dm/m,% (сушка)	Dm/m,% (обжиг)	Примечание
500°C 3ч.	5.3	7	-
500°C 3ч.	2.51	6.72	СВЧ
700°C 3ч.	5.15	8.35	-
700°C 3ч.	2.69	7.43	СВЧ

Сушили образцы сутки на воздухе при комнатной температуре, затем 3 часа при 160°C. При температуре 100–160°C происходит потеря физической или слабосвязанной воды. Сушка образцов происходит от края к центру, это является основным недостатком. Из-за плохой теплопроводности керамики внутренняя часть образца не получает достаточного количества энергии для испарения воды. Использование СВЧ – излучения способствует равномерному разогреву образца, что позволяет из внутренней части испарить воду. Потеря массы после СВЧ обработки незначительна в пределах погрешности, температура образцов изменялась от комнатной до 23°C до 115°C, с увеличением мощности до 750Вт.

В процессе обжига при 500°C фазовые превращения только начинаются развиваться, основную роль играют разложение и выделение органики, углерода, испарение воды. В интервале температур 500°C – 700°C полиморфные и фазовые превращения в силикатах, удаление кристаллизованной, сильно связанной воды.

Образцы обожженные при 500°C разрушались при минимальной нагрузке 4 МПа, среднее время разрушения 11 секунд. Это говорит о том что при этом режиме обжига в керамике не сформировался твердофазный каркас.

Таблица – 7 Значение прочности при сушке и обжиге.

Режим обжига	P(МПа)	t(с)	Примечание
500°C 3ч.	4	11	-
500°C 3ч.	4	11	СВЧ
700°C 3ч.	4.2	9	-
700°C 3ч.	10	6	СВЧ

Из таблицы видно, что прочность образцов, обожженных при 700°C с использованием СВЧ – излучения возросла 2.5 раза. СВЧ – излучение влияет

на кинетику спекания керамики, активирует процессы фазовых превращений в каркасе.

После обжига структуру образцов исследовали с помощью оптического микроскопа (рис.1).



Рис. 1. Изображение излома образца, обожженного при 500°C 3ч., а) – без использования СВЧ-излучения, б) – с использованием СВЧ-излучения.

Мезоструктура неоднородна по сечению образца. Внутри образцов наблюдаются темные полосы, это связано с тем, что поверхностный слой представляет собой плотную корку, которая препятствует выходу газов из пор. Можно заметить, что образец с использованием СВЧ-излучения имеет более плотную структуру, область темной зоны меньше. В образце без использования СВЧ заметны трещины. В общем, можно заключить, что на 500°C 3ч. СВЧ – обработка слабо влияет на результат спекание керамики.



Рис.2. Изображение излома образца, обожженного при 700°C 3ч., а) – без использования СВЧ-излучения, б) – с использованием СВЧ-излучения.

На фотографиях хорошо видна неоднородность структуры, это особенно сильно выражено в образцах без СВЧ обработки (рис.2а). Видны трещины, образование которых связано с плотным спеканием поверхностного слоя, не позволившем произвести процесс газовой выделению из внутренних областей. Образец с СВЧ обработкой имеет плотный поверхностный слой, и однородную структуру по сечению без трещин. В результате прочность на сжатие вырастает в 2.5 раза.

Выводы:

- 1) Керамика, обожженная при 500°C 3ч., имеет минимальную прочность 4МПа, СВЧ обработка слабо влияет на результат спекания керамики.
- 2) Прочность керамики обожженной при 700°C 3ч. обработанная СВЧ – излучением вырастает в 2.5 раза
- 3) Варьируя режим обжига и мощность СВЧ-излучения, можно повышать механическую прочность. Для получения полной картины роли СВЧ-излучения в технологии получения керамики, необходимы дальнейшие экспериментальные исследования.

Список литературы

1. **Шиманский А. Ф.** Курс лекций по Физической Химии композитов.
2. **Афанасьев, А.М.,** Исследование квазистационарных режимов при СВЧ-сушке / А.М. Афанасьев, Б.Н. Сиплиный // Известия вузов. Электромеханика, 2008. – №.3 – С.3-9
3. **Clark, D. E.** Microwave processing of materials / D. E. Clark, W. H. Sutton // Annual Review of Materials Science, 1996. – V. 26. – P. 299-331.
4. **Thostenson, E. T.** Microwave processing: fundamentals and applications / Thostenson E. T., Chou T.-W. // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1999. – V.30, №. 9. – P. 1055-1071.
- 5 **Clark, D. E.** Microwave Solutions for Ceramic Engineers / Edited by D. E. Clark, D. C.Folz, C. E. Folgar, M. M. Mahmoud // New York: Wiley, 2005. – 494 p.
6. **Параносенков, В.П.,** Микроволновое спекание керамики на основе нитрида кремния / В.П. Параносенков, Ю.В. Быков, В.В. Холопцев, А.А. Чикина, И.Л. Шкарупа, А.В. Меркулова // Огнеупоры и техническая керамика, 1997. – № 1 – С. 11-13.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ РЕЗОНАНСНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕР - $Y@C_{82}$; C_{70} ; C_{60}

Дергачев И.А., Алиджанов Э.К.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования

«Оренбургский Государственный Университет», г. Оренбург

Наиболее удачным решением в создании высокоэффективных солнечных элементов на основе органических донорно-акцепторных (ДА) композитов выступает концепция объемного гетероперехода [1]. В настоящее время ведется активный поиск и разработка новых материалов для органических гетеропереходов фотоэлементов, обеспечивающих повышение их КПД [2]. Повышение эффективности связано с повышением экстинкции материалов гетероперехода, увеличением напряжения и тока холостого хода фотоэлемента и понижением потерь при разделении и транспорте свободных носителей зарядов [3]. Таким образом, ключевую роль в работе органического солнечного элемента играют процессы генерации и диссоциации элементарных возбуждений в ДА системах с образованием свободных носителей зарядов. Об эффективности указанных процессов в ДА системах можно судить по интенсивности тушения фотолюминесценции (ФЛ) акцептора. При малых интенсивностях фотовозбуждения (~ 100 мВт/см²) тушение ФЛ в ДА композитах происходит в основном за счет резонансного переноса энергии (механизм Ферстера) и фотоиндуцированного переноса заряда с полимера на электронный акцептор. Последний тип переноса эффективно реализуется только на расстояниях в несколько ангстрем, в то время как резонансный перенос энергии имеет дальнедействующий характер и является доминирующим механизмом тушения [4].

Различные формы фуллеренов известны как высокоэффективные тушители электронно-возбужденных состояний в смесях с различными органическими соединениями, в частности с полимерами [5,6]. Для повышения коэффициента экстинкции и понижения сродства к электрону к фуллереновой сфере присоединяют металлокомплексы. При этом высшие фуллерены обладают большей величиной коэффициента молярной экстинкции. Особый практический интерес для использования в качестве акцепторной компоненты ДА системы представляют эндометаллофуллерены (ЭМФ), характеризующиеся нелинейными оптическими свойствами [7].

Представляется актуальным провести сравнительные исследования эффективности резонансного переноса энергии в модельных ДА системах, представляющих собой раствор смеси полупроводникового полимера *МЕН PPV* с эндометаллофуллеренами $Y@C_{82}$, и фуллеренами C_{70} , C_{60} , при возбуждении постоянным световым сигналом.

Объект исследования - растворы полупроводникового полимера поли(2-метокси-5-(2'-этил-гексилокси)-1,4-фениленвинилена) (*МЕН-PPV*) в толуоле, допированные эндодральными фуллеренами $Y@C_{82}$ и фуллеренами C_{60} , C_{70} .

Вначале готовились исходные растворы *МЕН-PPV* в толуоле с концентрацией $C=0.5 \cdot 10^{-4}$ М (в расчете на молярный вес звена мономера) и растворы фуллеренов с концентрацией $C=0.6 \cdot 10^{-4}$ М. Смеси исследуемых растворов формировались в отдельных стеклянных виалах таким образом, чтобы обеспечить в них постоянство концентрации *МЕН-PPV* ($C=0.375 \cdot 10^{-4}$), и вариацию концентрации фуллереновой компоненты от 0 до 10^{-5} М.

По указанной схеме, было подготовлено три группы по 14 образцов растворов с различной концентрацией фуллереновой компоненты (Таблица 1). Приготовленные растворы диспергировались в ультразвуковой ванне в течение 10 минут при температуре 50°C .

Таблица 1

№ образца	1	2	3	4	5	6	7
Концентрация $q \cdot 10^{-5} \text{M}$	0	0.05	0.1	0.2	0.25	0.35	0.4
№ образца	8	9	10	11	12	13	14
Концентрация $q \cdot 10^{-5} \text{M}$	0.43	0.48	0.50	0.53	0.58	0.75	0.8

*q - концентрации C_{60} , C_{70} , $Y@C_{82}$

Для полученных растворов, с помощью спектрофлуориметра «SOLAR SM2203», регистрировались спектры фотолюминесценции и электронного поглощения. Измерения проводили при спектральной ширине щели 5 нм и оптической толщине кюветного отделения 10 мм. Фотолюминесцентные измерения проводили при возбуждении на длине волны 440 нм.

Известно, что молекулы полимера в растворе формируют глобулярные

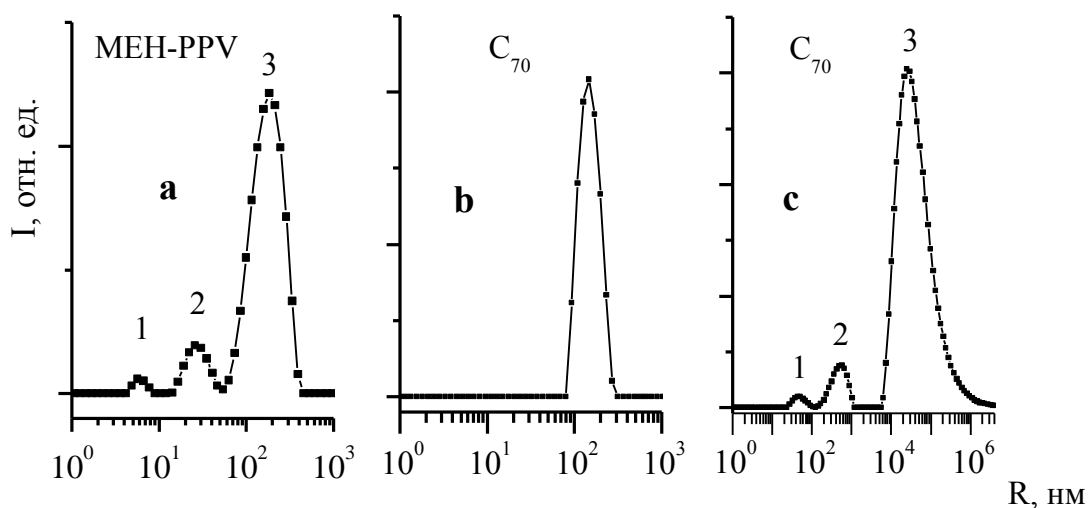


Рисунок 1. Распределение по гидродинамическим радиусам полимерных глобул (а) и фуллереновых кластеров (b-c) в толуольном растворе. (c)- исходный раствор, (b)- после обработки ультразвуком.

образования различных размеров, а фуллерены способны формировать нанокластеры. Поскольку указанные процессы существенно влияют на скорость протекания диффузионно-контролируемых реакций с переносом энергии и заряда, для полученных растворов проводился дополнительный

контроль распределения частиц компонентов ДА смесей по размерам. Для контроля процесса формирования глобул и кластеров использовался метод динамической лазерной корреляционной спектроскопии (ДЛС) [8]. Измерения распределения по гидродинамическим радиусам наночастиц в объеме растворителя проводили с помощью коррелятора Photocor Compact-Z.

Полученное характерное распределение по гидродинамическим радиусам полимерных глобул в слабоконцентрированном ($C=3 \cdot 10^{-5} M$) толуольном растворе *МЕН-PPV* приведено на рисунке 1а. Из данного распределения следует, что в полученном растворе полимер присутствует в виде глобул с размерами трех типов. Распределения по размерам кластеров C_{60} и C_{70} приведены на том же рисунке. Распределение 1с получено для исходного раствора фуллеренов. После обработки исходного раствора в ультразвуковой ванне характер распределения кластеров становится близким к монодисперсному (Рис.1b). Средние значения гидродинамических радиусов частиц R_i и их относительная доля в общем распределении приведены в таблице 2.

Таблица 2

Номер пика	Радиус полимерных глобул, R , нм	Доля частиц в распределении, %	Радиус фуллереновых кластеров, R , нм	Доля частиц в распределении после УЗ обработки, %
1	6.4	0.3	45	-
2	30.1	1.7	142	90%
3	199	98	500	-

На рисунке 2 приведены: нормированный спектр люминесценции раствора *МЕН-PPV*, измеренный в отсутствии тушителя; а также спектры молярной экстинкции чистых растворов $Y@C_{82}$, C_{60} и C_{70} . По полученным экспериментальным спектрам ФЛ донора и молярной экстинкции акцепторов проводилась численная оценка Ферстеровского радиуса и скорости резонансного переноса энергии.

Фёрстеровский резонансный перенос энергии основан на резонансном диполь-дипольном взаимодействии двух молекул, одна из которых (D) испускает виртуальный фотон, а другая (A) его поглощает. Скорость переноса энергии от D к A , находящихся на расстоянии r равна [9]:

$$v(r) = \frac{9000 \ln 10 \cdot k^2 Q_d}{128 \tau \pi^5 n^4 N r^6} \int_0^{\infty} f_s(\nu) \cdot \varepsilon_A(\nu) \cdot \frac{d\nu}{\nu^4} \quad (1)$$

где τ — время затухания люминесценции D (молекулы, сопряженного сегмента полимера), n — показатель преломления среды, N — число Авогадро, $\varepsilon_A(\nu)$ — молярная экстинкция акцептора энергии A , $f(\nu)$ — спектр люминесценции люминофора D , нормированный по площади на единицу в шкале волновых чисел, Q_d - квантовый выход люминесценции люминофора,

$\langle k^2 \rangle$ - усреднённый параметр ориентации дипольных моментов. Обычно вводят специальную переменную r_F – радиус Фёрстера, ограничивающий область тех расстояний, на которых резонансный перенос энергии более вероятен, чем люминесценция.

$$r_F^6 = \frac{9000 \ln 10 \cdot k^2 Q_d}{128 \pi^5 N} \int_0^\infty \frac{f_s(\nu) \cdot \varepsilon_A(\nu)}{n(\nu)^4} \cdot \frac{d\nu}{\nu^4}, \quad \nu(r) = \frac{l r_F^6}{\tau r^6} \quad (2)$$

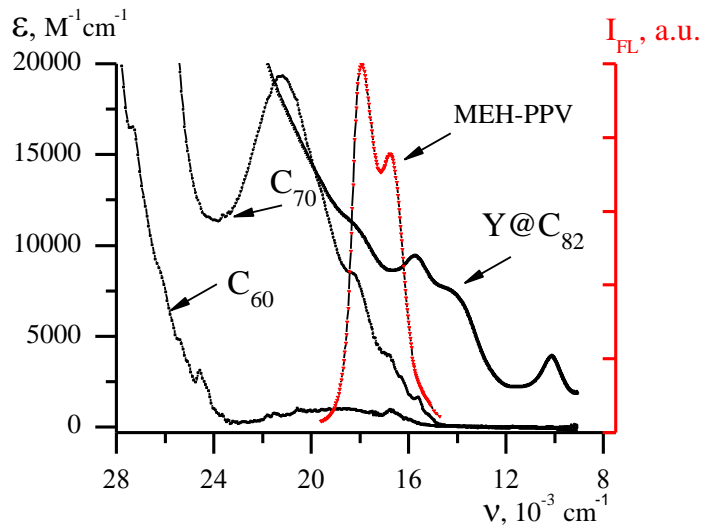


Рисунок 2. Спектр ФЛ раствора МЕН-РРV и спектры десятичной молярной экстинкции растворов Y@C₈₂, C₆₀, C₇₀.

Корректный учёт всех размерностей приводит к следующему выражению для радиуса Фёрстера [10]:

$$R_F^6 = 5.86 \cdot 10^{-25} \frac{q^0}{n^4} \int_{Over} \quad (3)$$

Из последнего выражения видно, что эффективность резонансного переноса энергии с энергетического донора (сопряженный полимер) на акцептор непосредственно зависит от степени перекрытия спектра ФЛ полимера и спектра поглощения тушителя. Соответствующие интегралы перекрытия

$$\int_{Over} = \frac{\int_0^\infty F_D(\nu) \varepsilon_A(\nu) \nu^{-4} d\nu}{\int_0^\infty F_D(\nu) d\nu} \quad (4)$$

рассчитались путем численного интегрирования с применением метода трапеций. Исходя из полученных значений интегралов перекрытия, были

рассчитаны характерные Ферстеровские радиусы резонансного переноса энергии для трех типов ДА смесей. При расчетах использовались следующие литературные данные: квантовый выход ФЛ донора в отсутствие тушителя $q^0=0.2$ [11]; индекс рефракции толуола $n=1.497$; время затухания люминесценции *МЕН-PPV* $\tau = 1$ нс [12]. Результаты расчетов сведены в таблицу 3.

Эффективность резонансного переноса энергии в ДА системе также может быть оценена по тушению ФЛ донора. Для толуольных растворов *МЕН-PPV*, допированных $Y@C_{82}$, и фуллеренами C_{70} , C_{60} , строились Штерн-Фольмеровские зависимости интенсивности тушения ФЛ от уровня допирования (Рис. 3.).

Таблица 3

Акцептор энергии	$\int_{Ov} * 10^{14},$ $M^{-1}cm^3$	$R_F,$ Å	$K_{S-F} * 10^{-5},$ M^{-1}	$k_{bim} * 10^{-14},$ $M^{-1} \cdot c^{-1}$	k_{bim}/\int_{Ov}
$Y@C_{82}$	10.996	37.0	1.045	1.045	0.09
C_{60}	0.842	24.1	0.0897	0.0897	0.10
C_{70}	5.593	33.1	0.4589	0.4589	0.08

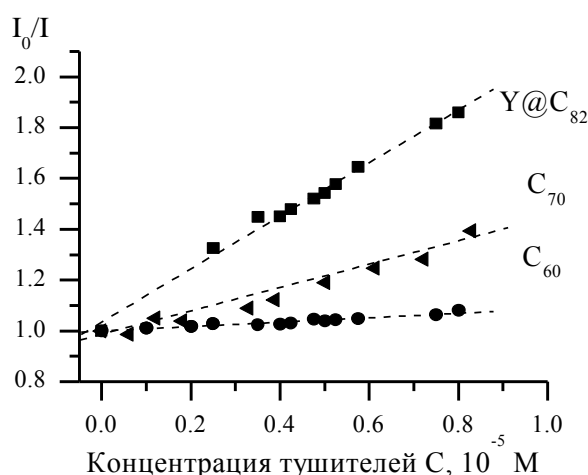


Рисунок 3. Штерн-Фольмеровские зависимости интенсивности тушения люминесценции растворов *МЕН-PPV* тушителями - $Y@C_{82}$, C_{70} , C_{60} .

В последнем столбце таблицы 3 приведены отношения экспериментальных значений k_{bim} , отнесенных к соответствующим расчетным значениям интегралов перекрытия для трех типов ДА смесей. Все три отношения совпадают между собой. Это свидетельствует о том, что эффективность тушения ДА смесей коррелирует с соответствующими интегралами перекрытия и в основном определяется процессами резонансного переноса энергии.

Константу скорости диффузионно-контролируемой реакции, в которой лимитирующим фактором является частота столкновения реагентов можно получить из уравнения Смолуховского [9]:

$$k_0 = \frac{4\pi N}{1000}(D_1 + D_2) \cdot (R_1 + R_2)$$

(5)

где D_i и R_i - коэффициент диффузии и молекулярный радиус реагентов соответственно. Если взять среднее значение полимерных глобул $R_i=30$ нм из результатов ДЛС измерений, а коэффициент диффузии фуллереновых структур $D_i=3.1 \cdot 10^{-6}$ см² с⁻¹ из работы [13], то можно получить верхнюю оценку возможного значения $k_0=2 \cdot 10^{10}$ М⁻¹с⁻¹, что на несколько порядков ниже экспериментально полученных значений k_{bim} .

Выполненные в работе численные расчеты интегралов перекрытия показали, что наибольшим радиусом Фёрстера ($R_F=3.7$ нм) характеризуется ДА система с эндоэдральной фуллереновой компонентой. ДА системы с акцепторами C_{70} и C_{60} характеризуются меньшими значениями R_F 3.3 и 2.4 нм соответственно. Для смеси **МЕН-PPV - Y@C₈₂** была получена наибольшая константа скорости бимолекулярного тушения, которая на несколько порядков превосходит константу скорости диффузионно-контролируемой бимолекулярной реакции. Совокупность полученных результатов указывает на перспективность использования эндоэдральных фуллеренов в качестве акцепторной компоненты органического гетероперехода в элементах фотовольтаики.

Список литературы

1. **Yu, G., Pakbaz, K., Heeger, A.J.** *Semiconducting polymer diodes: Large size, low cost photodetectors with excellent visible ultraviolet sensitivity* // *Appl. Phys. Lett.* -1994. - Vol. 64. - № 25. - P. 3422—3424.
2. **Паращук, Д. Ю., Кокорин, А. И.** *Современные фотоэлектрические и фотохимические методы преобразования солнечной энергии* // *Рос. Хим. Журнал.* -2008. - Т. LII. - № 6. - С. 107-117.
3. **Bundgaard, E., Krebs, F.C.** *Low band gap polymer materials for organic solar cells* // *Sol. Energy Mater. & Sol. Cells.* - 2007. - Vol. 91. - № 11. - P. 954—985.
4. **Запуниди С.А.** *Спектроскопия фотоиндуцированного поглощения и фотолюминесценции донорно-акцепторных композиций на основе полупроводникового полимера: дис. на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / С.А. Запуниди. – М., 2009. – 150 с.*
5. **Yoshino, K., Tada K., Yoshimoto, K., Yoshida, M., Kawai, T., Araki, H., Hamaguchi, M., Zakhidov, A.** *Electrical and optical properties of molecularly doped conducting polymers* // *Synth. Met.* -1996. -Vol. 78. - P. 301-312.
6. **Ltaief, A., Bouazizi, A., Davenas, J., Ben Cha'abane, R., Ben Ouada, H.** *Electrical and optical properties of thin films based on МЕН-PPV/fullerene blends* // *Synth. Met.* -2004. -Vol. 147. - P. 261-266.

7. **Алиджанов, Э. К., Лантух, Ю. Д., Летута, С. Н., Пашкевич, С. Н., Кареев, И. Е., Бубнов, В. П., Ягубский, Е. Б.** Оптические свойства наноплазмонных возбуждений в кластерах эндометаллофуллеренов // *Оптика и спектроскопия*.-2010.-т. 109-№ 4.-С. 630-636.
8. **Камминс, Г., Пайк, Э.** Спектроскопия оптического смещения и корреляции фотонов. – М. : Мир, 1978. – 584 с.
9. **Lakowicz, J. R.** *Principles of fluorescence spectroscopy*. - New York, 1999.-P. 362.
10. **Агранович, В. М., Галанин, М. Д.** Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. - М. : Наука, 1978. - 383 с.
11. **Arnautov, S.A., Nechvolodova, E.M., Bakulin, A.A., Elizarov, S.G., Khodarev, A.N., Martyanov, D.S., Paraschuk, D.Y.** Properties of MEH-PPV films prepared by slow solvent evaporation // *Synth. Met.*-2004.-Vol. 147.-№. 1-3.-P. 287-291.
12. **Kanemoto, K., Imanaka, Y., Akai, I., Sugisaki, M., Hashimoto, H., Karasawa, T.** Intrachain Photoluminescence Dynamics of MEH-PPV in the Solid State // *J. Phys. Chem. B*. -2007.-Vol. 111,-№43 – P. 12389-12394.
13. **Безмельницын, В.Н., Елецкий, А.В., Окунь, М.В.** Фуллерены в растворах // *УФН*. –1998. –Т.168, Вып. 11.- С. 1195-1220.

КРАУДИОНЫ И ФОКУСОНЫ В ОЦК И ГЦК МЕТАЛЛАХ

Захаров П.В., Старостенков М.Д., Медведев Н.Н., Ерёмин А.М.
ФГБОУ ВПО «Алтайская государственная академия образования,
им. В.М. Шукшина», г. Бийск,
ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет,
им. И.И. Ползунова», г. Барнаул

Межузельные атомы в ОЦК и ГЦК металлах могут создавать особую конфигурацию, называемые краудионом. Краудион – это одномерное сгущение в расположении атомов или ионов в кристалле, образуемое межузельным атомом, когда в направлении вдоль плотной упаковки на дистанции в несколько межатомных расстояний располагается один лишний собственный атом или ион [1].

Статические и динамические свойства краудионов существенно отличаются от свойств локализованных межузельных атомов и вакансий, поэтому они рассматриваются в физике кристаллов как самостоятельный вид собственных дефектов кристаллической решетки [1, 5]. Например, динамика краудиона отличается от характерной для точечных дефектов: его подвижность очень велика вдоль направления плотной упаковки (даже при низких температурах, когда проявляются квантовые эффекты [2]) и равна нулю для всех остальных направлений [1]. Пример краудиона приведен на рис. 1.

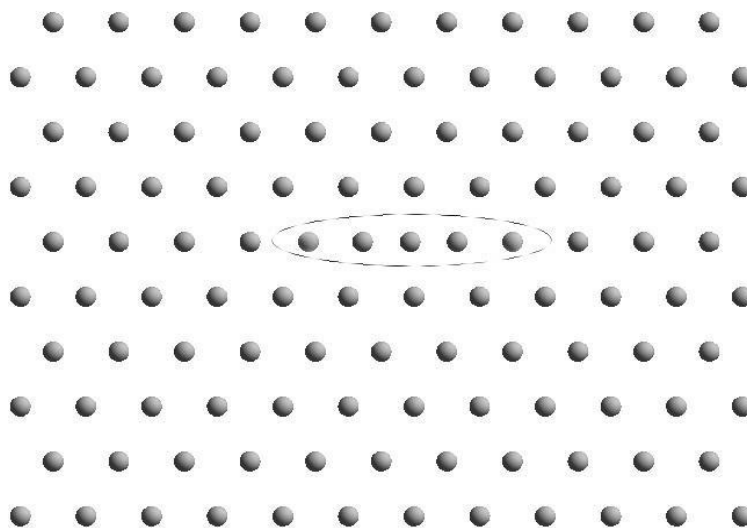


Рис. 1. Схема краудионной конфигурации по направлению $\langle 112 \rangle$ ГЦК кристалла в плоскости (111).

Изучение краудионов, как и других дефектов в кристаллах, посредством модельных экспериментов активно началось с появлением первых ЭВМ [3,4]. Так проблема взаимодействия атомов твердых тел, энергии которых, например, благодаря радиационному воздействию, существенно превосходят характерные энергии при температуре плавления, интенсивно изучалась в

середине прошлого века [6, 7]. В 1957 году в [6] было показано, что при определенных условиях в плотноупакованной цепочке равноотстоящих атомов возможна фокусировка удара. Сущность этого явления заключается в том, что движущаяся частица, таким образом передает свой импульс неподвижным атомам плотноупакованной цепочки, что он распространяется вдоль цепочки под углом к оси цепочки, причем этот угол уменьшается при каждом столкновении. Фокусирующиеся и краудионные столкновения тесно связаны друг с другом. Отличие заключается в том, что при фокусирующихся столкновениях передается только импульс, а при краудионных столкновениях передается и вещество, межузельный атом, с возникновением вакансии и краудиона [7].

Свойства краудионов рассматриваются в большом количестве работ. Для качественного описания основных свойств краудионов в физике кристаллов широко используется модель одномерного кристалла Френкеля-Конторовой – цепочка сильно взаимодействующих между собой атомов, совершающих одномерное движение на неподвижной периодической подложке, которая создает относительно слабое потенциальное поле [8, 9-13]. При сопоставлении этой модели с реальным кристаллом предполагается, что подвижная цепочка атомов соответствует выделенному атомному ряду, а периодический потенциал подложки моделирует взаимодействие этого ряда с кристаллической матрицей [5]. В этом направлении краудион может быть классифицирован, как петля решетки, статическими и динамическими свойствами, которой управляет так называемый потенциальный рельеф Пайерлса-Набарро, вызванный дискретностью кристаллической решетки [22].

В работах [14, 15] было продемонстрировано, что краудионы играют очень важную роль в термически пусковом перемещении межузельных атомов; они содействуют массопереносу при пластической деформации [16-18]; группы краудионов являются основой для пустот, модели расширения предложенной в [19], которая была весьма успешна в описании многих аспектов развития микроструктуры под каскадом излучения. Было показано, что диффузия на некоторых напряженных поверхностях может быть промежуточным механизмом массопереноса посредством формирования и движения поверхностного краудиона [20].

В недавнем прошлом кооперативные атомные движения привлекли большое внимание исследователей, и роль краудионов в таких движениях была показана в [21]. Например, краудионы могут помочь в термо активизированном формировании пары Френкеля (вакансия и межузельный атом) [21]. Проблема здесь состоит в том, что у недавно рожденной пары Френкеля есть очень высокая вероятность исчезнуть в процессе рекомбинации, если промежуточный атом не перемещается далеко от вакансии в течение малого времени. Краудион, как подобный солитону объект, делает такое быстрое перемещение возможным, потому что одна из главных особенностей солитонов – их надежность относительно волнений и даже относительно столкновений друг с другом.

Также свойства краудионов в трехмерных кристаллических структурах рассматривались в [23–29]. Компьютерные расчеты энергий краудионных конфигураций для нескольких кристаллов с ГЦК и ОЦК решеткой, выполненные методами молекулярной динамики в работах [30–32].

Кроме того, методом молекулярной динамики в работе [33] исследуется движение объемных и плоских краудионных комплексов в ГЦК кристаллах. Показано, что при различных скоростях движения имеют место разные динамические эффекты, связанные с взаимодействием краудиона и фононной подсистемы кристалла.

Метод молекулярной динамики успешно применяется при исследовании краудионных и фокусирующих столкновений в трехмерной модельной кристаллической решетке упорядоченного сплава CuAu со сверхструктурой $L1_1$ [34]. До этого свойства атомных столкновений изучались главным образом в моноатомных кристаллах. Однако появившиеся относительно недавно упорядоченные сплавы со сверхструктурами, в которых легкие атомы в плотноупакованных рядах окружены более массивными соседями имеют особенности при краудионных и фокусирующихся столкновениях атомов.

В работе [34] установлено, что общность поведения атомных столкновений в кристаллических решетках моноатомного Cu и упорядоченного сплава CuAu заканчивается при достижении значений энергии начального атома величины, равной приблизительно 350 эВ.

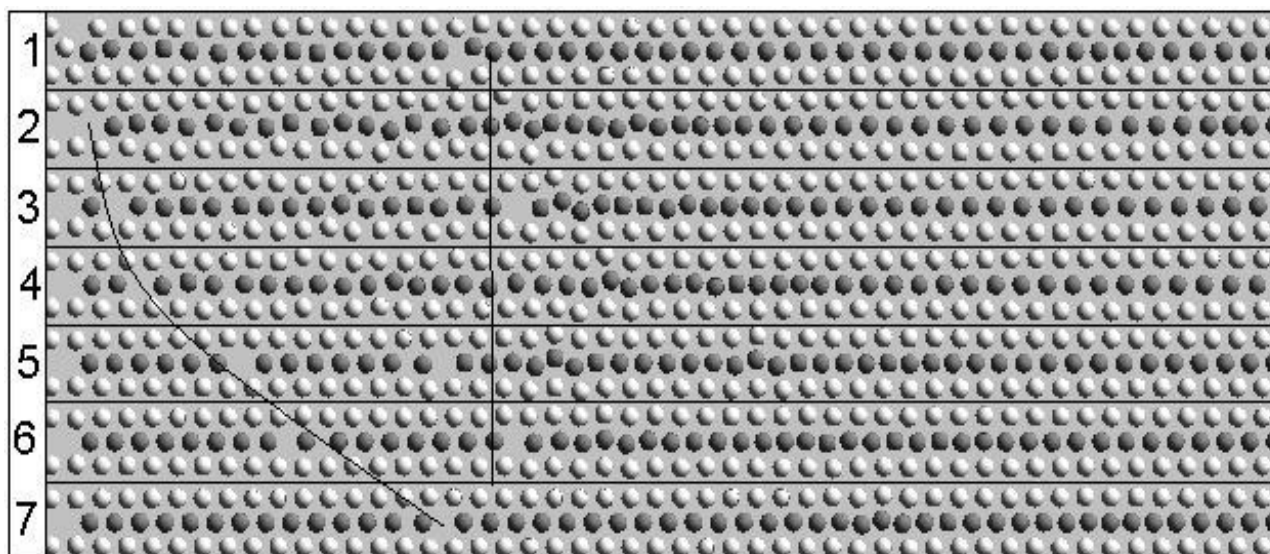


Рис. 2. Сечения плоскостью (111) трехмерной ячейки, моделирующей кристалл упорядоченного сплава CuAu со сверхструктурой $L1_1$. Конфигурация рожденных вакансий в зависимости от величины угла θ_0 , во всех случаях $E_0 = 400$. 1 - $\theta_0 \approx 0,11$ рад; 2 - $\theta_0 \approx 0,09$ рад. 3 - $\theta_0 \approx 0,04$ рад. 4 - $\theta_0 \approx 0,02$ рад. 5 - $\theta_0 \approx 0,009$ рад. 6 - $\theta_0 \approx 0,006$ рад. 7 - $\theta_0 \approx 0,003$ рад [34].

В диапазоне энергий от 350 до 400 эВ в биатомном упорядоченном сплаве CuAu наблюдались эффекты, не свойственные кристаллу моноатомного Cu. При значении угла между начальным вектором скорости и

направлением движения θ_0 порядка 0,044-0,05 радиан на месте первого атома и следующего за ним соседа рождалась пара вакансий, соответственно, в плотноупакованном ряду появлялись два краудиона (см. рис. 2, ряд 2). В то же время в моноатомном кристалле Си могло появиться не более одной вакансии (краудиона). Заметим, что при большем значении θ_0 образование вакансий не наблюдается, см. рис. 2 (ряд 1). С уменьшением угла θ_0 вакансии разъединялись и удалялись друг от друга на некоторое расстояние, которое увеличивалось по мере уменьшения угла θ_0 , при этом существовала довольно высокая вероятность возникновения третьей вакансии (и третьего краудиона). Обращает на себя внимание постоянство расстояния между первой и третьей вакансиями см. рис. 2 (ряды 3-7). В работе [34] также предлагается модификация потенциала Морзе для более корректного описания высокоэнергетических столкновений.

Вопрос устойчивости краудиона в ячейке Ni рассмотрен в [35]. Показано, что существует диапазон скоростей краудиона, в котором он одновременно удовлетворяет условию устойчивости (1), предложенному в [6], а также способен преодолеть барьер Пайерлса-Набарро.

$$\frac{S}{2d} < 1, \quad (1)$$

где S – расстояние между двумя соседними сферами в недеформированной цепи и d – диаметр сферы. В [6] рассматривается краудион, распространяющийся в цепи твердых сфер.

При этом теоретические оценки посредством (1) и экспериментальные данные, полученные с помощью трехмерной компьютерной модели на основе метода вложенного атома, достаточно хорошо согласуются между собой (рис. 3).

На рис. 3 не закрашенными кружками представлено безразмерное значение $\frac{S}{2d}$. Оказалось, что критерий (1) выполнен для скоростей краудиона менее 22 км/с, а при скоростях менее 18 км/с краудион не способен преодолеть барьер Пайерлса-Набарро. Эта простая оценка отличается от численных результатов в пределах 8% [35]. Отметим, что k , правая ордината на рис. 3 – некоторая константа, которую можно определить через угол между начальным вектором скорости и плотно упакованным направлением $\theta(t) \sim \exp(kt)$, для $k < 0$ движение краудиона самофокусирующее, в противном случае движение краудиона не стабильно [35].

В работе [36] изучается прохождение краудиона границы биметаллического соединения Ni-Al. Установлено, что в исследуемой модели столкновение краудиона и дислокации несоответствия приводит к диссипативному движению последней и порождению продольной волны, способной вызывать направленные смещения вакансий.

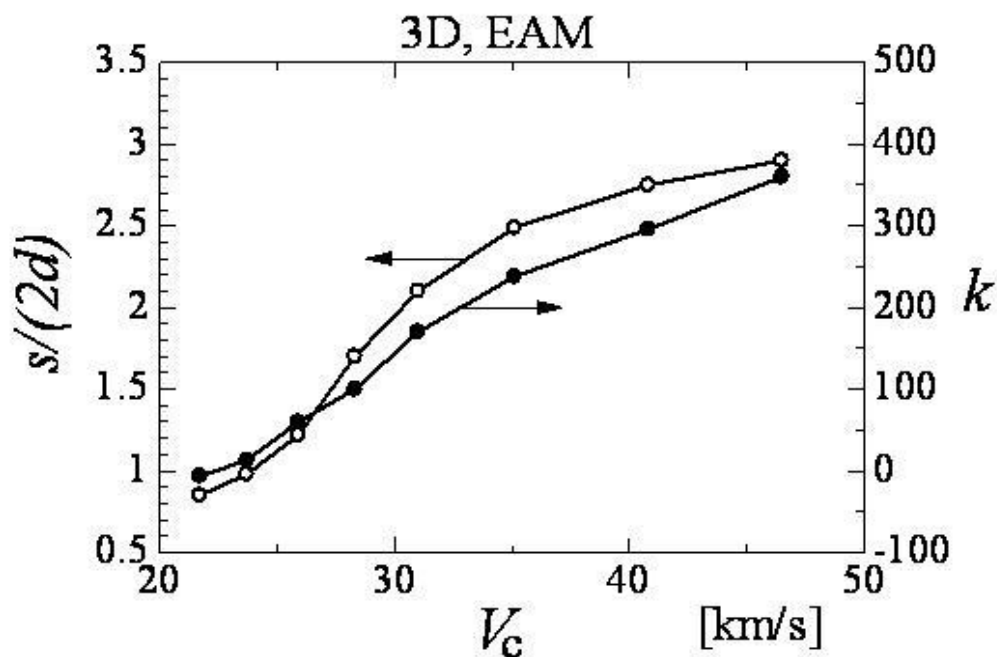


Рис. 3. Левая ордината: $\frac{s}{2d}$ как функция скорости краудиона V_c . Правая ордината: k как функция скорости краудиона V_c . Результаты для трехмерного никеля [35].

В приближении линейной теории упругости краудионы превращаются в специфические сингулярные источники упругих деформаций и напряжений. При этом возникает задача физически корректного и непротиворечивого сопоставления геометрических и силовых параметров таких сингулярностей с параметрами решеточных краудионов. Один из возможных вариантов решения этой задачи предложен в [5]: в рамках линейной эластостатики построена модель точечного дефекта, которая сопоставляется краудиону, и выведены уравнения, позволяющие получить континуальное описание упругих деформаций кристалла на макроскопических расстояниях от центра краудиона. Использован принятый для описания дислокаций в теории упругости подход, в котором дефект определяется путем сопоставления ему тензора пластической дисторсии. Для адекватного определения пластической дисторсии, соответствующей краудиону, как точечному источнику поля упругих деформаций в сплошной среде, его модель строится в два этапа. Сначала задается геометрический аналог краудиона макроскопических размеров в сплошной среде, учитывающий его специфические кристаллогеометрические свойства, как дефекта кристаллической решетки; роль такого аналога играет плоская дислокационная петля с вектором Бюргера, перпендикулярным ее плоскости. Затем путем предельного перехода при стремлении радиуса петли к нулю получается модель точечного дефекта. Показано, что описание упругого поля, порождаемого краудионом в анизотропной среде, сводится к стандартным задачам линейной теории упругости. Решение такой задачи в явном виде получено на примере бесконечной изотропной упругой среды [5].

Достаточно активно обсуждается роль краудионов в массопереносе при микро- и наноиндентировании [37-39]. В работе [39] количественно оценена роль различных микромеханизмов пластической деформации в процессе образования отпечатка при динамическом микроиндентировании. Также показано, что даже в мягких кристаллах доля точечных дефектов в формировании числа микротвердости всегда очень существенна, а при переходе к жестким материалам и малым продолжительностям контакта формирование отпечатка может быть вообще целиком обусловлено недислокационной пластичностью.

Масса работ, посвященных изучению краудионных и фокусирующих столкновений, свидетельствует о важной роли данных явлений, как с теоретической точки зрения, так и практического применения.

Список литературы

1. *Физическое материаловедение: учебник для вузов / под общей ред. Б.А. Калина. – М.: МИФИ, 2007. – ISBN 978-5-7262-0821-3.*
2. *Pushkarov, D.I. Quantum theory crowdions at low temperatures / D.I. Pushkarov // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 1973. - № 64. - p. 634.*
3. *Tewordt, L / L. Tewordt // Phys. Rev. - № 109. - 1958. - p 61.*
4. *Bennemann, K.H. / K.H. Bennemann // Phys. Rev. - № 124. - 1961. - p. 669.*
5. *Нацук, В.Д. Краудионы в теории упругости / В.Д. Нацук, С.Н. Смирнов // Кристаллография. - 2009. - Т. 54. - №6. - С. 1034–1042.*
6. *Silsbee, R.H. Focusing in Collision Problems in Solids / R.H. Silsbee // J. of Applied Physics. - 1957. - V. 28. - p. 1246-1250.*
7. *Гарбер, Р.И. Фокусировка атомных столкновений в кристаллах / Р.И. Гарбер, А.И., Федоренко // УФН. - 1964. - Т. 83. - Вып. 3. - С. 385-432.*
8. *Косевич, А.М. Физическая механика реальных кристаллов / А.М. Косевич. - Киев: Наук. Думка. - 1981. - 328 с.*
9. *Инденбом, В.Л. / В.Л. Инденбом // Кристаллография. - 1958. - Т. 3. - Вып. 2. - С. 197.*
10. *Kratochvil, J. / J Kratochvil, V.L. Indenbom // Czech. J. Phys. B. - 1963. - V. 13. - p. 814.*
11. *Косевич, А.М. Теория кристаллической решетки / А.М. Косевич. - Харьков: Выща шк. - 1988. - 304 с.*
12. *Френкель, Я.И. Введение в теорию металлов / Я.И. Френкель. - Л.: Наука. - 1972. - 424 с.*
13. *Braun, O.M. / O.M. Braun, Yu.S. Kivshar // Phys. Rep. - 1998. - V. 306. - p. 2.*
14. *March, N.H. / N.H. March, D.I. Pushkarov, J. Phys // Chem. Solids. - 57. - 1996. - p. 139.*
15. *Derlet, P.M. / P.M. Derlet, D. Nguyen-Manh, S.L. Dudarev // Phys. Rev. B - 76. - 2007. - p. 107.*
16. *Saralidze, Z. K. / Z.K. Saralidze, M.V. Galustashvili, D.G. Driaev // Phys. Solid State. - 48. - 2006. - p. 1298.*

17. **Golovin, Yu.I.** / Yu.I. Golovin, A.I. Tyurin // *Phys. Solid State.* - 42. - 2000. - p. 1865.
18. **Golovin, Yu.I.** / Yu.I. Golovin // *Phys. Solid State.* - 50. - 2008. - p. 2205.
19. **Golubov, S.I.** / S.I. Golubov, B.N. Singh, H. Trinkaus // *Nucl. Mater.* - 276. - 2000. - p. 78.
20. **Xiao, W** / W Xiao, P.A. Greaney, D.C. Chrzan // *Phys. Rev. Lett.* - 90. - 2003. - p. 102.
21. **Poletaev, G.M.** / G.M. Poletaev, M.D. Starostenkov // *Phys. Solid State.* - 51. - 2009. - p. 686.
22. **Braun, O.M.** *The Frenkel-Kontorova Model: Concepts, Methods, and Applications* / O.M. Braun, Y.S. Kivshar // Springer. Berlin. - 2004.
23. **Косевич, А.М.** *Динамика дислокаций* / А.М. Косевич, А.С. Ковалев. - Киев: Наук. Думка. - 1975. - 275 с.
24. **Kovalev, A.S.** / A.S. Kovalev, A.D. Kondratyuk, A.M. Kosevich, A.I. Landau // *Phys. Rev. B.* - 1993. - V. 48. - p. 4122
25. **Kovalev, A.S.** / A.S. Kovalev, A.D. Kondratyuk, A.M. Kosevich, A.I. Landau // *Phys. Status Solidi. B.* - 1993. - V. 117. - p. 177.
26. **Landau, A.I.** / A.I. Landau, A.S. Kovalev, A.D. Kondratyuk // *Phys. Status Solidi. B.* - 1993. - V. 179. - p. 373.
27. **Нацук, В.Д.** / В.Д. Нацук, Е.И. Назаренко // *Физика низких температур.* - 2000. - Т. 26 (3). - С. 283.
28. **Нацук, В.Д.** / В.Д. Нацук, С.Н. Смирнов, Е.И. Назаренко // *Физика низких температур.* - 2001. - Т. 27. - № 3. - С. 316.
29. **Нацук, В.Д.** / В.Д. Нацук, С.Н. Смирнов, Е.И. Назаренко // *Физика низких температур.* - 2001. - Т. 27. - № 11. - С. 1295.
30. **Жетбаева, М.П.** / М.П. Жетбаева, В.Л. Инденбом, В.В. Курсанов, В.М. Чернов // *Письма в ЖТФ.* - 1979. - Т. 5. - Вып. 19. - С. 1157.
31. **Agranovich, V.M.** *Physics of Radiation Effects in Crystals* / V.M. Agranovich, V.V. Kirsanov, R.A. Johnston, A.N. Orlov. - Amsterdam: Elsevier Science Publishers. - 1986. - p. 117.
32. **Johnson, R.A.** / R.A. Johnson, E. Brown // *Phys. Rev.* - 1962. - V. 127. - p. 446.
33. **Маркидонов, А.В.** *Динамическое торможение краудионных комплексов* / А.В. Маркидонов, М.Д. Старостенков, Т.И. Неверова, А.А. Барчук // *Письма о материалах.* - Т. 1. - 2011. - С. 102-106.
34. **Медведев, Н.Н.** *Фокусирующиеся и краудионные столкновения атомов Си в трехмерной модели упорядоченного сплава СиАи со сверхструктурой $L1_1$* / Н.Н. Медведев, М.Д. Старостенков, А.В. Маркидонов, П.В. Захаров // *Перспективные материалы.* - 2011. - Спец. Вып. №12. - С. 321-326.
35. **Iskandarov, A.M.** *Crowdion mobility and self-focusing in 3D and 2D nickel* / A.M. Iskandarov, N.N. Medvedev, P.V. Zakharov, S.V. Dmitriev // *Computational Materials Science.* - 47. - 2009. - p. 429.
36. **Старостенков, М.Д.** *Взаимодействие краудиона с границей биметалла Ni-Al в 2D модели* / М.Д. Старостенков, П.В. Захаров, Н.Н. Медведев // *Письма о материалах.* - 2011. - Т.1. - Вып. 4. - С. 238-240.

37. **Головин, Ю.И.** Динамика и микромеханизмы деформирования ионных кристаллов при импульсном микроинdentировании / Ю.И. Головин, А.И. Тюрин // ФТТ. - 1996. - Т. 38. - № 6. - С. 1812–1819.
38. **Саралидзе, З.К.** О механизмах массопереноса при наноинdentировании / З.К. Саралидзе, М.В. Галустаивили, Д.Г. Дриаев // ФТТ. - 2006. - Т. 48. - Вып. 7. - С. 1229 – 1230.
39. **Головин, Ю.И.** Недислокационная пластичность и ее роль в массопереносе и формировании отпечатка при динамическом инdentировании / Ю.И. Головин, А.И. Тюрин // ФТТ. - 2000. - Т. 42. - Вып. 10. - С. 1818 – 1820.

ВИРТУАЛЬНАЯ ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ ЛАБОРАТОРИЯ НА БАЗЕ МОБИЛЬНОГО ПК

Зацепин А.А., Трубников Д.И.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Программная среда LabVIEW предоставляет широкий спектр возможностей по созданию виртуальных измерительных приборов. Технология виртуальных приборов предполагает разработку в среде графического программирования систем измерения, работающих с физическими сигналами, поступающими с различных датчиков в реальном режиме времени. Причем приемниками и источниками сигналов могут выступать стандартные периферийные устройства персональных компьютеров, например звуковые карты.

Наряду с генератором и вольтметром одним из важнейших приборов в радиоэлектронике является осциллограф. Он широко используется в прикладных, лабораторных и научно-исследовательских целях, для контроля и изучения электрических сигналов — как непосредственно, так и получаемых при физическом воздействии на датчики, преобразующие эти воздействия в электрический сигнал. К сожалению, при проведении лабораторных работ далеко не всем учащимся удается проводить исследования на выделенной аппаратуре, в связи с нехваткой измерительных приборов.

Целью нашей работы являлось создание виртуальных измерительных приборов для лаборатории электричества и магнетизма с помощью средств системы графического программирования LabVIEW.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- 1) разработать структурную схему виртуального стенда в виде блок-диаграммы в программной среде LabVIEW и сформировать интерфейс будущей измерительной лаборатории;
- 2) провести испытания созданных виртуальных приборов, убедиться в их работоспособности;
- 3) провести эксперимент, подтверждающий возможность замены реального измерительного оборудования виртуальным.

В ходе создания виртуального прибора была разработана блок-диаграмма, отображающая принцип работы измерительной лаборатории (рис.1).

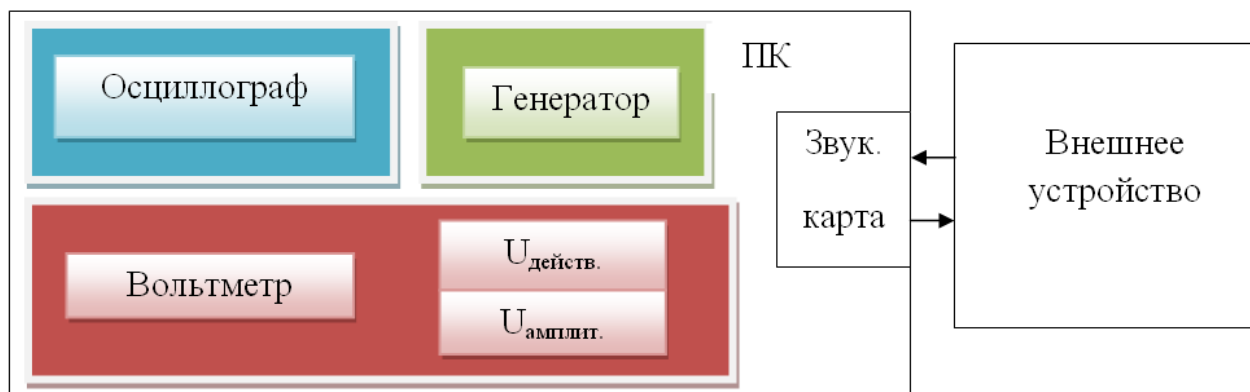


Рисунок 1 – Виртуальная измерительная лаборатория на базе ПК.

Как можно заметить, сигнал генерируется на звуковой карте ПК и подается на модуль, предназначенный для проведения лабораторной работы, и снимается разработанным осциллографом. Для изменения отображения сигнала добавлены возможность масштабирования и сдвига графика относительно осей. На лицевой панели виртуального прибора были добавлены датчики измерения частоты, амплитуды, действующего и амплитудного значений напряжения сигнала (рис. 2).

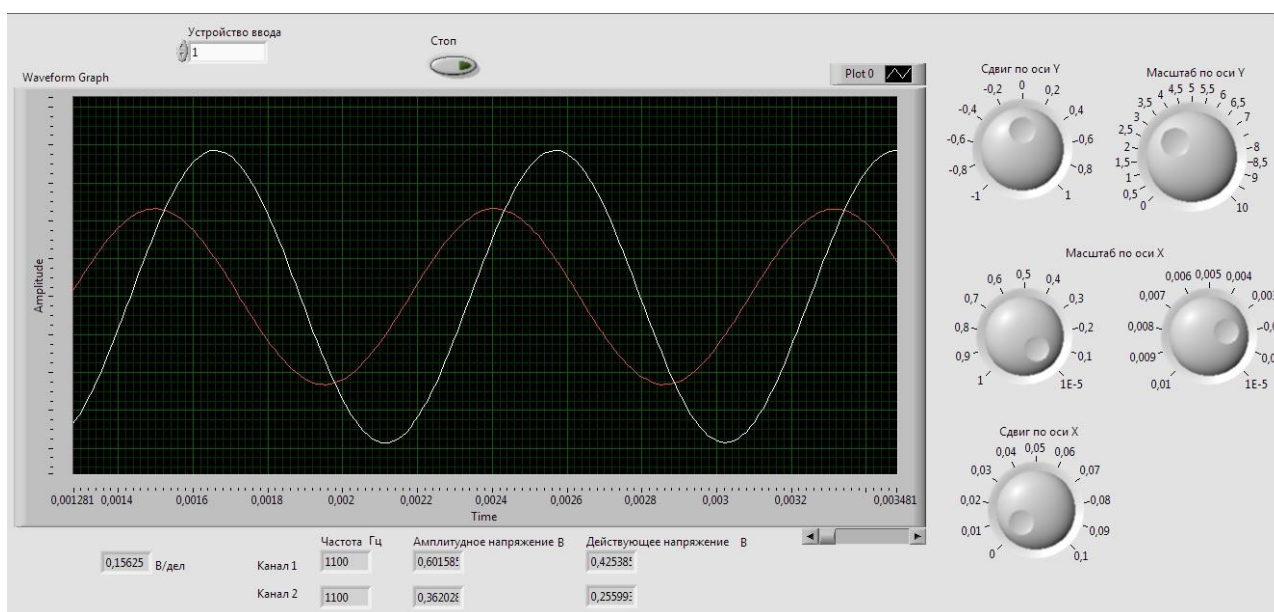


Рисунок 2 – Лицевая панель двухлучевого виртуального осциллографа.

Для подтверждения работоспособности системы был проведен ряд опытов по генерации и снятию сигналов.

В результате экспериментов были установлены предельные значения напряжения и частоты, при которых сигналы, отображаемые на экране виртуального прибора, не искажаются: $U=1.5$ В; $\nu=6$ кГц.

Максимальная частота сигнала, генерируемого устройством без искажений: $\nu=18$ кГц.

Очевидно, что параметры сигналов, которые могут обрабатываться созданным устройством, ограничены возможностями звуковой карты ПК.

Далее был проведен эксперимент с реальным лабораторным модулем, позволивший убедиться в пригодности использования виртуальной лаборатории для выполнения практических работ.

В качестве примера была выбрана лабораторная работа по изучению явления гистерезиса ферромагнитных материалов. К ПК был подключен модуль ФПЭ-07, на который подавался сигнал с виртуального звукового генератора (рис. 3).

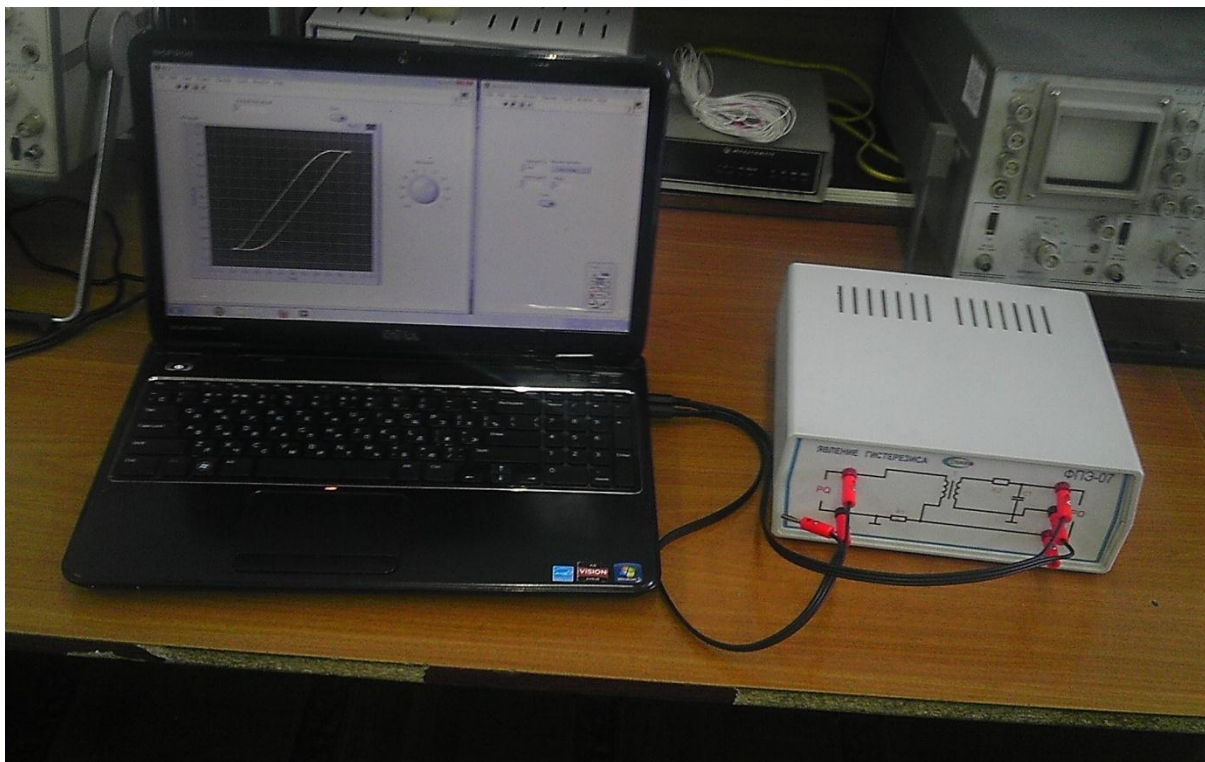


Рисунок 3 – Лабораторная установка по исследованию явления гистерезиса ферромагнитных материалов.

Результат работы виртуальной измерительной лаборатории иллюстрируется рисунком 3.

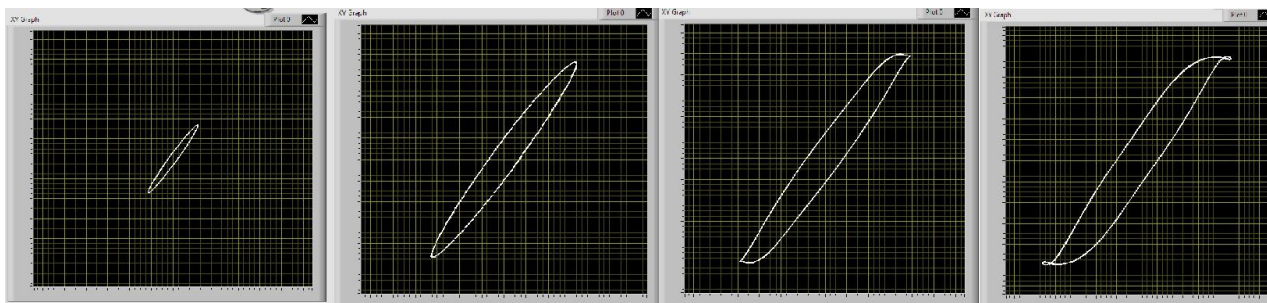


Рисунок 3 – Петли гистерезиса, соответствующие различным режимам генерации сигналов.

Таким образом, среда графического программирования LabVIEW позволяет создавать простые измерительные устройства, которые могут

использоваться в учебном лабораторном эксперименте. Причем стандартная звуковая карта может заменить дорогостоящие аналого-цифровые и цифроаналоговые преобразователи при работе с реальными сигналами, характеризующими медленно протекающие физические процессы.

Список литературы

1. **Трэвис, Дж.** *LabVIEW для всех: пер. с англ. / П.М.Мухеев.* — М. : ДМК Пресс, 2011 . — 904 с. — ISBN 978-5-9-94074-674-4.
2. **Евдокимов, Ю.К.** *LabVIEW в научных исследованиях.* — М. : ДМК Пресс, 2012. — 400 с. — ISBN 978-5-94074-775-8.

ДОНОР-АКЦЕПТОРНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В ВОДНЫХ ПУЛАХ ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛ С ИНКАПСУЛИРОВАННЫМИ СЕРЕБРЯНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Измоденова С.В., Кислов Д.А., Кучеренко М.Г.
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Процесс безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между органическими молекулами широко применяется для исследования структуры наносистем. Дополнительные особенности возникают в ходе реализации этого процесса при наличии у компонентов наносистемы плазмонных мод [1]. Так, вблизи шероховатых поверхностей металла и металлических наночастиц имеет место изменение частотных и временных характеристик люминесцентного зонда. В частности, в работах [2, 3] предсказана возможность увеличения скорости безызлучательного переноса энергии от донора к акцептору при условии их размещения вблизи сфероидальной металлической наночастицы, плоской слоистой структуры [4], диэлектрической сферы с металлической оболочкой, бесконечного проводящего цилиндра нанометрового радиуса [5, 6].

В данной работе предпринята попытка экспериментального обнаружения влияния металлических наночастиц на скорость индуктивно-резонансной передачи энергии электронного возбуждения в донор-акцепторных парах органических молекул при размещении компонентов системы в мицеллярном нанореакторе.

ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ И СХЕМА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Необходимым условием экспериментального обнаружения влияния наночастиц благородного металла на процесс межмолекулярной передачи энергии электронного возбуждения является создание системы, в которой были бы пространственно объединены все три компонента (донор, металлическая наночастица, акцептор). Этого можно добиться, используя в качестве нанореактора обратные мицеллы молекул ПАВ. Используемая в экспериментах система обратных мицелл (ОМ) включала в себя неионогенное ПАВ – Тритон X-100 (ТХ-100), бензол – в качестве ко-ПАВ, и растворитель – гексан. Объемное отношение гексана к бензолу составляло 7:3, на 10 единиц такой смеси добавлялось 3,5 единицы ТХ-100.

В эксперименте использовались органические красители, имеющие крайне низкую растворимость в органической фазе мицеллярного раствора, что приводило к их пространственной локализации внутри водного пула мицеллы. Для донор-акцепторной пары были выбраны акридиновый оранжевый (АО) – в качестве донора, и бенгальский розовый (БР) – в качестве акцептора.

Выбор данной пары обусловлен следующими факторами:

1. хорошим перекрытием спектра люминесценции АО и спектра поглощения БР, что является необходимым условием наблюдения безызлучательного переноса энергии (рис.1.);

2. спектральные максимумы люминесценции красителей отчетливо разнесены по длинам волн, что существенно облегчает селективную регистрацию люминесценции отдельных компонент;

3. на длине волны возбуждающего света акцептор поглощает слабо, что облегчает интерпретацию полученных экспериментальных данных.

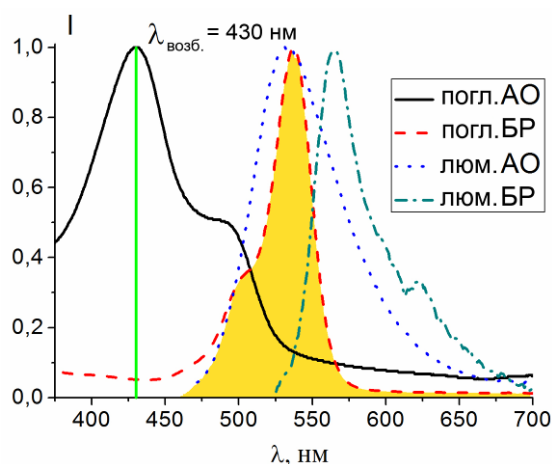


Рис.1. Спектры поглощения и люминесценции компонентов донор-акцепторной пары: АО и БР

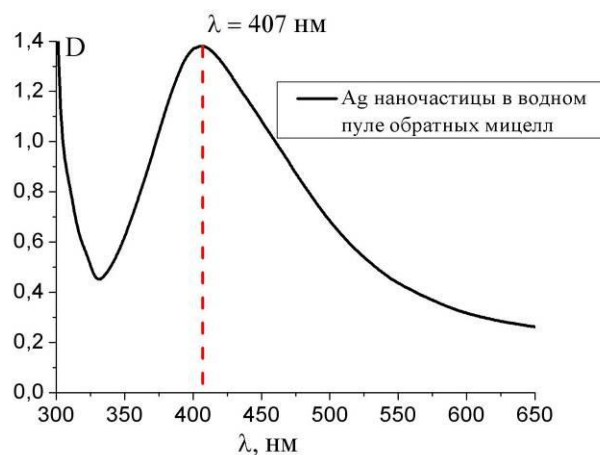
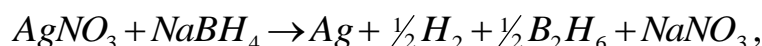


Рис. 2. Спектр поглощения наночастиц серебра, синтезированных в водном пуле обратных мицелл.

Концентрация молекул донора в экспериментах была неизменной и равнялась $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, концентрация акцептора изменялась и составляла ряд значений $C_{A1} = 2 \cdot 10^{-5}$, $C_{A2} = 4 \cdot 10^{-5}$, $C_{A3} = 8 \cdot 10^{-5}$, $C_{A4} = 16 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

В работе исследовалось влияние плазмонных серебряных наночастиц на процесс безызлучательного переноса энергии. Синтез наночастиц серебра производился методом химического восстановления непосредственно внутри обратных мицелл [7, 8]. Для этого по капельно смешивались два раствора обратных мицелл с мольным отношением воды к ПАВ $W_0 = 5$. Мицеллы в первом растворе содержали водный раствор нитрата серебра с концентрацией 0,05 моль/л, а другой – водный раствор боргидрида натрия с концентрацией 0,1 моль/л. В результате смешивания растворов, в водных ядрах мицелл происходит реакция:



и наблюдается изменение цвета раствора от бесцветного до тёмно-коричневого, почти чёрного, что говорит об очень высокой концентрации серебряных наночастиц (рис. 2). При этом в спектре поглощения наночастиц серебра наблюдается отчетливый пик плазмонного резонанса на длине волны $\lambda_{Pl}^{Ag} = 407$ нм.

Согласно работам [7, 8], в которых представлена использованная нами методика синтеза наночастиц внутри обратных мицелл, полученные наночастицы имеют близкую к сферической форму, с размерами порядка 20 нм. Массовая концентрация наночастиц составляет $7,155 \text{ мкг/м}^3$.

Эксперимент проводился по следующей схеме. Молекулы донора возбуждались светом на длине волны $\lambda_{exc} = 430 \text{ нм}$. Характеристики возбуждающего оптического излучения подбирались так, чтобы акцептор на данной длине волны имел минимальное поглощение (рис. 1). Регистрировались спектры излучения окрашенных мицеллярных растворов, как с внедренными в мицеллы наночастицами серебра, так и без них. Следует отметить, что бенгальский розовый имеет ненулевое поглощение на использованной длине волны возбуждения. Поэтому полученные экспериментальные спектры люминесценции пары АО и БР корректировались. Производилось вычитание из них спектров собственной люминесценции бенгальского розового в растворе без молекул донора.

В результате на рисунке 3 и 4 приведены скорректированные спектры люминесценции системы АО-БР с наночастицами серебра и без них.

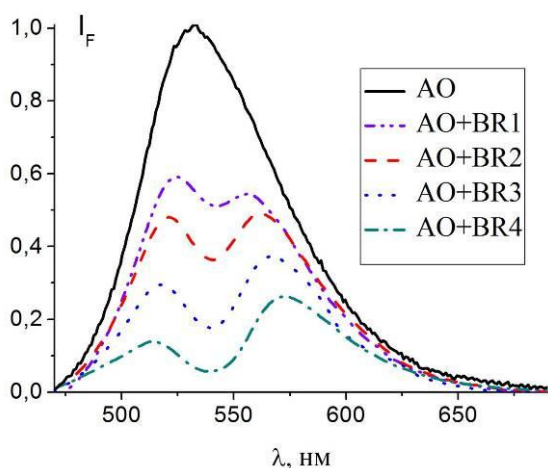


Рис. 3. Скорректированные спектры люминесценции пары акридиновый оранжевый-бенгальский розовый в растворе ОМ при концентрациях акцептора (БР) от $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л (BR1) до $16 \cdot 10^{-5}$ моль/л (BR4) с пошаговым двукратным увеличением плотности БР в серии. Длина волны возбуждения 430 нм.

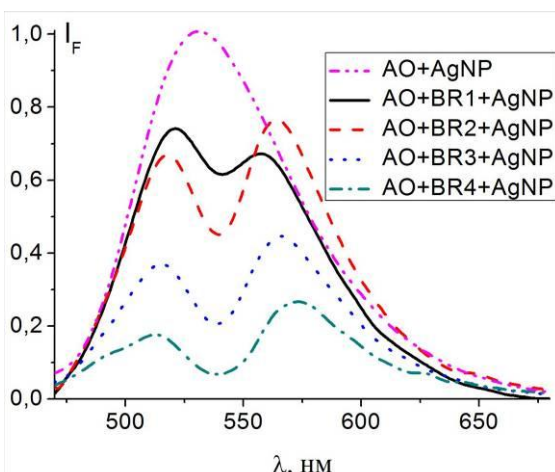


Рис. 4. Скорректированные спектры люминесценции пары АО и БР в ОМ растворе в присутствии серебряных наночастиц (концентрации БР от $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л (BR1) до $16 \cdot 10^{-5}$ моль/л (BR4) с двукратным пошаговым увеличением плотности БР).

В вышеприведенных спектрах отчетливо проявляются полосы флуоресценции донора и акцептора. Причем можно видеть, что с увеличением концентрации акцептора квантовый выход донора монотонно уменьшается, а квантовый выход акцептора, наоборот, увеличивается. Так как спектры скорректированы на собственную флуоресценцию акцептора, то можно утверждать, что все наблюдаемые изменения в спектрах донор-акцепторной системы обусловлены индуктивно-резонансным безызлучательным переносом

энергии электронного возбуждения от молекул донора на молекулы акцептора.

Для обнаружения влияния наночастиц металла на процесс донорно-акцепторного переноса необходимо сравнить квантовые выходы свечения молекул в присутствии металлических компонентов и без них.

На рис. 5 и 6 приведены кривые концентрационных зависимостей максимумов интенсивностей флуоресценции молекул донора и акцептора при наличии серебряных наночастиц в растворе и в их отсутствие. Кривые нормированы на максимум интенсивности флуоресценции донора в безакцепторном растворе.

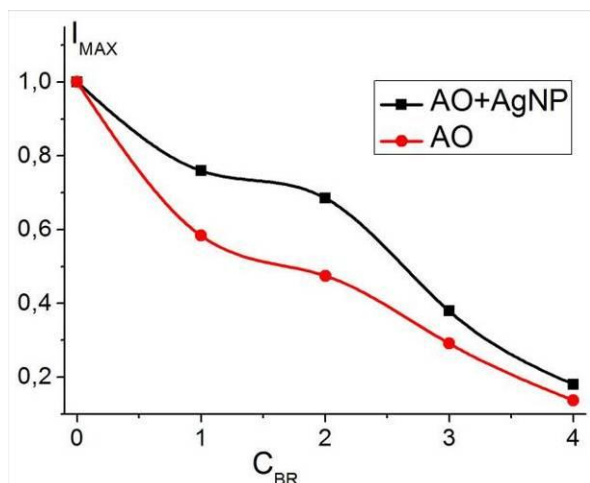


Рис. 5. Зависимость максимумов интенсивности люминесценции донора – АО в ОМ без и при наличии Ag наночастиц (черная кривая), с нормировкой на максимум люминесценции чистого АО от концентрации БР (от $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л до $16 \cdot 10^{-5}$ моль/л) с пошаговым двукратным увеличением концентрации).

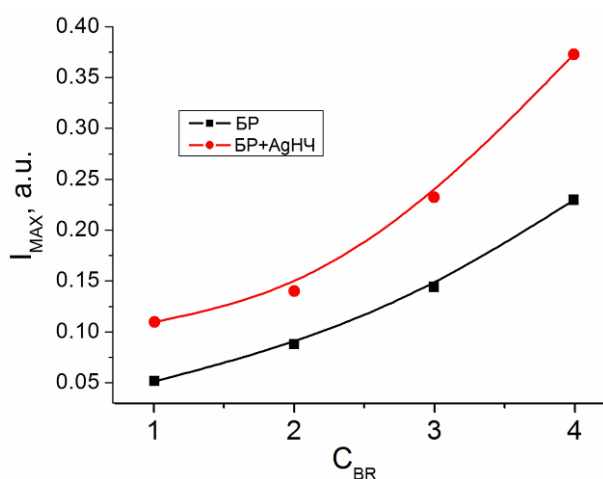


Рис. 6. Зависимость максимумов интенсивности люминесценции акцептора – БР в ОМ ТХ-100 без и при наличии Ag наночастиц, инициированной переносом энергии от донора – АО (концентрация БР от $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л до $16 \cdot 10^{-5}$ моль/л с пошаговым двукратным увеличением концентрации).

Однако, ввиду того, что полосы флуоресценции донора и акцептора при наложении искажают друг друга, приведенные выше кривые могут дать искаженную информацию об эффективности переноса энергии. Для более детального анализа полученных экспериментальных спектров было произведено их разложение на компоненты (полосы флуоресценции донора и акцептора) по методу Аленцева-Фока. На основании полученных спектров флуоресценции отдельных компонентов были вычислены квантовые выходы донора и акцептора при изменении концентрации акцептора для случая, когда в системе есть наночастица и без нее. Квантовый выход свечения молекул акцептора нормировался на квантовый выход люминесценции донора в мицеллах без акцептора. Результаты обработки представлены на рисунке 7.

Из рисунка 7 можно видеть, что при увеличении концентрации молекул акцептора квантовый выход донора монотонно уменьшается, при этом квантовый выход акцептора увеличивается, что свидетельствует об увеличении эффективности переноса энергии.

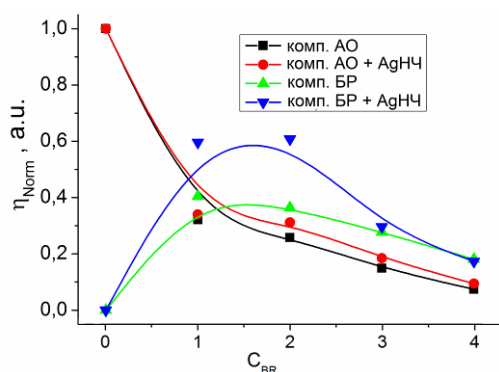


Рис. 7. Концентрационные зависимости квантовых выходов люминесценции отдельных компонент бинарной донор-акцепторной системы АО-БР в растворе ОМ с наночастицами и без них (концентрация БР изменялась от 0 до $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а затем, с тем же шагом до max значения $16 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

Однако кривая зависимости квантового выхода акцептора ведет себя немонотонно. Можно предположить, что для молекул акцептора существует еще один канал распада возбужденных состояний кроме излучения квантов флуоресценции, например передача энергии в колебания атомов окружения или интеркомбинационная конверсия в триплетное возбужденное состояние с последующим излучением кванта фосфоресценции. Присутствие серебряных наночастиц в растворе обратных мицелл с фотоактивными центрами приводит к тому, что квантовый выход акцепторной компоненты (БР) возрастает почти в

два раза по сравнению с образцами без наночастиц. Этот факт может свидетельствовать о плазмонном ускорении процесса переноса энергии.

МОДЕЛЬ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОГО ДОНОР-АКЦЕПТОРНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛАХ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОЧАСТИЦЫ

В работах [2,4, 6] показано, что при размещении донорных и акцепторных молекул в непосредственной близости от поверхности металлической наночастицы выражение для полной скорости $U_{DA}(r_{DA}, r_D, r_A, \Omega_{DA}, \theta)$ межмолекулярного безызлучательного переноса энергии может быть приведено к виду, содержащему помимо геометрических параметров (показанных на рис. 8) лишь экспериментально измеряемые спектральные характеристики:

$$U_{DA}(r_{DA}, r_D, r_A, \Omega_{DA}, \theta) = \frac{9c^4}{8\pi n_A \tau_D} \frac{\chi^2(\Omega_{DA})}{r_{DA}^6} \left(\frac{r_{DA} R}{r_D r_A} \right)^3 \int \tilde{\alpha}(\omega) F_D(\omega) \mu_A(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4} + U_F(r_{DA}, \Omega_{DA}) \quad (1)$$

где введены обозначения:

$$\begin{aligned} \tilde{\alpha}(\omega) &= y_1(\omega) \left(\frac{r_{DA} R}{r_D r_A} \right)^3 \frac{16 \cos^2 \theta}{\chi^2(\Omega_{DA})} + y_2(\omega) \frac{\cos \theta}{\chi(\Omega_{DA})}; \\ y_1(\omega) &= \left| \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} \right|^2, \quad y_2(\omega) = 2 \operatorname{Re} \left[\frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} \right]; \\ U_F(R, \Omega_{DA}) &= \frac{9c^4}{8\pi n_A \tau_D} \frac{\chi^2(\Omega_{DA})}{r_{DA}^6} \int F_D(\omega) \mu_A(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4}. \end{aligned} \quad (2)$$

В формуле (1) $F_D(\omega)$ – спектр люминесценции донора, а $\mu_A(\omega)$ – спектр поглощения акцептора; c, τ_D, n_A – скорость света в вакууме, время жизни

возбужденного состояния донора и концентрация акцептора, соответственно. В расчетах может быть использована частотная зависимость диэлектрической проницаемости металлической наночастицы $\epsilon_1(\omega)$ измеренная экспериментально [9].

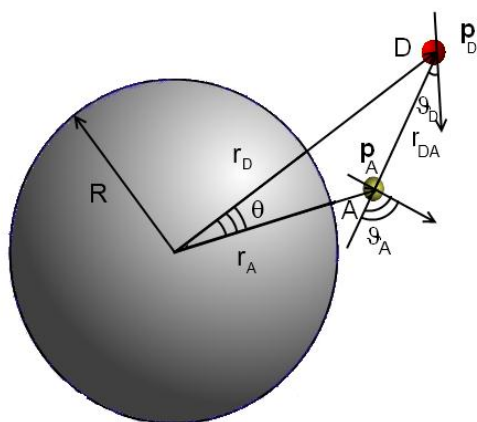


Рис. 8. схематическое изображение расположения донора и акцептора вблизи металлической наночастицы в случае произвольно направленных дипольных моментов обеих молекул

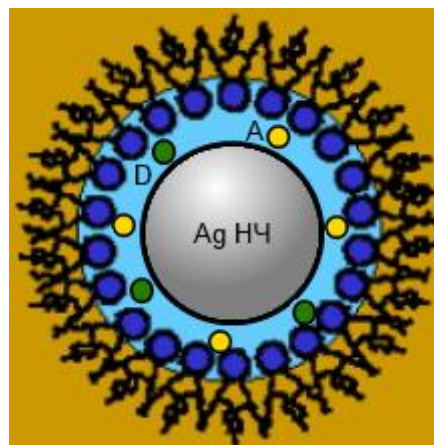


Рис.9. Схематическое изображение системы донор-акцептор-металлическая наночастица внутри обратной мицеллы

Из формулы (1) видно, что скорость дистанционного переноса энергии электронного возбуждения сложно зависит от взаимной конфигурации донора, акцептора и металлической наночастицы. В результате этого при определённых конфигурациях пары донор-акцептор вблизи наночастицы увеличение расстояния между донором и акцептором может приводить не к уменьшению скорости донор-акцепторного переноса, а к увеличению и наоборот – уменьшение расстояния между молекулами может приводить к уменьшению скорости. Условно эти ситуации можно назвать эффектами рассеивающей и собирающей «кинетической линзы» [10]. То есть на скорость межмолекулярного переноса в такой системе значительное влияние оказывает не только расстояние между фотоактивными центрами r_{DA} , но и удалённость донора r_D и акцептора r_A от наночастицы. В тех же условиях, скорость безызлучательного переноса по механизму Фёрстера зависит лишь исключительно от межмолекулярного расстояния r_{DA} .

Будем считать, что в обратных мицеллах ПАВ молекулы донора и акцептора расположены на внутренней поверхности гидрофильной части мицеллы вблизи поверхности наночастицы, как показано на рисунке 9. В этом случае радиальные функции распределения донора и акцептора можно представить в виде:

$$f(r) = \frac{\delta(r - R)}{4\pi r^2}. \quad (3)$$

Здесь $R_{mic} > R > R_{MNP}$ - радиус шарового слоя, в котором располагаются молекулы донора $r_D = R$ и акцептора $r_A = R$.

В статическом случае, когда фотоактивные центры жёстко закреплены в своём положении, временное изменение концентрации возбуждённых донорных центров будет определяться выражением [10]:

$$n_D(r_D, t) = n_0(r_D) \exp \left[-\frac{t}{\tau_D} - 2\pi N_A \int_0^{R_{mic}} \int_0^\pi \left\{ 1 - \exp[-U(r_D, r_A, \theta)t] \right\} f_A(r_A) r_A^2 dr_A \sin \theta d\theta \right] \quad (4)$$

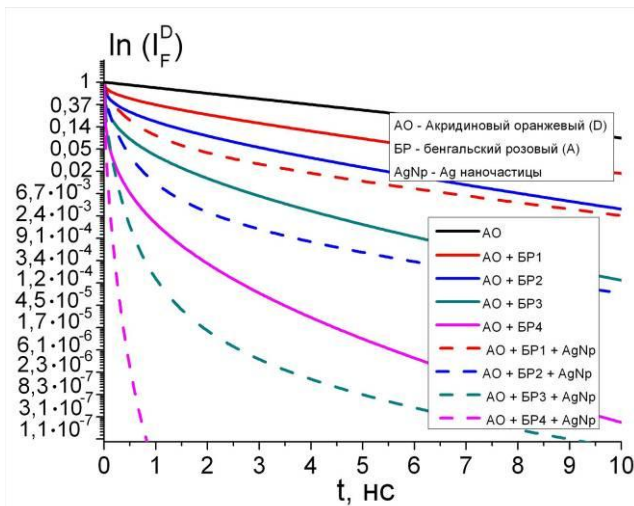


Рис. 10. Кинетика флуоресценции донорных центров без металлической наночастицы (сплошные кривые) и при ее наличии (пунктирные кривые) в зависимости от концентрации молекул акцептора

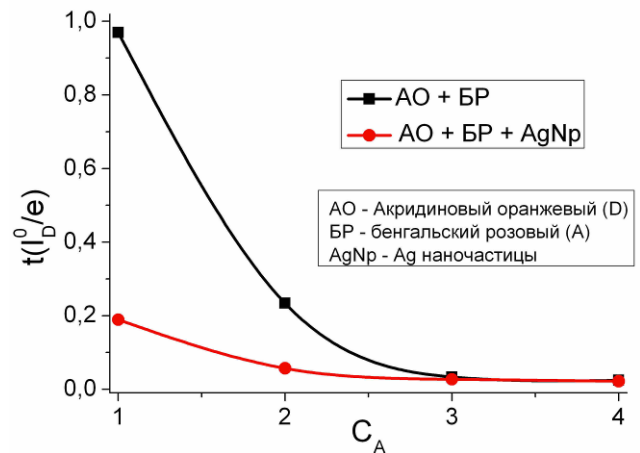


Рис. 11. Изменение характерного времени затухания флуоресценции донорных центров, при котором ее интенсивность уменьшается в e раз.

Для расчета кинетики возбужденных состояний акцептора (рис. 12) использовались формулы, аналогичные приведённым в работе [11], с распределением $f_A(r)$ акцепторных центров, аппроксимируемым дельта-функцией (3):

$$n_A = \exp \left(-\frac{t}{\tau_A} \right) \left\{ n_A(0) + n_D(0) \int_0^t \exp \left[\left(\frac{1}{\tau_A} - \frac{1}{\tau_D} \right) \tau - c_A V(\tau) \right] K(\tau) d\tau \right\} \quad (5)$$

где

$$V(t) = \int_V f_A(r) [1 - \exp(-U(r)t)] \sin \theta d\theta r^2 dr,$$

$$K(t) = \int_V f_A(r) U(r) \exp(-U(r)t) \sin \theta d\theta r^2 dr,$$

c_A – не зависящая от времени суммарная объемная концентрация молекул акцептора (возбужденных и невозбужденных) в пуле мицеллы. В начальный момент времени возбуждаются только доноры, поэтому концентрация возбужденных акцепторов $n_A(0) = 0$.

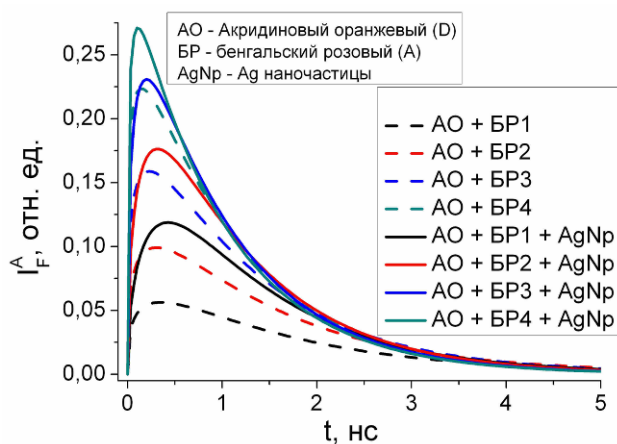


Рис. 12. Кинетика сенсibilизированной флуоресценции акцептора без металлической наночастицы (пунктирные кривые) и при ее наличии (сплошные кривые) в зависимости от концентрации молекул акцептора

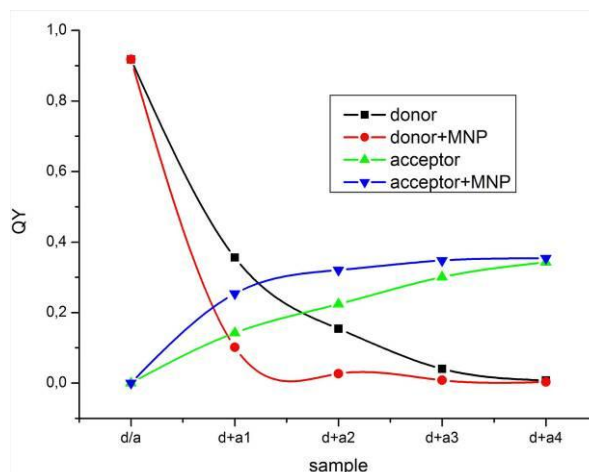


Рис. 13. Изменение квантового выхода люминесценции отдельных компонент донор-акцепторной пары с металлической наночастицей и без нее.

В расчетах использовались следующие значения параметров:

$$\tau_D = 4 \text{ нс}, R_{MNP} = 6.5 \text{ нм}, r_D = R_{MNP} + 0.5 = 7 \text{ нм}, r_A = R_{MNP} + 0.5 = 7 \text{ нм}, \tau_A = 1 \text{ нс}.$$

Расчетные значения концентраций компонентов соответствовали экспериментальным.

На рисунке 13 представлены кривые зависимости квантового выхода флуоресценции отдельных компонент донор-акцепторной пары с учетом влияния наночастицы серебра на процесс и без учета. Получено хорошее качественное и количественное совпадение с экспериментальными данными.

Работа поддержана РФФИ (проект № 12-08-31380-мол_а) и Минобрнауки РФ (Госзадание министерства. Проект № 1.3.11)

Список литературы

1. Pustovit V.N., Shahbazyan T.V. // *Physical Review B*. 2011. -Vol. 83. P. 085427.
2. Кучеренко М.Г., Кислов Д.А., Чмерева Т.М. // *Российские нанотехнологии*. 2012, Т.7.№1-2. С.71.
3. A.O. Govorov, J. Lee, N.A. Kotov // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 76., – P. 125308.
4. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Кислов Д.А. // *Вестник ОГУ*. 2011. №1. С. 170.
5. Marocico C. A., Knoester J. // *Physical Review A*. 2009. - Vol. 79. - P. 053816.
6. Чмерева Т.М., Кучеренко М.Г. // *Оптика и спектроскопия*. 2011. - Т. 110. - №4. - С. 553–560.
7. A. Pal, S. Shah, S. Devi // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. – 2007. – Vol. 302. – P. 483-487
8. A. Chhatre, P. Solasa, S. Sakle, R. Thakkar, A. Mehra // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. – 2012. – Vol. 404. – P. 83-92.
9. Johnson P.B., Christy R.W. // *Phys. Rev. B.*, - 1972, - Vol. 6, - P. 4370.

10. Кучеренко М.Г., Измоденова С.В., Чмерева Т.М. // Вестник ОГУ. 2013. №1. С.112.

11. Кучеренко М.Г. Кинетика молекулярных фотопроцессов. Постановка и решение задач. Оренбург: ОГУ, 2012. 190 с.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВЫХ СОСТАВОВ В КОМПОЗИТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТ СОДЕРЖАЩЕЙ ГЛИНЫ

Каныгина О.Н., Анисина И.Н.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Структура керамического материала в процессе термообработки меняется на разных масштабных уровнях, проходя последовательно через устойчивые и неустойчивые состояния. Повлиять на формирование структуры можно, воздействуя на систему, находящуюся в неустойчивом состоянии, с помощью внутренних (вариации состава керамической массы) или внешних (режимов спекания) управляющих сигналов [1]. Формирование структуры и физические свойства керамических материалов во многом определяет фазовый состав. Изучение процессов фазообразования при обжиге легкоплавких глин Оренбуржья с целью установления возможности их практического использования, представляет научный интерес. Цель работы изучить влияние внутренних и внешних параметров на формирование оптимального фазового состава, обеспечивающего получение прочного керамического материала.

В работе приведены результаты исследования фазовых превращений при обжиге керамической массы на основе монтмориллонит содержащей глины Южно-Оренбургского месторождения. Изменения фазового состава природной глины и керамических образцов на ее основе оценивали методами рентгенофазового анализа. Идентификацию фаз проводили по стандартным методикам, объемные доли составляющих фаз оценивали по интегральной интенсивности [2, 3].

Материал и методы исследования: Исследуемая глина относится к сложным полиминеральным системам с низкосимметричными кристаллическими модификациями (таблица 1). Кристаллиты низкотемпературного кварца, корунда и кальцита имеют тригональную решетку.

Таблица 1 - Фазовый состав нативной глины.

Фаза	Объемная доля, %
β -кварц, SiO_2	55
монтмориллонит $(\text{Al}_2[\text{OH}]_2\{\text{Si}_4\text{O}_{10}\} \cdot m\text{H}_2\text{O})$	20
хлорит $(\text{Mg,Fe})_{6-2x}(\text{Al,Fe})_{2x}[\text{OH}]_8\{\text{Si}_{4-2x}\text{Al}_{2x}\text{O}_{10}\}$	10
α -корунд, Al_2O_3	15

Слоистые минералы типа монтмориллонитов и хлоритов имеют кристаллические решетки преимущественно моноклинной сингонии. Содержание диоксида кремния в виде полиморфных модификаций кварца и

кристобалита составляет 55%, в том числе около 30% свободного кварца. Объемные доли аморфных составляющих не превышают 10%. В исследуемой глине содержится около 20% монтмориллонита [4-6]. Межплоскостное расстояние $d(001)$ составляет 0,98 нм, что свидетельствует о высокой лиофильности структуры нативного монтмориллонита.

В качестве *внешних* управляющих параметров выбраны (при скорости нагрева $\nu = 6$ К/мин) следующие режимы обжигов:

1. 900 °С, 3 ч (режим R1);
2. 950 °С, 3 ч (режим R2);
3. 700 °С, 1 ч + 950 °С, 2 ч (режим R3);
4. 700 °С, 1 ч + 1000 °С, 2 ч (режим R4).

В качестве *внутренних* управляющих параметров использовали:

1. наличие водорастворимых примесей
2. дисперсность частиц нативной глины, мкм А (630 – 160) и В (160 – 40);
3. кислотность воды затворения, pH (2 и 7);
4. содержание армирующих частиц карбида кремния (0, 10, 20%)

Результаты и их обсуждение: Предварительный обжиг при 900 °С, 2 часа формирует фазовый состав, представленный в таблице 2. При разложении монтмориллонита образуется гексагональный тридимит, чему способствуют полиминеральный состав глины. Железистый кордиерит состава $Fe_2Al_3[AlSi_5O_{18}]$ образуется при разложении хлоритов и метастабильных стекол. Гематит Fe_2O_3 , получающийся при окислении оксидов железа FeO , окрашивает образцы в темно-розовый цвет.

Таблица 2 - Фазовый состав глины после обжига 900 °С, 2 часа.

Фаза	Формула	Тип решетки	Объемная доля, %
β -кварц	SiO_2	тригональная	50
α -корунд	Al_2O_3	тригональная	10
кордиерит железистый	$Fe_2Al_3[AlSi_5O_{18}]$	ромбическая	10
гематит	Fe_2O_3	тригональная	10
тридимит	SiO_2	гексагональная	20

При 900 °С фазовые превращения, в результате которых должны образоваться прочные алюмосиликаты, практически не развиваются. Наиболее энергоемкие превращения, приводящие к изменению типа химической связи, глубоким кристаллографическим перестройкам, протекают медленно [7] или не развиваются.

Существенное влияние на фазовые превращения и их интенсивность могут оказывать водорастворимые соли калия и натрия, образующие легкоплавкие эвтектики, активизирующие спекание. Удаление водорастворимых солей является одним из способов обогащения природной глины. Целесообразность этой операции в каждом случае определяется заново, поскольку химические, фазовые и дисперсные составы глин различных

месторождений во многом уникальны. Отформованные из частиц полидисперсной непромытой нативной глины и после промывки от водорастворимых солей образцы спекали в лабораторной печи типа СНОЛ при 900 °С со скоростями нагрева $v_1=14$ и $v_2=6$ К/мин при выдержках $t=0,5; 1, 2$ и 3 часа. В процессе спекания можно выделить две стадии – начальную ($t=0-1$ ч) и основную ($1 < t < 3$ ч). Для непромытых образцов с увеличением времени выдержки качественный фазовый состав не претерпевает заметных изменений, однако количественные различия между структурой, образовавшейся в конце первой и второй стадий можно отметить. К концу первой стадии спекания объемная доля свободного кварца снижается на 10%, как и за время второй стадии (рисунок 1). При быстром нагреве и малом времени спекания образуется гексагональный тридимит, чему способствуют полиминеральный состав глины. В течение второй стадии полностью завершается реакция окисления оксидов железа FeO до Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , в 2 раза увеличивается содержание кордиерита ($(Mg,Fe)_2Al_3[AlSi_5O_{18}]$) при разложении хлоритов и метастабильных стекол [8, 9].

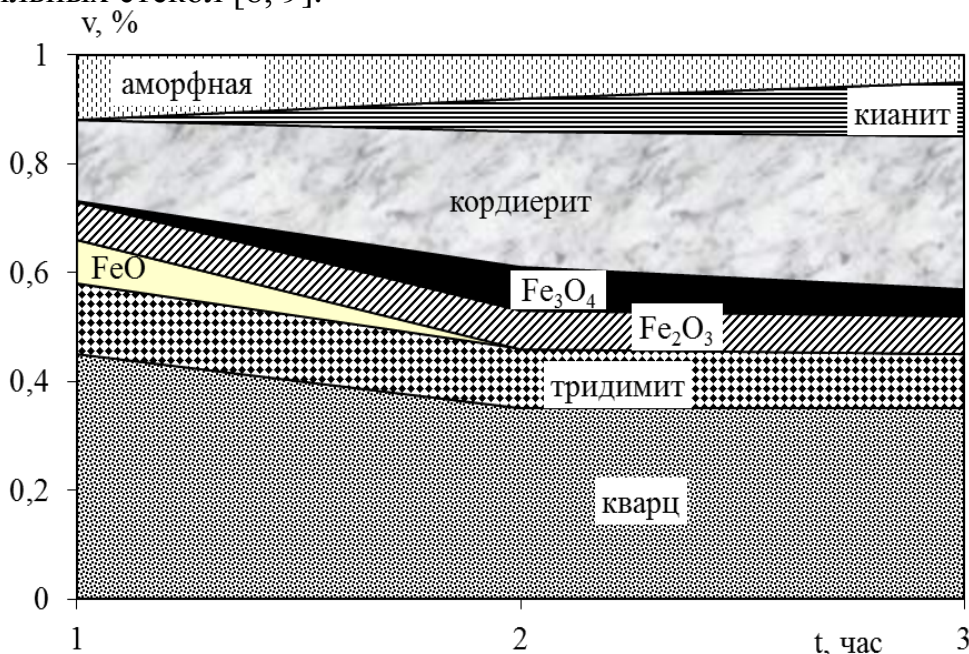


Рисунок 1 – Эволюция фазового состава образцов, содержащих водорастворимые соли

После трех часов спекания фазовые составы поверхностных слоев обеих партий образцов имеют следующие различия. Промытые образцы содержат вместо тридимита примерно такое же количество кристобалита и кордиерита. Растет объемная доля частиц Fe_2O_3 и исчезает оксид Fe_3O_4 . Аморфные фазы в обоих типах образцов составляют около 5-10% объема. Исследование образцов методом оптической микроскопии показало, что удаление водорастворимых солей целесообразно, поскольку снижает неоднородность структуры в объеме, хотя требует дополнительных затрат и незначительно снижает интенсивность фазовых превращений при синтезе керамики [10]. В дальнейшем исследования проводили на образцах, не содержащих

водорастворимые компоненты – оксиды калия, натрия и др.

Изменение режима спекания - снижение скорости нагрева до 6 К/мин и увеличение времени выдержки до 3 часов (режим R1) - влияет на фазовый состав следующим образом (таблица 3):

Таблица 3 – Фазовый состав образцов, обожженных при режиме R1.

Фаза	Формула	Тип решетки	Объемная доля, %
β-кварц	SiO ₂	тригональная	30
β-кristобалит	SiO ₂	тетрагональная	10
муллит	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	ромбическая	5
гематит	Fe ₂ O ₃	тригональная	10
кордиерит	(Mg,Fe) ₂ Al ₃ [AlSi ₅ O ₁₈]	ромбическая	35
аморфная фаза			10

Часть кварца переходит в кристобалит; образуется около 5% муллита. Формируется однородная структура по объему образцов. Появлению муллита способствовали экзотермические полиморфные превращения оксидов железа и высокая дисперсность частиц основных минералов [11].

Для кремнеземистой керамики типичным способом синтеза является спекание в присутствии жидкой фазы, поэтому наибольший интерес представляет исследование вариации внешних и внутренних управляющих параметров на эволюцию фазового состава керамических образцов при температурах, обеспечивающих появление жидкой стеклофазы.

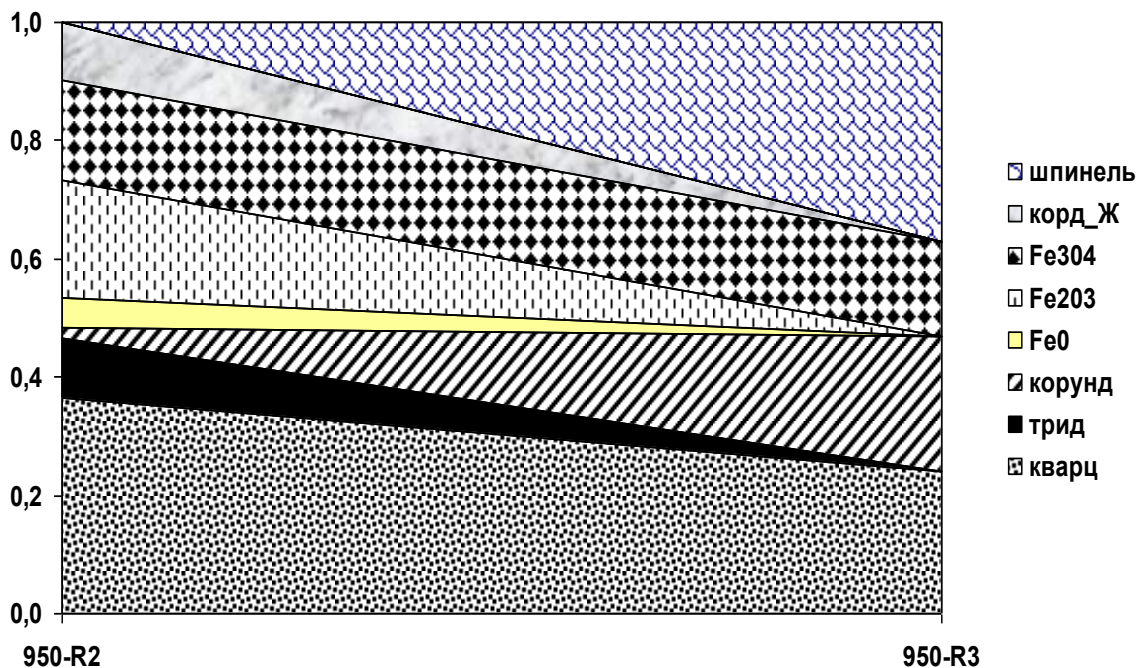


Рисунок 2 - Эволюция фазового состава полидисперсных образцов при вариации режимов обжига

Увеличение температуры обжига до 950 °С и промежуточная выдержка при 700 °С (режим R3), приводит к существенным изменениям фазового состава (рисунок 2): из 8 фаз остается 4, с более симметричными элементарными ячейками – α -кварц, корунд, гематит и шпинель.

Влияние кислотности воды затворения и содержания армирующих частиц SiC на фазовые превращения для образцов фракции А оценивали по дифрактограммам, полученным в двух «крайних» точках [А-0, pH7, R2 (950 °С, 3 ч) и А-20, pH2, R3 (700 °С, 1 ч + 950 °С, 2 ч)] (диаграмма 3).

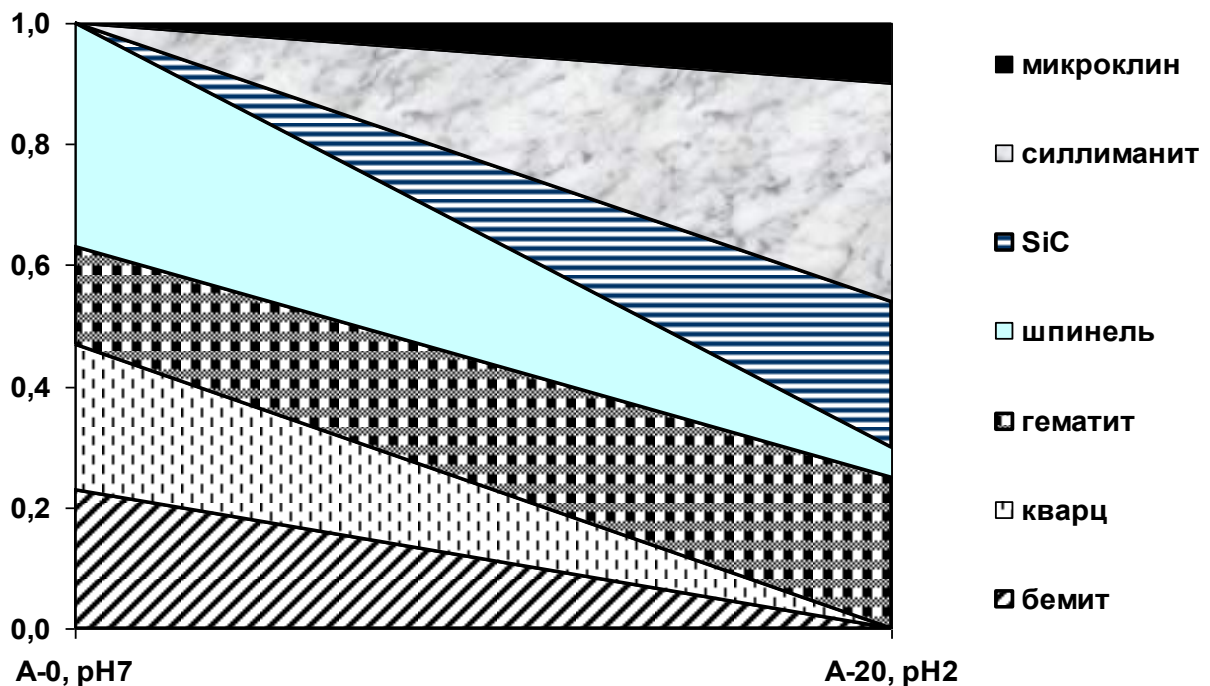


Рисунок 3 - Фазовые составы образцов фракции А

В образцах без частиц SiC наблюдаются в свободном состоянии оксиды алюминия и кварца: бёмит γ -Al₂O₃ и α -кварц SiO₂, составляющие около 50% всех кристаллических фаз. Остальные кристаллические фазы представлены гематитом (15%), шпинелью (~ 30%) и небольшим количеством силлиманита (около 5%). Сочетание оптимального режима обжига, добавка 20% частиц SiC и вода затворения с pH2 существенно изменяют фазовый состав в качественном и количественном отношениях: наряду с фазой β -SiC (25%) вместо оксидов алюминия и кремния, доминируют алюмосиликаты – силлиманит (40%) и микроклин (около 10%). Увеличивается доля гематита (до 25%). Такая эволюция фазового состава сопровождается повышением прочности в 2 раза.

Режим спекания R3 для образцов фракции В не обеспечивает повышения механических свойств. Для поиска фазовых составов образцов мелкодисперсной фракции В, перспективных с точки зрения получения прочной керамики, рассматривали три точки: [В-0, pH2, R2 (950 °С, 3 ч); В-20, pH2, R3 (700 °С, 1 ч + 950 °С, 2 ч) и pH7, R4 (700 °С, 1 ч + 1000 °С, 2 ч)]. По первым двум точкам можно оценить влияние дополнительной выдержки

при 700 °С и добавки карбидных частиц на фазовый состав, а по 2-й и 3-ей точкам – влияние повышения температуры обжига до 1000 °С и кислотности воды затворения. Фазовые составы для указанных партий образцов приведены на рисунке 4.

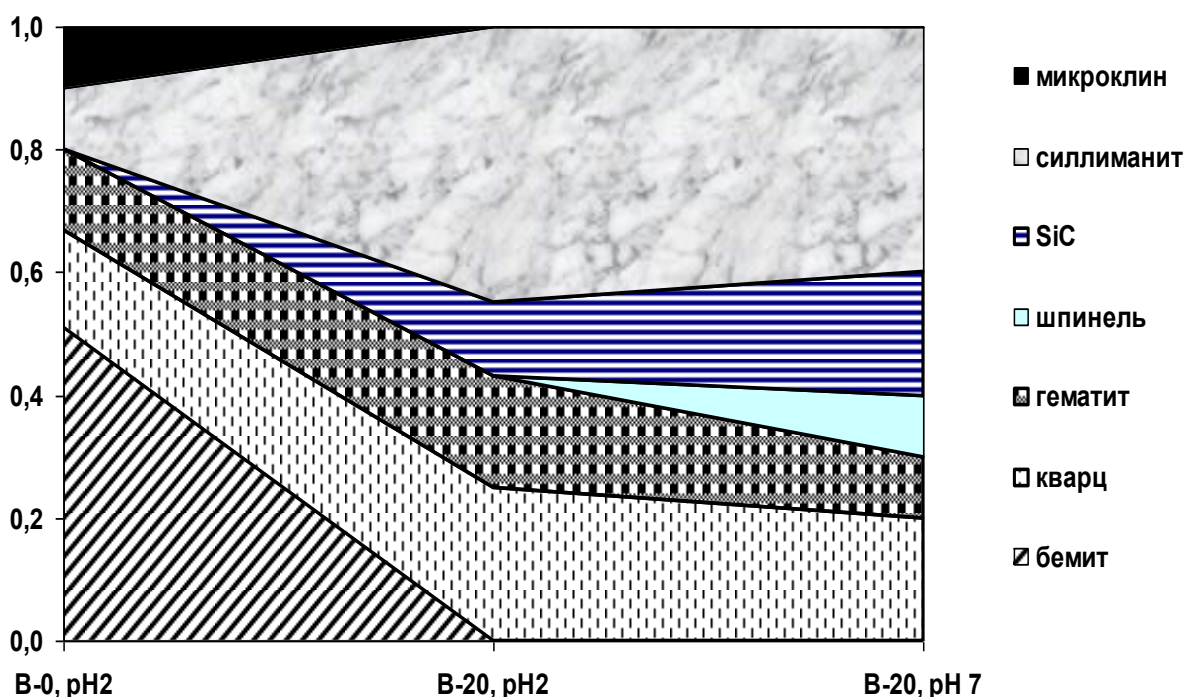


Рисунок 4 - Фазовые составы образцов фракции В

В образцах, обожженных при 1000 °С (R4), меньше всего кристаллических компонентов (примерно на 20%). Большая доля стеклофазы. В образцах без добавок основной фазой является бемит $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (более 50%), остальные фазы представлены гематитом и свободным кварцем (10 и 15% соответственно) и в равных долях силлиманитом и микроклином (до 10%). Силлиманит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ относится к самым стабильным соединениями в системе силлиманитовой группы ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) минералов в интервале температур от 20 до 1200 °С; при 1200 °С силлиманитовые минералы превращаются в муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. При соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=1:1$ силлиманит может превращаться в муллит при температуре 1100 °С [12].

Введение частиц SiC и повышение температуры обжига до 1000 °С приводит к доминированию силлиманита (более 50%), частичному сохранению свободного α -кварца (25%), гематита (15%), исчезновению оксидов алюминия и снижению содержания фазы $\beta\text{-SiC}$ до 10%. Прочность на сжатие образцов фракции В, обожженных в режиме R4, сопоставима с максимальной прочностью образцов фракции А, полученных в режиме R3, – 20-25 МПа.

Использование воды с кислотностью $pH7$ приводит к количественным изменениям в фазовых составах: наблюдается больше $\beta\text{-SiC}$, снижается содержание гематита Fe_2O_3 (до 10%) и силлиманита (до 30%), появляется около 20% шпинели.

Можно отметить совпадение качественных фазовых составов для образцов обеих фракций. Для режима R3, при близких содержаниях гематита и силлиманита, наблюдаются и существенные различия в кристаллических компонентах образцов фракций А и В. В частности, в образцах фракции А есть микроклин и шпинель, которых нет в образцах фракции В. Кроме того, образцы фракции В содержат 25% SiO₂ и только 10% SiC, общее содержание кристаллических фаз составляет около 70% от кристаллических компонентов в образцах фракции А. Очевидно, что в образцах фракции В при обжиге образовалось большее количество стеклофазы, часть которой при охлаждении кристаллизовалась и наполовину снизила прочность образцов. Упрочняющий эффект карбидных частиц не проявился потому, что часть их вступила в химические реакции с другими компонентами. Сочетание фаз кубического β-SiC, шпинели FeAl₂O₄ и силлиманита Al₃SiO₂ можно считать упрочняющим структурным фактором для ККМ на основе монтмориллонит содержащей глины.

Таблица 4 – Оптимальные фазовые составы образцов фракции А и В.

Фракция	I,о.е. крист. фаз	Фаза, %					
		кварц	гематит	шпинель	силлиманит	микроклин	SiC
А (R3)	1	0	25	10	35	10	20
В (R4)	0.9	20	10	10	40	0	20

Выводы: Оптимальный фазовый состав, обеспечивающий максимальную прочность ККМ, формируется для состава - *МС глина, промытая от водорастворимых солей + 20% SiC + вода затворения pH2* :

1) спеканием крупнодисперсной керамической массы в режиме 700 °С, 1 час + 950 °С, 2 часа;

2) спеканием мелкодисперсной керамической массы в режиме 700 °С, 1 часа + 1000 °С, 2 часа. Скорость нагрева 6 К/мин, охлаждение с печью.

Разница в оптимальных температурах обжига на 50 °С (R3 и R4) для фракций А и В, обеспечивающих близкие фазовые составы (таблица 4), обусловлена существенными различиями в микроструктуре глинистых частиц указанных фракций, их взаимодействием с водой затворения и зависимостью интенсивности этого взаимодействия от кислотности воды затворения.

Список литературы

1. **Беляков, А.В.** Получение прозрачной керамики. Синергетический подход (обзор) / А.В. Беляков // *Стекло и керамика*, 2009. - № 12. – С. 18 – 25.
2. **Downs, R.T. Hall-Wallace, M.** *The American Mineralogist Crystal Structure Database. American Mineralogist, Volume 88, p. 247-250. – 2003 - . – Режим доступа : <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS>. - Загл. с экрана.*
3. **Русаков, А.А.** *Рентгенография металлов / А.А. Русаков. - М. : Атомиздат, 1977. - 480 с.*
4. **Каныгина О.Н., Четверикова А.Г., Лазарев Д.А., Сальникова Е.В.**

Высокотемпературные фазовые превращения в железосодержащих глинах Оренбуржья // Вестник ОГУ.-2010.-№6(112).-С.113-118.

5. **Анисина И.Н.** Фазовые превращения в бентонитовой глине Оренбуржья при высоких температурах // *Материаловедение.* – 2011. – №10. – С. 51–55.

6. **Кингери, У.Д.** Введение в керамику / У.Д. Кингери. – М. : Из-во литературы по строительству, 1967. – 500 с.

7. **Каныгина, О.Н.** Физические аспекты термостойкости оксидной керамики / О.Н. Каныгина. – Бишкек : КРСУ, 2003. – 192 с.

8. **Михеев, В.И.** Рентгенометрический определитель минералов. – М. : Государственное научно-техническое издательство по геологии и охране недр, 1957, – 870 с.

9. *Справочное руководство International Tables for Crystallography. «International Union of Crystallography», IUCr, Международный союз по кристаллографии.*

10. **Анисина, И.Н.** Аспекты активирования синтеза кремнеземистой керамики из монтмориллонит содержащей глины / И.Н. Анисина, А.Г. Четверикова, О.Н. Каныгина // *Вестник ОГУ.* – 2012. – № 4. – С. 170–174.

11. **Кормош, Е.В.** Модифицирование монтмориллонита для комплексной сорбционной очистки сточных вод : дис. ... канд. техн. наук : 02.00.11 / Е.В. Кормош Екатерина Викторовна. – Белгород, 2009. – 184 с.

12. **Бабушкин, В.И.** Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – М. : Стройиздат. – 1986. – 408 с.

РАДИАЦИОННЫЙ КИЛОВОЛЬТМЕТР ДЛЯ СИСТЕМЫ САМОТЕСТИРОВАНИЯ РЕНТГЕНОДИАГНОСТИЧЕСКИХ АППАРАТОВ

Карягин М.А.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Одним из условий безопасной работы рентгеновских кабинетов является соблюдение санитарно-гигиенических и технических нормативов на рентгеновское оборудование [1], требующее проведения периодического контроля эксплуатационных характеристик диагностических аппаратов. Основными параметрами диагностических аппаратов, отвечающими за дозовую нагрузку на пациентов, качество получаемых снимков, и радиационную безопасность персонала, являются значения напряжения на электродах рентгеновской трубки и собственная фильтрация рентгеновского излучателя. Изменения данных параметров в процессе эксплуатации рентгенодиагностических аппаратов (РДА) могут быть обусловлены изменением режимов питающего устройства и дрейфом параметров рентгеновской трубки.

Требования [2] предписывают проводить контроль параметров РДА не реже, чем один раз в два года, а рекомендации по техническому обслуживанию РДА устанавливают регламент проведения контроля основных параметров аппаратов не реже одного раза в полгода. Использование дорогостоящего измерительного оборудования, отвечающего всем требованиям современных стандартов, с привлечением специалистов аккредитованных лабораторий для проведения технического обслуживания затруднено. Таким образом, задача оснащения РДА системами самотестирования является актуальной для малобюджетных палатных аппаратов. Внедрение ССТ обеспечит безопасную работу РДА в период гарантийного обслуживания и в межповерочный временной интервал.

Анализ современного состояния средств контроля параметров РДА показал, что из приборов, представленных в актуальном списке СИ РФ, только универсальный дозиметр RTI Piranha, производства RTI Electronics AB, Швеция, позволяет измерять радиационным методом практическое пиковое напряжение (ППН) и суммарную фильтрацию. Известные методы, разработанные российскими специалистами в области радиационного контроля параметров РДА, не обеспечивают возможности одновременного измерения анодного напряжения и суммарной фильтрации. Причем большинство из методов не имеют практической реализации.

Одним из возможных вариантов создания ССТ РДА является использование метода коэффициентов приведенного рассеяния [3] для одновременного измерения анодного напряжения и суммарной фильтрации.

Целью работы является исследование радиационного киловольтметра (РК) в составе ССТ РДА, основанной на методе коэффициентов приведенного рассеяния.

В ходе работы решались задачи:

- создания математической модели РК и оценки влияния условий возбуждения рентгеновского излучения на величину коэффициента приведенного рассеяния (КПР);
- определения параметров РК, обеспечивающих эффективное функционирование ССТ РДА;
- разработки методики контроля анодного напряжения и суммарной фильтрации излучения.
- экспериментальной оценки влияния условий возбуждения на результат измерения анодного напряжения и суммарной фильтрации.
- разработки методики решения обратной задачи нахождения ППН по величине КПР

В процессе выполнения работы использовались методы имитационного моделирования с применением системы математического моделирования MathCAD и макет ССТ РДА.

В результате моделирования влияния различных факторов на зависимость КПР от анодного напряжения и суммарной фильтрации установлено:

- что данная зависимость для фторопласта CF4 имела максимальную крутизну в диапазоне напряжений, применяемых в рентгеновской диагностике по сравнению с другими рассмотренными веществами.

- в качестве фантома в ССТ РДА можно использовать цилиндрический образец с форм-фактором $\frac{h}{R} = \frac{4}{1}$.

Данные результаты послужили основой для построения экспериментальной измерительной установки, реализующей радиационный метод измерения анодного напряжения по коэффициентам приведенного рассеяния.

На рисунке 1 приведены зависимости КПР от анодного напряжения, построенные для различных значений дополнительной фильтрации при неизменных фокусном расстоянии и анодном токе. Полученные кривые хорошо описываются полиномиальной функцией второго порядка. Согласно рисунку, с увеличением анодного напряжения КПР сначала быстро уменьшается и затем на границе диапазона выходит на плато. Таким образом, для используемого в исследовании фантома существует ограничение эффективного диапазона сверху. Моделирование, выполненное с помощью программного модуля [4], показывает, что для расширения рабочего диапазона необходим фантом, изготовленный из вещества с более высоким эффективным атомным номером.

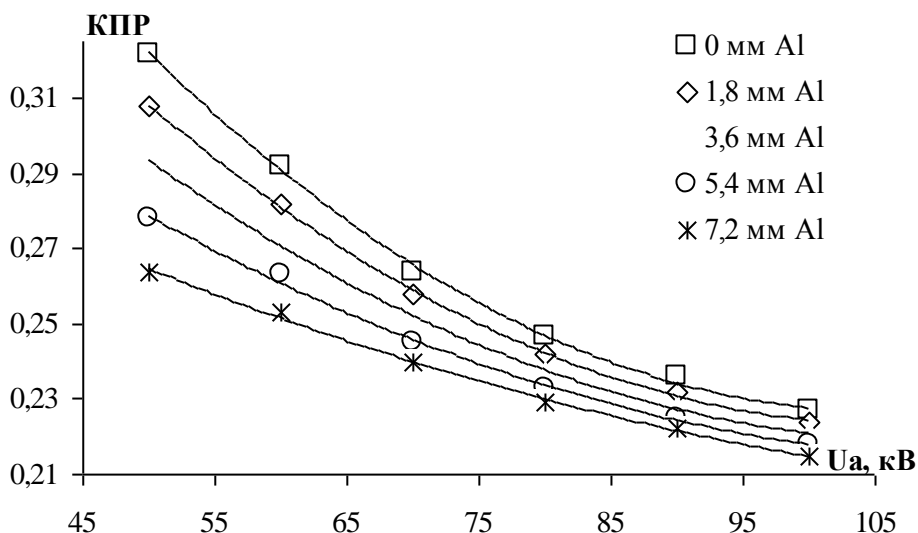


Рисунок 1 – Экспериментальные зависимости КПР от анодного напряжения при разной толщине дополнительного фильтра.

Зависимость КПР от дополнительной фильтрации имеет квазилинейный характер, причем при увеличении суммарной фильтрации наклон кривых уменьшается, и чувствительность метода ухудшается.

Экспериментально установлено, что при размещении дополнительного фильтра в плоскости входного окна ДС наблюдается квазилинейный рост КПР с увеличением толщины фильтра, что обусловлено влиянием вторичного излучения, возбуждаемого в материале фильтра.

Оценка инструментальной погрешности стенда была выполнена по экспериментальным данным, полученным при идентичных условиях съемки. В этом случае фокусное расстояние и фильтрация не меняются за время экспозиции, а величина КПР определяется стабильностью рентгеновского источника, шумами детекторов и электроники. Результаты измерений показали, что инструментальная погрешность не превышает 2 % в диапазоне рабочих анодных напряжений и фильтрации.

Измерения, выполненные при фиксированных анодных напряжениях и фильтрации, но для разных фокусных расстояний, выявили, что взаимное расположение излучателя и ДС оказывает сильное влияние на экспериментальные результаты. В качестве примера на рисунке 2 представлены данные, полученные при напряжении 80 кВ и суммарной фильтрации 4 мм Al. Видно, что зависимость КПР от расстояния можно аппроксимировать линейной функцией, отражающей преобладающий тренд изменения КПР. В целом, установлено, что при изменении фокусного расстояния в диапазоне от 40 до 140 см КПР меняется в среднем на 3,8 %. Следовательно, влиянием фокусного расстояния пренебречь нельзя. На практике, при реализации измерительного устройства, фокусное расстояние должно быть фиксированным. Выбор оптимального фокусного расстояния определяется расхождением рентгеновского пучка и величиной сигналов детекторов.

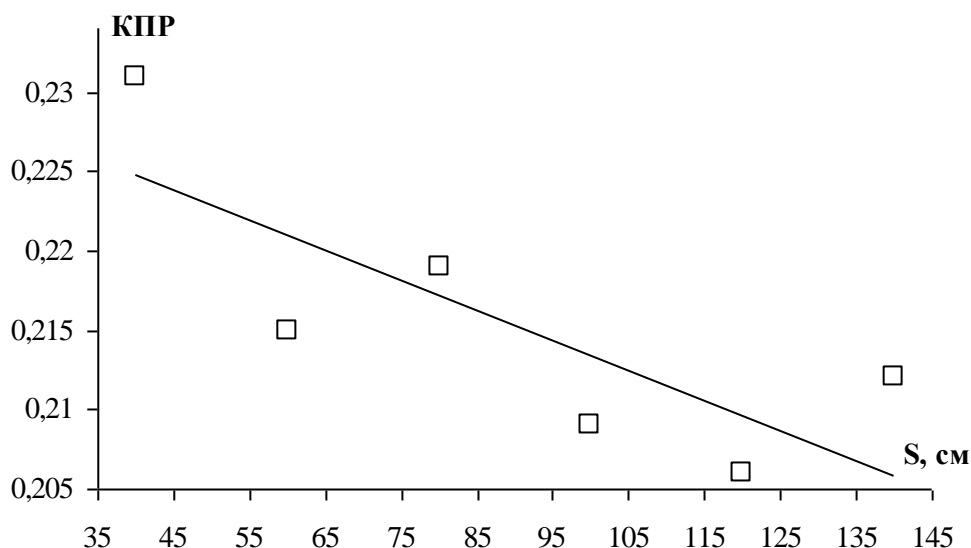


Рисунок 2 - Зависимость КПП от фокусного расстояния (измерения выполнены при анодном напряжении – 80 кВ, суммарной фильтрации - 4 мм Al и токе анода - 30 мА).

Анализ экспериментальных данных показал, что в условиях нашего измерительного стенда фокусное расстояние должно быть не менее 70 см. Поскольку опытным путем установлено, что градиент КПП с увеличением фокусного расстояния сильно меняется в диапазоне до 60 см и почти не меняется в диапазоне от 60 до 110 см.

Для нахождения зависимости КПП от анодного тока условия съемки оставались неизменными, но менялось значение напряжения на накале рентгеновской трубки. Было установлено, что вариации тока анода в широких пределах от 6,8 мА до 38,8 мА практически не влияют на величину КПП. Изменения КПП при этом носят случайный характер и не превышают 0,1 %. На практике изменения анодных токов можно не учитывать.

В результате исследования влияния условий возбуждения рентгеновского излучения при измерениях анодного напряжения и суммарной фильтрации методом коэффициентов приведенного рассеяния установлено, что КПП линейно связан величиной суммарной фильтрации излучения; зависимость КПП от анодного напряжения может быть выражена полиномиальной функцией второго порядка; калибровка системы и последующие измерения должны осуществляться при фиксированном фокусном расстоянии; анодные токи и длительность экспонирования не влияют на величину КПП; чувствительность системы при прочих равных условиях определяется эффективным атомным номером материала используемого фантома.

По разработанному алгоритму с использованием измеренных значений КПП вычислялись значения анодного напряжения и суммарной фильтрации. Максимальная погрешность полученных значений анодного напряжения составляет 5,7% , а суммарной фильтрации 1 мм Al. Для сравнения погрешность Piranha по анодному напряжению составляет 2,5% по СФ 0,3 мм

Al, погрешность УКРЭХ по анодному напряжению 5%. В нашем случае результат отклонения на фиксированной «установке» по анодному напряжению не превышает 4,8% и по СФ 1 мм Al или 45% для данного значения суммарной фильтрации.

Практическая значимость работы заключается в том, что выполнены поисковые исследования, на основе которых предложены новые методы неинвазивного измерения анодного напряжения и суммарной фильтрации излучения, разработан действующий макет радиационного киловольтметра, получены результаты моделирования и испытаний в диапазоне анодных напряжений 40-120кВ.

Созданная ССТ РДА внедрена на ЗАО «Уралрентген», где осуществляется производство палатных аппаратов с дополнительной опцией самотестирования по анодному напряжению и суммарной фильтрации. Данная система применяется также в качестве экспериментального стенда для проведения лабораторных работ и выполнения научно-исследовательской работы студентами, обучающимися на кафедре проектирования и технологии радиоэлектронных средств ОГУ.

Список литературы

- 1. Гигиенические требования к устройству и эксплуатации рентгеновских кабинетов, аппаратов и проведению рентгенологических исследований: 2.6.1.1192-03. – М.: ФЦГСЭН, 2003.- 76с.*
- 2. Медицинское электрическое оборудование. Дозиметрические приборы, используемые для неинвазивного измерения напряжения на рентгеновской трубке в диагностической радиологии: ГОСТ Р МЭК 61676-2006. – М.: Стандартинформ, 2007.- 24 с.*
- 3. Гамалей К.А., Муслимов Д.А., Скрынников И.Ю., Лелюхин А.С. Определение напряжения генерирования рентгеновского излучения по отношению интенсивностей прямого и рассеянного пучков // V Троицкая конференция «Медицинская физика и инновации в медицине» (ТКМФ-5). Сб. материалов. Том 1. – Троицк, 2012. – С. 411 – 413.*
- 4. Карягин М.А., Муслимов Д.А., Лелюхин А.С. "Модуль расчета коэффициента приведенного рассеяния для модели радиационного киловольтметра". Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2012618284 от 12.09.2012. Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам.*

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ ГРЕТЦЕЛЯ

Кислов Д.А., Пономаренко Д.В.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

На сегодняшний день фотовольтаика - одна из наиболее динамично развивающихся областей науки и техники. Извечная проблема энергетического потребления растущего общества, привлекает особое внимание к находкам и открытиям в области фотовольтаических технологий. Абсолютным хозяином рынка солнечных батарей являются фотовольтаические устройства на основе кремния. Но проблемы связанные с их производством и эксплуатацией заставляют ученых обращать внимание на использование других материалов для создания солнечных батарей.

Одним из наиболее современных и перспективных представителей третьего поколения солнечных батарей являются ячейки Гретцеля или электрохимические фотовольтаические элементы на основе диоксида титана. Благодаря разработкам М. Гретцеля (Michael Graetzel) [1], сегодня к солнечным батареям, сенсibilизированным красителем, проявляется повышенное внимание.

Ряд преимуществ делают такие устройства не только востребованными на рынке продаж, но и конкурентными относительно абсолютных хозяев рынка - кремниевых солнечных батарей. Солнечные батареи этого типа во многом перспективны, поскольку изготавливаются из дешёвых экологически чистых материалов и не требуют сложной аппаратуры при производстве. Ячейки имеют простую структуру, в хорошей степени устойчивы к температурным перепадам, эффективно поглощают излучение при разных углах падения, долговечны и просты в эксплуатации.

Работы над улучшением характеристик ячейки Гретцеля постоянно ведутся. Одним из перспективных способов решения данной проблемы является использование в конструкции солнечной батареи специально сформированных кластеров из наночастиц обладающими плазмонными свойствами.

В последние годы плазмонные свойства металлических наночастиц вызывают огромный интерес у исследователей. Одной из замечательных особенностей металлических наночастиц является генерация очень сильных локальных электрических полей (так называемое ближнее поле или поле в ближней зоне) при поглощении квантов света определенной частоты (плазмонный резонанс). У молекулы красителя или полупроводниковой квантовой точки попадающей в зону такого усиленного электрического поля в значительной степени меняются различные оптические характеристики, в частности сечение поглощения и сечение рассеяния. Так, например, в следующих работах, большое внимание уделяется исследованиям влияния наночастиц определенных размеров и формы на скорости радиационных и безызлучательных переходов в молекулах [2,3,4].

В данной работе предпринята попытка исследовать влияние металлических наночастиц с плазмонным резонансом на механизмы работы электрохимических фотовольтаических элементов (солнечных батарей) на основе наноструктурированного диоксида титана (рис. 1).

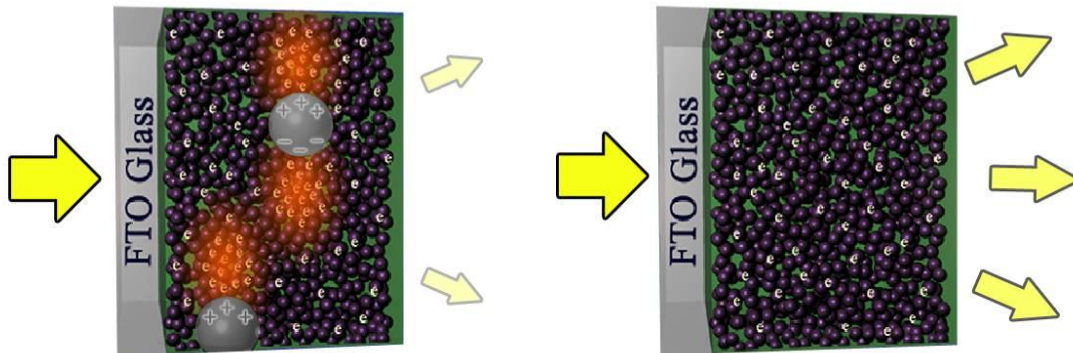


Рис. 1. Демонстрация основной идеи работы. Молекулы красителя в ячейке Гретцеля, попавшие в область локально усиленного ближнего поля металлической наночастицы, генерируют больше свободных носителей заряда.

ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Основой ячейки Гретцеля являются стекла с проводящим покрытием (покрытие: $\text{SnO}_2:\text{In}$, сопротивление квадрата $\sim 58 \text{ Ом}$) (рис. 2). На стекла слоем толщиной 30-40 мкм наносилась паста из наночастиц диоксида титана. При приготовлении пасты нанопорошок TiO_2 (диаметр наночастиц $\sim 25\text{нм}$) смешивался с уксусной кислотой с добавлением неионогенного ПАВ Triton-X100. Для эффективного диспергирования наночастиц в растворе использовалась ультразвуковая ванна (время ультразвуковой обработки $\sim 30\text{-}40$ минут). После нанесения пасты образцы сушились на воздухе при комнатной температуре, это необходимо для снятия механических напряжений в слое наночастиц TiO_2 .

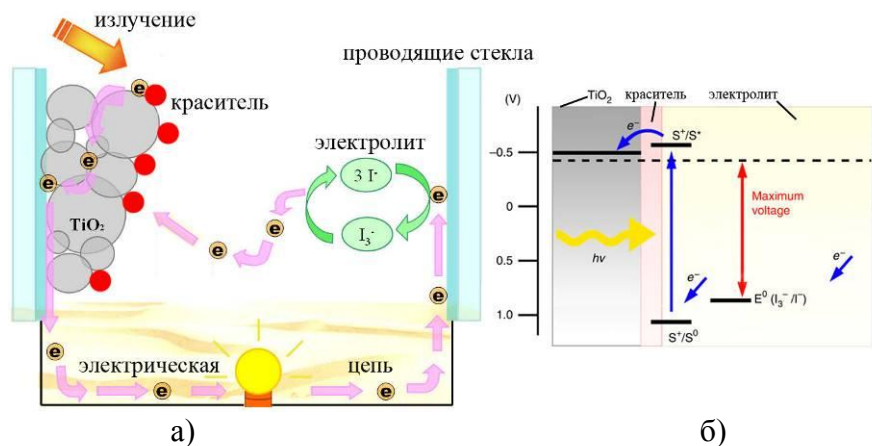


Рис. 2. – а) Устройство и схема работы ячейки Гретцеля, б) энергетическая диаграмма уровней

После полного высыхания образцы помещались в муфельную печь, где отжигались в течение 145 минут при специальном температурном режиме (рис. 3). При этом все органические вещества в образце полностью разлагаются от температуры и сгорают, а наночастицы диоксида титана спекаются между собой и с проводящей поверхностью стекла, образуя единый нанопористый слой полупроводника.

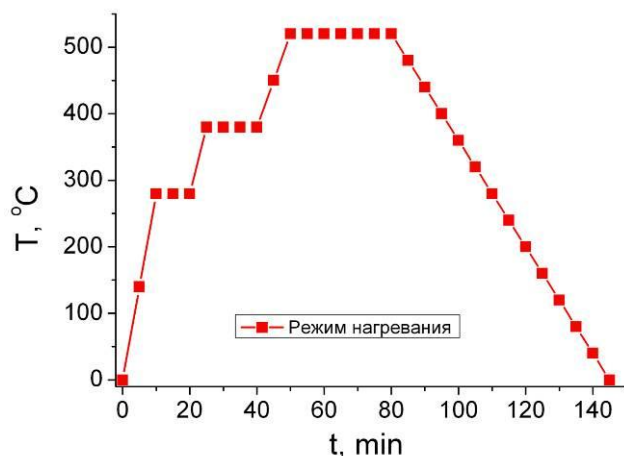


Рис. 3. Температурный режим отжига стекла с нанесенной пастой TiO₂

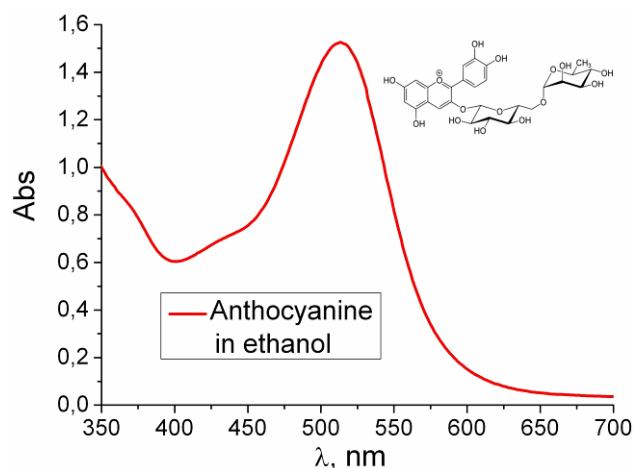


Рис. 4. Спектр поглощения антоцианина в этаноле

После спекания на слой полученного нанопористого полупроводника методом полива наносился экстракт антоцианина в этиловом спирте (рис. 4), молекулы которого высаживаются на поверхности наночастиц и образуют при этом крепкие химические связи. Индикатором связи красителя с диоксидом титана было полное обесцвечивание раствора красителя с одновременным окрашиванием пористого слоя (цвет менялся с белого на фиолетовый). Время окрашивания составляло 30 мин.

Подготовленный таким образом рабочий электрод соединялся с контрэлектродом через диэлектрический разделитель (толщина ~100 мкм). На контрэлектрод предварительно наносился углеродный катализатор. Между электродами заливался электролит (рис. 2). В качестве электролита был использован раствор йода I₂ (0,05 М) с йодовой солью KI (0,5 М), на основе этиленгликоля. Это создает окислительно-восстановительные ионные пары 3I⁻ и I³⁻ [5].

В результате был собран стабильно работающий образец (рис. 5) и измерены его основные параметры такие как: вольт-амперная характеристика (ВАХ), кривая генерируемой мощности, фактор заполнения, напряжение холостого хода, ток короткого замыкания, КПД и др (рис. 6).

Фактор заполнения вычисляется по формуле:

$$FF = \frac{V_M \cdot I_M}{V_{OC} \cdot I_{SC}} \quad (1)$$

где V_M – напряжение ячейки, при котором достигается максимальная мощность, I_M – ток ячейки, при котором достигается максимальная мощность, V_{OC} – напряжение холостого хода, I_{SC} – ток короткого замыкания.

Зная основные параметры солнечного элемента, фактор заполнения и параметры источника света, можно рассчитать коэффициент полезного действия солнечной батареи.

$$\eta = \frac{V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF}{P_L} \cdot 100\% \quad (2)$$

При этом мощность светового потока P_L пересчитываем с учетом площади солнечной батареи.

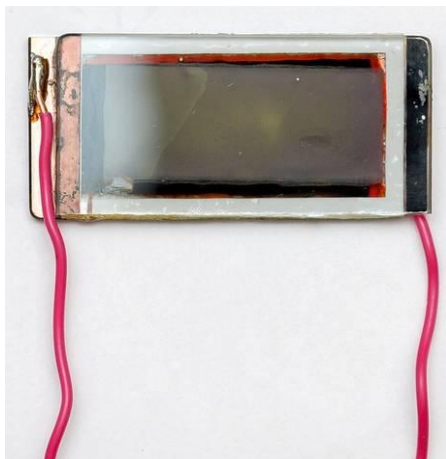


Рис. 5. Ячейка Гретцеля в сборе

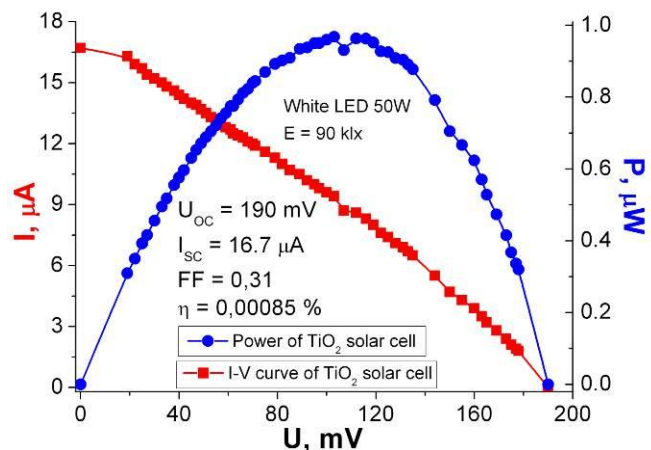
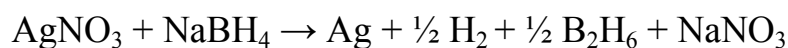


Рис. 6. Вольтамперная характеристика и основные параметры ячейки Гретцеля

Кроме стандартных ячеек Гретцеля в работе подготавливались образцы солнечных элементов с наночастицами серебра внедренными в нанопористый слой TiO_2 . Ниже описана методика получения таких частиц.

Наночастицы были синтезированы методом химического восстановления [6,7]. В 30 мл охлажденного водного раствора 0.002M борогидрида натрия ($NaBH_4$) при интенсивном перемешивании по капле добавлялся 2 мл 0.001M нитрата серебра ($AgNO_3$) в (с частотой приблизительно 1 капля в секунду).



При этом менялась окраска раствора сначала с бесцветной на светло-желтую, а затем на темно-коричневую, что свидетельствует об образовании в объеме нанокластеров серебра. Для предотвращения агрегации коллоидных наночастиц в подогретый раствор добавляем порошкообразный поливиниловый спирт (ПВС), чтобы получился 4%-ый раствор ПВС. На рисунке 7 представлен спектр поглощения водного раствора серебряных наночастиц, на котором ярко выражен пик плазмонного резонанса. Для полученных образцов максимум резонансного поглощения приходится на длину волны $\lambda_{max} = 415$ нм, что соответствует литературным данным [6,7].

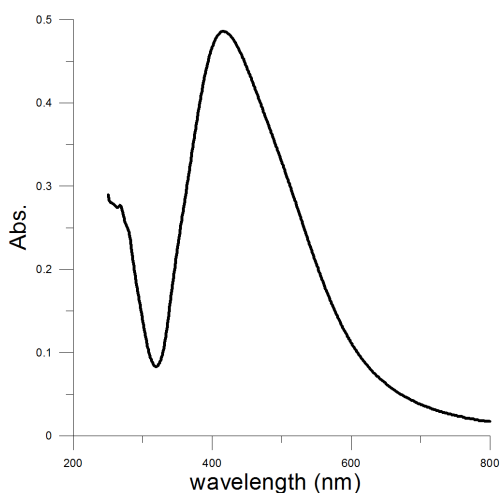


Рис. 7. Спектр поглощения водного раствора наночастиц серебра

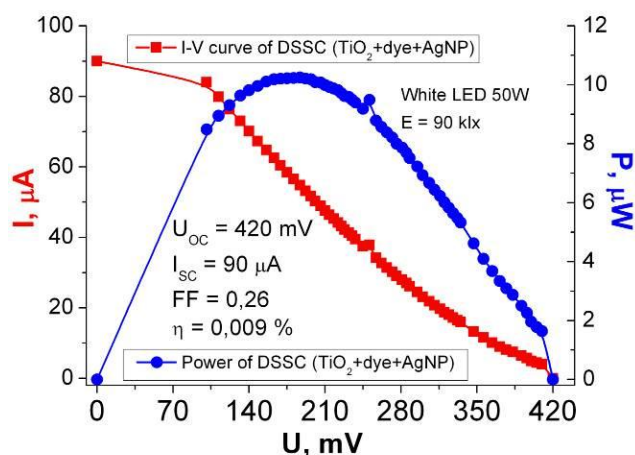


Рис. 8. Вольтамперная характеристика и основные параметры ячейки Гретцеля с внедренными наночастицами серебра

Внедрение наночастиц серебра происходило на этапе приготовления пасты из нанопорошка TiO_2 . Таким образом наночастицы серебра оказываются равномерно распределены по объему полученного нанопористого слоя полупроводника.

На рисунке 8 представлены вольт-амперная характеристика и другие параметры полученных ячеек Гретцеля с внедренными наночастицами серебра.

Сравнивая кривые и параметры на рисунках 6 и 8 можно видеть, что добавление в конструкцию ячейки Гретцеля наночастиц серебра существенно меняет параметры работы образцов. Так при добавлении в пористый слой TiO_2 наночастиц серебра происходит увеличение КПД ячейки примерно в 10,6 раза. При этом также значительно увеличиваются ток короткого замыкания и напряжение холостого хода.

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ЕМКОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЯЧЕЙКИ ГРЕТЦЕЛЯ

При работе электрохимическая ячейка на основе диоксида титана обнаруживает высокую инертность параметров при включении и отключении источника света. Объяснение этому дает механизм накопления заряда в двойном слое, который образуется при контакте электролита и проводящей поверхности. Граница раздела двух сред играет роль своеобразного электролитического конденсатора, а сам образец приобретает некоторую емкость. Известно, что емкость конденсатора сильно зависит от расстояния между его обкладками и их площади. В нашем случае расстояние между обкладками минимально, так как это граница раздела двух сред (межмолекулярное расстояние), а пористая структура наночастиц диоксида титана образует большую удельную поверхность, которая имеет контакт с электролитом, то можно предположить, что емкость полученных солнечных ячеек будет немалой.

На рисунке 9 представлена эквивалентная электрическая схема ячейки Гретцеля. Сопротивление R_s отвечает за потери в электрической цепи, γ_w показывает сопротивление диффузии электронов через пористую структуру полупроводника, γ_k показывает сопротивление стока электрона из полупроводника в электролит, C_μ – это емкостная характеристика двойного электрического слоя на контакте полупроводник-электролит, $R_{FTO/EL}$ – сопротивление стока на контакте проводящее стекло-электролит, $C_{FTO/EL}$ – емкость на этом контакте, R_{CE} – сопротивление стока на контакте активатор контрэлектрода-электролит, C_{CE} – емкость на этом контакте, Z_d параметр, определяемый коэффициентом диффузии электролита [8].

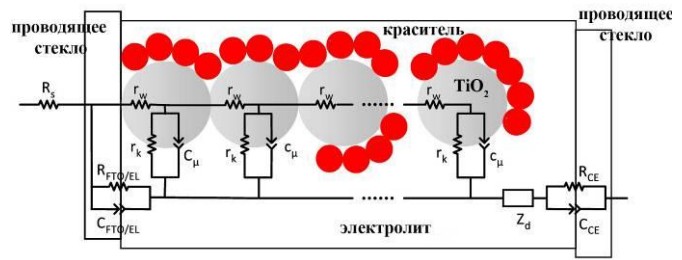


Рис. 9. Эквивалентная электрическая схема ячейки Гретцеля [8]

Имеющуюся схему можно упростить (рис. 10). Если сопротивление диоксида титана в полученном образце больше чем сопротивление проводящих стекол, то можно воспользоваться схемой изображенной на рисунке 10а. При противоположной ситуации можно воспользоваться схемой на рисунке 10б. В исследуемых образцах на наш взгляд реализуется вторая ситуация.

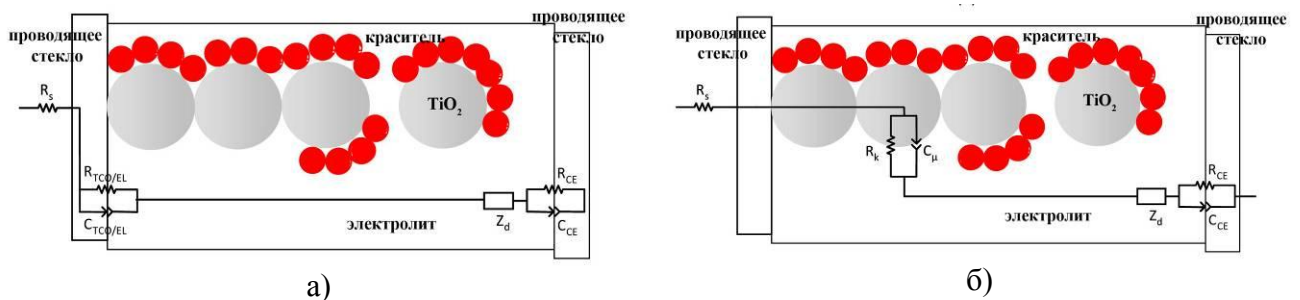


Рис. 10. Упрощенная эквивалентная электрическая схема ячейки Гретцеля а) проводимость $TiO_2 < FTO$, б) проводимость $TiO_2 > FTO$ [8]

Для изучения емкостных свойств образцов были проведены эксперименты по наблюдению отклика образцов на освещение непрерывным источником света. Для этого использовался непрерывный неодимовый лазер АТС 53-250 с гармоникой 532 нм.

На рисунке 11 представлены кинетические кривые отклика напряжения холостого хода ячеек на стационарное световое воздействие. Видно, что выход на свои рабочие параметры и выключение ячеек происходит не мгновенно, а с затяжкой по времени. Если использовать модель ячейки представленную на рисунке 10б, то эту затяжку можно объяснить зарядкой и разрядкой конденсатора.

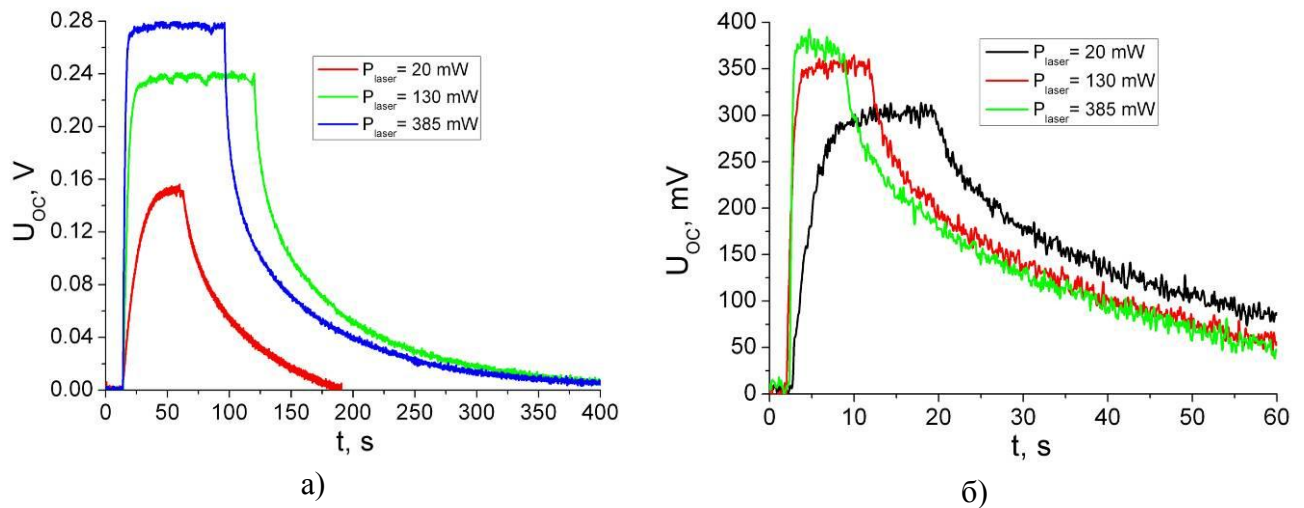


Рис. 11. Отклик ячеек Гретцеля на стационарное световое возбуждение а) стандартной ячейки Гретцеля, б) ячейки с наночастицами серебра.

Действительно, исследование показало, что поведение нарастающей $U_1(t)$ и спадающей $U_2(t)$ частей кинетических кривых для разных мощностей светового источника хорошо описываются экспоненциальным законом:

$$U_1(t) = U_0 \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right); \quad U_2(t) = U_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (3)$$

где τ_1 – время нарастание напряжения в e раз при включении лазера (время зарядки конденсатора), τ_2 – время падения напряжения в e раз при выключении лазера (время разрядки конденсатора). Можно предположить, что параметр τ должен зависеть от распределенных параметров ячейки, таких как сопротивление и емкость:

$$\tau = R \cdot C \quad (4)$$

На рисунке 12 приведены графики сравнения параметров τ_1 и τ_2 для образцов с наночастицами серебра и без них при различных мощностях источника света. Видно, что параметр τ_1 зависит от мощности источника света,

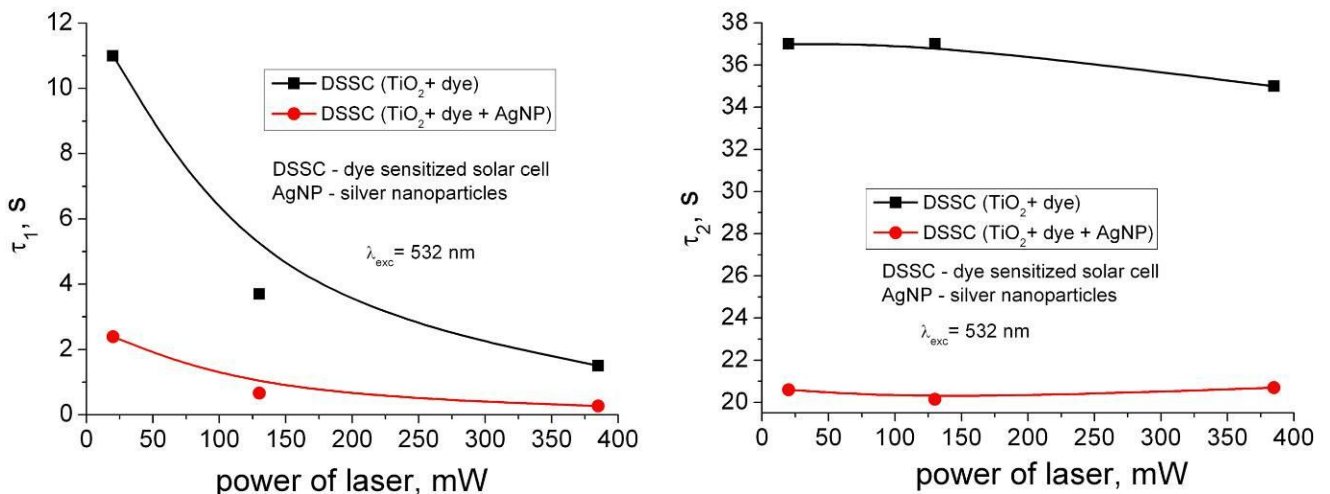


Рис. 12. Зависимость параметра а) τ_1 и б) τ_2 от мощности излучения лазера для ячейки Гретцеля с наночастицами серебра и стандартной ячейки Гретцеля

чем больше мощность источника света, тем быстрее батарея выходит на стационарный режим работы и наоборот. Напротив параметр τ_2 от мощности светового источника не зависит.

Следует отметить, что описанная выше зависимость параметров τ_1 и τ_2 от мощности источника света остается справедливой и для образцов с внедренными наночастицами серебра. Однако сами значения этих параметров для таких ячеек становятся гораздо меньше.

Таким образом, внедрение наночастиц металла в конструкцию фотовольтаических ячеек Гретцеля приводит к улучшению основных параметров работы, таких как КПД, ток короткого замыкания, а также уменьшает паразитную емкость, тем самым работа ячеек становится менее инертной.

Информация, полученная в результате проведенного исследования может лечь в основу метода повышения эффективности работы электрохимических солнечных ячеек сенсibilизированных красителями (DSSC - dye-sensitized solar cell).

Работа поддержана РФФИ (проект № 12-08-31380-мол_а).

Список литературы

1. **Brian O'Regan, Michael Gratzel** A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films // *Nature*, 1991, 353 (6346): 737–740.
2. **Govorov A.O., Jaebeom Lee and Kotov N.A.** Theory of plasmon-enhanced Forster energy transfer in optically excited semiconductor and metal nanoparticles // *Physical Review B*, - 2007, - Vol. 76, - P. 125308.
3. **Кислов Д.А., Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М.** Ускоренный режим безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами вблизи проводящих тел // *Вестник ОГУ*. 2011. – Т. 123, -№ 4, - С. 128 – 135.
4. **Кучеренко М.Г., Кислов Д.А., Чмерева Т.М.** Возможности улучшения характеристик сканирующего ближнепольного оптического микроскопа за счет плазмонно-резонансного увеличения скорости безызлучательного переноса энергии // *Российские нанотехнологии*. 2012, Т.7.№1-2. С.71.
5. **Ying LiI.** Photoelectrochemistry for Red Cabbage Extract as Natural Dye // *International Journal Electrochemistry*. – 2013. – Vol. 8.
6. **Sally, D.** Synthesis and Study of Silver Nanoparticles // *Journal of Chemical Education*. – 2007. - Vol. 84. - № 2.
7. **Maribel, G.** Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity // *PWASET*. - 2008. - Vol. 33.
8. **Andrade, M.** Study and characterization of Gratzel solar cells // *University of Porto*. – 2010.

СИСТЕМНО-ПРОЦЕССУАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ КРИТИЧЕСКОГО МЫШЛЕНИЯ СТУДЕНТА ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНЫХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ

Климова Т.В.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

В настоящее время, намечается тенденция к интеграции сферы высшего образования с профильными научными исследованиями. Потому актуальна ориентация высшего образования на формирование и дальнейшее развитие названных выше навыков и компетенций инновационного характера. Данное положение находит отражение в «Стратегии инновационного развития Российской Федерации на период до 2020 года», Законе «Об Образовании», ФГОС ВПО, где подчеркивается необходимость получения специалистами образования, направленного на поиск, выявление и формулирование проблем, их решение путём обработки больших объёмов разнообразной информации и получения нового знания в контакте с другими людьми. А это значит, что существует потребность в личности, способной самостоятельно ставить цели, принимать решения по их достижению, устанавливать взаимодействие с другими людьми, проявлять инициативу и гибкость при обсуждении проблемы/спорного вопроса в коллективе, другими словами, в личности, способной критически мыслить и самостоятельно развиваться.

Для формирования критического мышления студента естественнонаучных специальностей нами была разработана системно-процессуальная модель. Созданная модель формирования критического мышления студента естественнонаучных специальностей будет функционировать в том случае, если будут учитываться особенности критического мышления, а также потенциал естественнонаучного образования.

Педагогические условия реализуются через системно-процессуальную модель формирования критического мышления студента естественнонаучных специальностей, как мысленно представленную или материально реализуемую систему, которая, по В.А. Штоффу, отражает объект исследования и способна замещать его, причем ее изучение дает новую информацию об объекте исследования (рис.1.).

Системно-деятельностный подход позволяет реализовывать педагогическую технологию, направленную на конструирование процесса обучения, побуждая студента думать, искать, а не только заучивать материал. Г.И. Шукиной показано, что именно на основе деятельности совершается системное и последовательное формирование у обучаемого саморегуляции и позиции субъектности в учебной деятельности.

Одним из этапов формирования критического мышления студентов естественнонаучных специальностей является реализация педагогического условия, отражающего содержание учебного материала, а именно: *использование гуманитарных технологий с учётом педагогического*

потенциала ЕНО при целенаправленном отборе и организации учебных материалов (первое педагогическое условие). Отбор учебных материалов

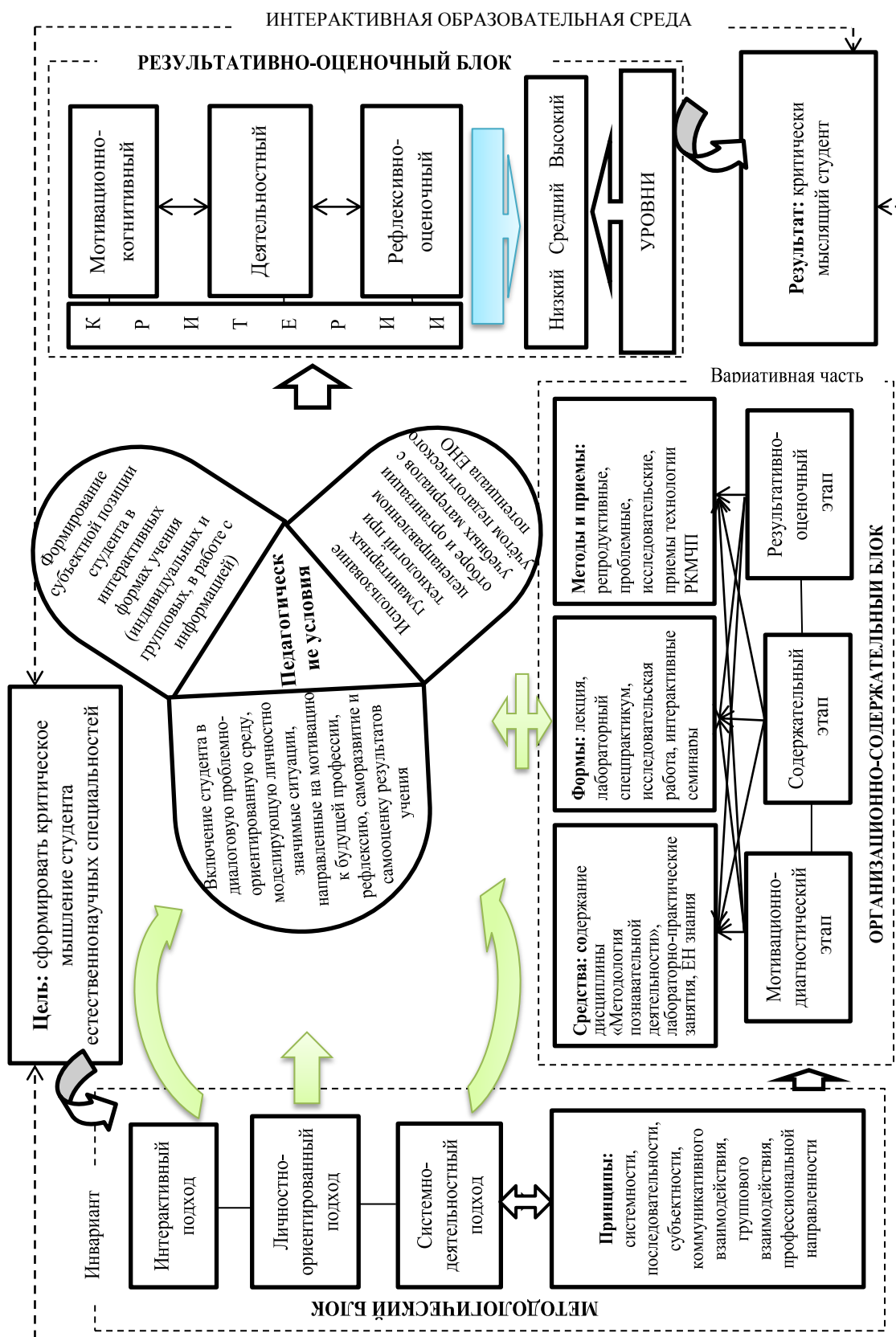


Рис. 1. Системно-процессуальная модель формирования критического мышления студента естественнонаучных специальностей

проводился, полагаясь на дидактические принципы. Данное условие вытекает из системно-деятельностного подхода, положения которого позволяют объединить все виды деятельности студента, ведущие к разрешению проблемных ситуаций, и формировать представление о процессе достижения результата как о системе. В нашем исследовании на его основе осуществляется системное использование технологии развития критического мышления через чтение и письмо (технология РКМЧП) при организации деятельности студента. С.И. Заир-Бек, И.В. Муштавинская замечают, что изучение одной темы традиционно, а другой - в соответствии с принципами технологии критического мышления, может привести к восприятию самой технологии как игры и в дальнейшем будет сложно рассчитывать на доверие учеников к преподавателю. Принимая данный аспект во внимание, мы системно применяли технологию РКМЧП на протяжении всей опытно-экспериментальной работы. В то же время, использование приемов и стратегий РКМЧП студентами в опытно-экспериментальной работе проходило с учетом личностных предпочтений и индивидуальных особенностей. Данный аспект обосновывает выбор личностно-ориентированного подхода, и обуславливает включение когнитивного компонента в модель формирования критического мышления, для возможности выбора студентом своего способа структурирования информации.

Использование того или иного приема в практике студента, из множества возможных, является его личным желанием (предпочтением), поэтому включение личностно-ориентированного подхода способствует достижению результата в понимании материала. Основанием для этого служат исследования И. С. Якиманской, которая видит личностно-ориентированное обучение как такое обучение, где главным является личность учащегося, ее самобытность, самооценку, где субъективный опыт каждого сначала раскрывается, а затем согласовывается с содержанием образования. Подробнее о способах формирования критического мышления студента естественнонаучных специальностей было рассмотрено в статье [2].

Из принципа субъектности вытекает, что необходимо создать такие условия, чтобы студент не заучивал материал, а сам его отбирал, изучал, анализировал и делал собственные выводы. Опираясь на стратегии инновационного развития Российской Федерации до 2020 года и соглашаясь с выводами С.А. Паничева, указывающего на необходимость подготовки специалистов нового типа, которые умеют творчески и широко мыслить, способны самостоятельно принимать решения и осознавать личную и корпоративную ответственность за совместные результаты, мы сформулировали второе педагогическое условие - ***включение студента в диалоговую проблемно-ориентированную среду, моделирующую личностно значимые ситуации, направленные на мотивацию к будущей профессии, саморазвитие и самооценку результатов учения.***

Практический опыт студентов является лишь предпосылкой для начала поиска новой информации, условием его анализа и получения иных результатов, диагностика и прогнозирование которых позволяют обогатить

ранее имевшийся опыт (А.П. Панфилова). В процессе интерактивного обучения, в чём и состоит его ценность, студенты приобретают опыт межличностного и группового взаимодействия для коллективного принятия решений на материале, имитирующем профессиональную деятельность. При таком обучении меняется роль преподавателя, его активность уступает активности студентов. Задачей преподавателя становится внешнее управление и развитие через организацию взаимодействия участников, создание условий для их инициативы и творческого поиска решений конкретных задач и выхода из ситуаций, установление обратной связи.

Выбор интерактивного подхода, основанного на понимании взаимодействия и общения не только как средства, но и как цели и содержания профессионального обучения (Л. К. Гейхман), позволило сформулировать третье педагогическое условие: ***формирование субъектной позиции студента в интерактивных формах учения (индивидуальных и групповых, в работе с информацией)***. Оценка педагогических условий формирования критического мышления студента представлена в статье [3].

В работе с информацией у студента формируется собственная точка зрения, которую он обсуждает в группе. Задача преподавателя при реализации данного педагогического условия - направлять коммуникативную деятельность студентов. В связи с этим рассмотрим три модели взаимодействия, выделенные Н.В. Казариновой [5].

Линейная модель изображает коммуникацию как действие, в рамках которого отправитель кодирует идеи и чувства в определенный вид сообщения и затем отправляет его получателю, используя какой-либо канал (речь, письменное сообщение и т. п.). Если сообщение достигло получателя, преодолев разного рода «шумы», или помехи, то коммуникация считается успешной. Однако, существуют два типа «шумов», блокирующих коммуникацию: физический и психологический. Наличие одного из них искажают сообщение, которое хотел донести отправитель. В связи с этим автор замечает, что это позволяет рассматривать коммуникацию как однонаправленный процесс – от отправителя к получателю. Подобный способ передачи сообщений характерен в большей мере для письменной коммуникации.

Интерактивная модель в качестве обязательного элемента коммуникативного процесса вводит обратную связь, наглядно демонстрируя кругообразный характер коммуникации: отправитель и получатель сообщения последовательно меняются местами.

Трансакционная модель представляет коммуникацию как процесс одновременного отправления и получения сообщений коммуникаторами. В каждый конкретный момент мы способны получать и декодировать сообщения другого человека, реагировать на его поведение, и в то же самое время другой человек получает наши сообщения и отвечает на них. Эта модель позволяет увидеть, что дискретный акт коммуникации трудно отделить от событий, которые ему предшествуют и следуют за ним. Таким образом,

коммуникация представляет собой процесс, в котором люди формируют отношения, взаимодействуя друг с другом.

Взаимодействие преподаватель-студент, студент-преподаватель и студент-студент, согласно нашей модели, проходит по транзакционной модели. Чем выше уровень критического мышления, тем проще студенты вступают в коммуникативное взаимодействие по транзакционной модели. Реакция на сообщения оппонента показывает: у студента сформировалась критичность как личностное качество, т.к. он воспринимает суждения оппонента не как априори неправильную позицию, а как одну из точек зрения, прежде чем принять которую, необходимо тщательно взвесить все факты. Это аргумент для использования транзакционной модели в формировании критического мышления студентов.

Работая в малой группе, студент не только является ее членом, но и несет ответственность за принятые ею решения, однако, будущему специалисту, прежде чем нести ответственность за решения принятые группой, необходимо самому быть готовым нести ответственность за собственные выводы, обосновывая их, аргументировано доказывая свою точку зрения.

Исходя из рассмотренных подходов, для процесса формирования критического мышления студентов естественнонаучных специальностей нами были выделены методологические принципы формирования критического мышления естественнонаучных специальностей: системности, последовательности, субъектности, стимулирования самообучения и самовоспитания, коммуникативного взаимодействия, профессиональной направленности.

Вышеперечисленные педагогические условия обеспечивают результат при комплексном использовании, характеризуются взаимообусловленностью каждого следующего из предыдущего.

Список литературы

- 1. Гейхман, Л.К. Интерактивное обучение общению: подход и модель. / Л.К. Гейхман. – Пермь: Перм. гос. ун-та, 2002. – 260 с.*
- 2. Климова, Т.В. Способы формирования критического мышления студента / Т.В. Климова // Вестник Оренбургского гос. ун-та. - Оренбург, 2012. - № 2. - С. 55-62.*
- 3. Климова, Т.В. Оценка педагогических условий формирования критического мышления студента (на примере естественнонаучных специальностей ОГУ) / Т.В. Климова // Вестник Оренбургского гос. ун-та. - Оренбург, 2012. - № 1. - С. 4-9.*
- 4. Загашев И.О. Критическое мышление: технология развития. / И.О. Загашев, С.И. Заир-Бек. – СПб: Альянс «Дельта», 2003. – 284 с.*
- 5. Куницына, В.Н. Межличностное общение. Учебник для вузов. / В.Н. Куницына, Н.В. Казаринова, В.М. Погольша. – СПб.: Питер, 2002. – 544 с.*
- 6. Муштавинская, И.В. Технология развития критического мышления на уроке и в системе подготовки учителя: учеб.-метод. пособие. / И.В.*

Муштавинская. – СПб.: КАРО, 2009. – 144 с.

7. **Панфилова, А.П.** *Инновационные педагогические технологии : Активное обучение : учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / А.П. Панфилова.* – М. : Академия, 2009. – 192 с.

8. **Штофф, В.А.** *Роль модели в познании / В.А. Штофф.* – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1963. – 128 с.

9. **Якиманская, И.С.** *Технология личностно-ориентированного обучения в современной школе. / И.С. Якиманская.* - М.: Сентябрь, 1996. – 96с.

СТОЙКОСТЬ К ТЕРМИЧЕСКОМУ УДАРУ КЕРАМИКИ ИЗ МОНТМОРИЛЛОНИТ СОДЕРЖАЩЕЙ ГЛИНЫ

Кожемякина О.А., Четверикова А.Г.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

В мире современных материалов керамике принадлежит заметная роль, обусловленная широким диапазоном разнообразных физических и химических свойств. Ее перспективность обусловлена рядом факторов: высокая доступность сырья, невысокая энергоемкость производства, которое не загрязняет окружающую среду, как металлургия и т.д. В частности, у распространенных керамических материалов термическая устойчивость намного превышает стойкость большинства сталей и сплавов [1].

В качестве объектов исследования выбраны керамические материалы из монтмориллонит содержащей глины из предместья г.Оренбурга, с известным фазовым и химическим составами [2].

Из нативной глины путем ручного отсева на трех ситах: 0,63; 0,16 и 0,04 мм получили различные фракции. Проход после первого сита и остаток на 2-ом образовали фракцию А, проход после второго сита и остаток на третьем – фракцию В. Исследования по определению стойкости образцов из данного керамического материала к умеренным теплосменам показали [3], что фракция А более чувствительна к термонагрузкам, поэтому в шихте использовали только порошки фракции В. Керамическую массу получали затворяя указанную фракцию дистиллированной водой и водным раствором желатина. Предварительно из массы удалили промыванием водорастворимые легкоплавкие соли К и Na. Наличие легкоплавких водорастворимых солей К и Na значительно понижает термостойкость, из-за них образцы растрескиваются и темнеют, появляется большое количество остатка (следов разрушения) [3].

В данной монтмориллонит содержащей глине невысока доля каолинита и монтмориллонита, поэтому она мало пластична. Чтобы упростить формование изделий, было принято решение добавить в количестве технологической связки желатин. К временным технологическим связкам любого назначения предъявляется ряд требований. Они должны выгорать, не оставляя в изделии следов или оставляя его в безвредных количествах. Связка также должна смачивать минеральные частицы керамического порошка, образуя при этом на поверхности частиц сорбционные пластично-вязкие оболочки [4]. Таково подавляющее большинство технологических связок органического состава, к которым относится и желатин. Большинство применяемых в производстве керамики технологических связок органического состава является твердыми водорастворимыми веществами. Связующие свойства они приобретают, будучи растворены в воде и соответственно в органических жидкостях. Таким образом, воду также можно рассматривать как компонент технологической связки [4].

Цилиндрические образцы для термомеханических исследований готовили прессованием, согласно ГОСТ [5], диаметром и высотой 2,5 мм.

Затем их сушили на открытом воздухе в течение суток, после чего сушили в течение 4 часов при 120 °С в сушильном шкафу. Перед обжигом образцы проверяли на отсутствие видимых царапин, трещин и других дефектов. Керамический обжиг состоял из 6 этапов (рис.1). На I, III и V этапах температура в камере печи повышалась со скоростью 4÷6 °С/мин. На II и IV этапах проводили промежуточные выдержки: в районе 500 °С удаляется кристаллизационная вода из минералов, а согласно правилу Таммана при $T \geq 2/3T_{пл}$, начинает значительно развиваться твердофазная реакция. Выдержки позволили снизить градиент температуры по сечению образца, обеспечив более однородную структуру.

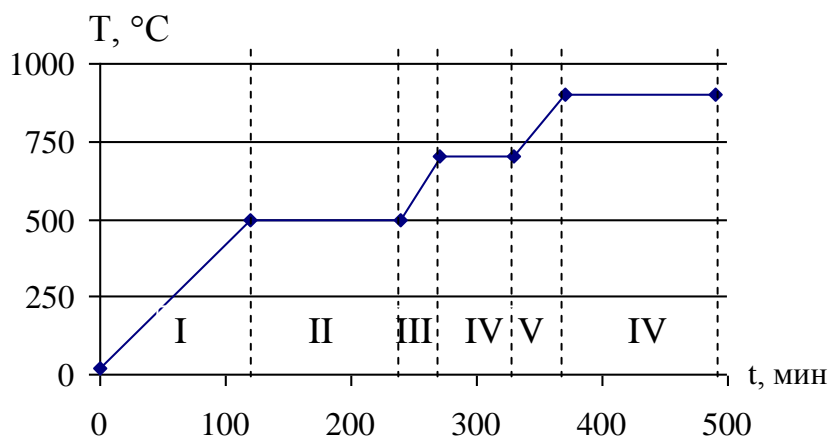


Рисунок 1 – Режим обжига в шесть этапов

Кроме того, авторами [6] получено, что в процессе теплового воздействия изменяется дисперсный состав частиц в пределах фракции, причем, характер этих изменений различается. Уменьшение размеров частиц при 500 °С связано с деагломерацией частиц,

выгоранием органики и удалением слабо связанной воды, что должно сказываться на кинетике фазовых превращений.

Данные, полученные по РФА - спектрам, показали изменение относительного содержания Fe, исходное содержание которого составляло 10%. При 700 °С наблюдается минимум, связанный, вероятно, с частичным вхождением железа в вязкие твердые растворы, которые при 900 °С ($0,8T_{пл}$) образуют стеклофазу.

Испытания на стойкость к термическому удару проводили II методом согласно ГОСТ 24409-80. Он заключается в определении перепада температуры нагрева и охлаждения образцов, при котором на образцах появляется первые визуально заметные трещины. Серия термоударов заключалась в пошаговом прибавлении температуры начиная с 300 °С, шагом 50 °С. Эти значения определены на основании проведенных ранее экспериментов [3,7]. Образцы из глины с фракцией А показали самый низкий коэффициент термостойкости при умеренных теплосменах, в то время как партия образцов из промытой от водорастворимых солей глины с фракцией В, оказались перспективными, показав меньшую потерю в массе.

Партию из 10 образцов комнатной температуры быстро помещали в муфельную печь резистивного нагрева типа СНОЛ с воздушной атмосферой нагретую до 300 °С. После 30 минутной выдержки образцы резко охлаждали в проточной воде при температуре 20 °С в течение 10 минут. Затем их сушили

при температуре 120 °С в течение 4 часов и проверяли на наличие и количество трещин. Для усиления визуального эффекта, образцы прокрашивали в водном растворе органических красителей.

В начале проведения эксперимента, когда пошаговое прибавление температуры составляло 50 °С в обеих партиях образцов никак проявлений изменений в макроструктуре не заметили. После термоудара в 600 °С несколько образцов, затворенных желатиновым раствором, покрылись микротрещинами, а во время сушки растрескались по объему (рис.2).



Рисунок 2 – В + водный раствор желатина, $\Delta T = 600$ °С: макротрещины, x5 (а) и структура образца, x20 (б)

Как и предлагает методика, начиная с $\Delta T = 600$ °С, снизили шаг прибавления температуры до 50 °С. Через 2 цикла, т.е. при $\Delta T = 750$ °С, остальные образцы этой партии (на желатиновой связке) развалились при погружении в холодную воду.

На изображении, полученном с помощью цифрового оптического микроскопа Биомед ММР-1 видно (рис. 2, б), что структура образцов однородно-рыхлая с множеством пор.

Партия образцов, полученная на дистиллированной воде затворения, оказалась более стойкой к термическому удару, хотя после термоудара в 600 °С, при погружении в воду один из образцов раскололся на 2 части (рис. 3). Макротрещины разошлись к боковой поверхности образца от концентратора напряжений, находящегося в центральной части.

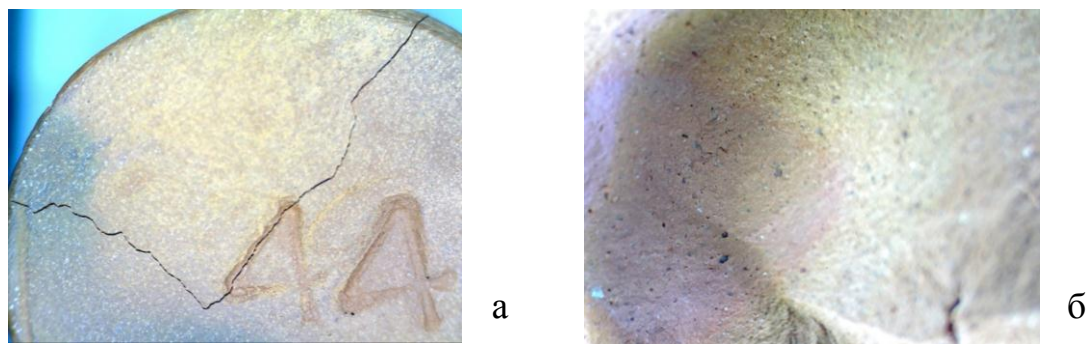


Рисунок 3 – В + дистиллированная вода затворения, $\Delta T = 600$ °С: макротрещины, x5 (а) и структура образца, x20 (б)

Эта партия образцов, как показано на рисунке 3, б выглядит более пропеченной, с однородной пористой структурой. Оставшаяся часть образцов

покрылась заметными микротрещинами только после термоудара в 800 °С. На этом эксперимент был остановлен.

Вывод, связующая добавка в виде желатина для образцов, стойких к термическому удару не подходит, для них $\Delta T \leq 600$ °С. Образцы, затворенные дистиллированной водой выдерживают термический удар до 800 °С.

Список литературы

1. **Третьяков, Ю.Д.** Введение в химию твердофазных материалов / Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев. – М.: Изд-во Моск. Ун-та : Наука, 2006. – 400с. ISBN 5-211-06045-8.
2. **Каныгина, О.Н.** Высокотемпературные фазовые превращения в железосодержащих глинах Оренбуржья / О.Н. Каныгина, А.Г. Четверикова, Д.А. Лазарев, Е.В. Сальникова // Вестник Оренбургского государственного университета. - 2010. - №6(112), июнь. - С.113-118.
3. **Казмала, О.А.** Повышение термостойкости керамических исследований из монтмориллонит содержащей глины за счет оптимизации физико-химических свойств шихты/ IX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 23-26 октября 2012г. / Сборник материалов. – М.:ИМЕТ РАН, 2012, 378-380 с.
4. Введение технологических связей при производстве технической керамики. Режим доступа: <http://phasad.ru/51.php>
5. Материалы керамические электротехнические. ГОСТ 24409-80. Межгосударственный стандарт. – Введ. 1980 – 15 – 10 (УИС 8-83, 7-84, 1-87, 10-89) Режим доступа: <http://files.stroyinf.ru/Data1/26/26829/>
6. **Анисина, И.Н.** Процесс формирования иерархически соподчиненных структур в керамической массе на основе монтмориллонит содержащей глины / И.Н. Анисина, О.Н. Каныгина // Иерархически организованные системы живой и неживой природы : материалы Международ. конф., 9-13 сентября 2013 г. – Томск, 2013. Электронное издание. – С.139-142.
7. **Кожмякина, О.А.** Метод определения термостойкости керамики из монтмориллонит содержащей глины Оренбуржья / О.А. Кожмякина, А.Г. Четверикова // «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры». Материалы Всероссийской научно-методической конференции (с международным участием); Оренбургский гос. ун-т. — Оренбург: ООО ИПК «Университет», 30 января – 1 февраля 2013г. 1080 – 1087 с.

ПРИЕМЫ ОРГАНИЗАЦИИ ДИАЛОГА С УЧЕБНЫМ ТЕКСТОМ ПО ФИЗИКЕ

Кучеренко М.А.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Герменевтический анализ регулируется принципом диалоговой природы текста. Согласно этому принципу, текст - это «застывшая речь», объективированная вовне (то есть имеющая внешнюю, объективную форму существования) и метод исследования его должен быть диалогическим.

В связи с этим одними из особых методологических средств герменевтики являются вопросно-ответные методики, с помощью которых осуществляется интерпретация и понимание текста.

Понять текст – значит найти в нем ответы на ряд вопросов, которые предопределены границами темы, структурно-содержательными особенностями текста и возможностями читателя. Эти возможности, как очевидно, определены его способностями, образованием, «словарем», ценностно-вкусовыми и мировоззренческими матрицами, а также имеющимися в собственном опыте читателя умениями понимания.

Обратим внимание на то, что в процессе герменевтического анализа, который происходит в вопросно-ответной форме, читатель не только должен реконструировать вопрос, ответом на который является текст, но и отнести этот вопрос к себе. Собственно, формулировка этого вопроса и ответ на него и являются завершением процесса понимания.

Существует шесть типов вопросов, которые в применении к физике имеют следующий вид:

- Простые вопросы, которые предполагают ответ в виде какого-либо факта или простого воспроизведения информации. Например: «Что такое колебательный процесс?», «Каковы границы применимости ньютоновской (классической) механики?».

- Уточняющие вопросы устанавливают обратную связь между собеседниками или между читателем и текстом. Например: «Если я правильно понял, то при колебательном процессе одна или несколько основных физических величин являются периодическими или почти периодическими функциями времени?», «То есть Вы говорите, что законы классической механики описывают движение макроскопических тел при нерелятивистских скоростях?».

- Объясняющие вопросы выявляют причинно-следственные связи. Например: «Почему Луна не падает на Землю?», «При каких условиях материальная точка движется по горизонтальной поверхности прямолинейно и равномерно?».

- Оценочные вопросы «выводят» читателя на оценку явлений, фактов, событий. Например: «Какую роль играет физика в формировании мировоззрения и ценностных установок человека?».

▪ Практические вопросы устанавливают взаимосвязь между теорией и практическими ее приложениями. Например: «На каком физическом принципе работает генератор переменного тока?», «Как можно применить на практике действие магнитного поля на движущийся электрический заряд?».

Рассмотрим различные приемы организации диалога с текстом.

В приеме «Чтение с остановками» используются символы и действия читателя, приведенные в таблице:

Символ и его значение	Что делает читатель во время чтения с остановками?
1. В – вопрос.	1. Читатель задает вопрос к тексту.
2. О – ответ.	2. Читатель самостоятельно формулирует ответ на авторский (явный или неявный) вопрос.
3. Д - дополнение	3. Читатель самостоятельно дополняет текст информацией из других источников информации.
4. СС – смысловая скважина.	4. Читатель «заполняет» смысловую скважину.
5. З – заглянуть в будущее.	5. Читатель самостоятельно делает выводы, математические преобразования, предположения о практическом выходе теоретических положений.
6. П – проверить себя.	6. Читатель проверяет себя, то есть сверяет свои выводы, математические преобразования с авторскими.

Покажем возможный вариант диалога со смысловым фрагментом учебного текста «Распределение Больцмана» (И.Е. Иродов, Физика макросистем. Основные законы. М.: 2001, с.58-60).

Текст «Распределение Больцмана »	Диалог читателя с текстом
<p>В отсутствии внешних сил средняя концентрация n молекул газа в состоянии термодинамического равновесия всюду одинакова. Если же газ находится во внешнем силовом поле, ситуация становится иной.</p> <p>Рассмотрим, например, поведение молекул газа, находящегося под действием силы тяжести. З П Если бы не было теплового движения, то все молекулы «упали» бы на поверхность Земли. Наличие же теплового движения мешает этому. В результате совместного действия этих двух факторов устанавливается некоторое равновесие, и</p>	<p>Возможно, под действием силы тяжести молекулы упадут на Землю. По-видимому тепловое движение будет как-то влиять на падение молекул.</p> <p>Вероятно, концентрация молекул газа у поверхности</p>

концентрация молекул становится зависящей от высоты. Как?
О Это и предстоит нам выяснить.

Пусть газ находится во внешнем поле потенциальных (консервативных) сил, действующих для простоты в одном направлении и зависящих только от координаты Z . При тепловом равновесии температура T должна быть одинакова по всей толщине газа, иначе бы возникли потоки тепла, и состояние газа не было бы равновесным.

Для определенности будем считать, что силы внешнего поля направлены вниз, а ось Z - вверх (рис.2.10). Выделим мысленно бесконечно узкий слой газа толщиной dz с площадью основания столба, равной единице ($S = 1$). Запишем условие равновесия этого слоя, используя гидростатический подход. На слой dz действует направленная вверх сила, обусловленная разностью давлений dp ($dp < 0$), и сила, действующая вниз со стороны внешнего поля. При равновесии должно соблюдаться равенство

$$dp = ndz \cdot F_z, \quad (2.32)$$

где F_z - проекция внешней силы, действующей на каждую молекулу. **С** Заметим, что левая и правая части этого равенства являются отрицательными. **В** **О**

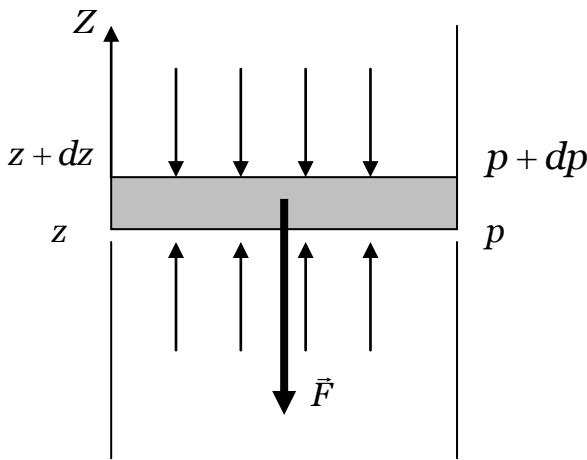


Рис.2.10

Из механики известно, что $F_z = - \frac{\partial U}{\partial z}$, где U - потенциальная энергия молекулы во внешнем поле. **З** **П** Поэтому (2.32) можно переписать так:

$$dp = - ndU. \quad (2.33)$$

Считая газ идеальным, т.е. подчиняющимся формуле $p = nkT$, представим левую часть (2.33) в виде $dp = dn \cdot kT$. Тогда эта формула примет вид

Земли будет больше, чем на некоторой высоте.

Так как выполняется

$$dpS = nSdz \cdot F_z = NF_z$$

(N - число молекул газа в объеме Sdz ; dpS - сила,

действующая на слой газа dz , направленная вверх), то справедливо равенство

$$dp = ndz \cdot F_z.$$

Почему левая и правая части равенства (2.32) отрицательны? Давление уменьшается в направлении оси OZ , а сила \vec{F} имеет отрицательную проекцию на ось OZ .

Возможно, мы получим зависимость распределения молекул в поле консервативных сил от потенциальной энергии молекулы U в этом поле.

$dn \cdot kT = -ndU$, или

$$\frac{dn}{n} = -\frac{dU}{kT}.$$

Проинтегрировав последнее уравнение, получим

$$\ln \frac{n}{n_0} = -\frac{U - U_0}{kT}. \quad (2.35)$$

Будем считать, что $U_0 = 0$, где $n = n_0$, тогда

$$n = n_0 e^{-U/kT}. \quad (2.36)$$

Это закон и выражает распределение Больцмана. **В 3**

П

С помощью (2.36) можно найти число молекул в интересующем нас элементарном объеме dV :

$$dN = ndV.$$

При этом следует иметь в виду, что объем dV может иметь, вообще говоря, не любую форму. Обязательным является выполнение условия: во всех точках объема dV концентрация n должна быть одинаковой.

Перед тем, как обсудить полученный закон (2.36) и выяснить его возможности, напомним, что приведенный вывод формулы (2.36) является чисто гидростатическим: в нем мы по сути рассматривали газ как сплошную среду, отвлекаясь от его молекулярной структуры. **В 3 Д**

Что можно определить с помощью закона распределения Больцмана?

Вероятно, можно применить закон распределения Больцмана для случая однородного поля сил тяжести.

Когда газ можно рассматривать как сплошную среду?

Возможно, газ можно считать сплошной средой только при большой концентрации молекул n .

С.60. Это допустимо лишь для достаточно плотных газов при наличии большого числа столкновений. Необходимо, чтобы средний пробег молекул между последовательными столкновениями был мал по сравнению с толщиной dz слоя. Только в этом случае имеет смысл говорить о давлении, которое действует на слой dz со стороны соседних слоев.

При анализе приведенного варианта осмысления текста становится очевидным, что читатель не только останавливается, размышляя над содержанием и делая необходимые пометки, но и многократно возвращается к различным элементам этого содержания.

В другом варианте проведения диалога «Приемы осмысления текста в ознакомительном чтении» существует другая система работы и, соответственно, другие символы для организации работы с информацией.

Уточним, что ознакомительное чтение всегда направлено на извлечение основной информации или выделение основного содержания текста.

Приведем необходимые для работы символы в таблице.

Символ и его значение	Что делает читатель во время ознакомительного чтения?
-----------------------	---

1. В - постановка перед собой вопроса и поиск ответа на него	1. Читатель ставит перед собой вопрос и ищет ответ на него в самом тексте, путем воспоминаний, путем рассуждений, путем обращения за информацией к Другому.
2. ВПр – постановка вопроса-предположения	2. Читатель ставит перед собой вопрос-предположение: Может быть, это происходит потому...?; Возможно, это объясняется?; Если рассмотреть..., то...?
3. АП – антиципация плана изложения	3. Читатель предвосхищает то, о чем будет говориться в тексте дальше.
4. АС – антиципация содержания	4. Читатель предвосхищает то, что именно будет излагаться в тексте дальше.
5. Р - реципация	5. Читатель мысленно возвращается к ранее прочитанному тексту и повторно осмысляет его под влиянием возникшей новой мысли.

Покажем вариант применения приемов осмысления текста в ознакомительном чтении к фрагменту текста «Распределение Больцмана» (И.Е. Иродов, Физика макросистем. Основные законы. М.: 2001, с.61-62).

Текст «Распределение Больцмана »	Диалог читателя с текстом
<p>Вернемся к формуле (2.36 : $n = n_0 e^{-U/kT}$). Рассмотрим подробнее случай изотермической атмосферы в однородном поле сил тяжести. В В этом случае $U = mgz$, где m - масса молекулы, и распределение Больцмана принимает вид:</p> $n = n_0 e^{-mgz/kT}. \quad (2.38) \text{ АП АС}$ <p>На рис. 2.12 показаны два графика этого распределения, 1 и 2. График 2 соответствует более высокой температуре (по сравнению с графиком 1). Произведение $n(z)dz$ равно числу молекул в слое толщиной dz на высоте Z в вертикальном столбе, площадь которого равна единице ($S = 1$). Площадь под кривыми 1 и 2 на рис. 2.12 равна полному числу молекул в таком бесконечно высоком столбе. В Отсюда следует, что площади под кривыми 1 и 2 одинаковы в данном случае.</p> <p>Если газ представляет собой смесь разных газов, то в состоянии термодинамического равновесия концентрация n</p>	<p>Какой вид будет иметь распределение Больцмана в случае изотермической атмосферы в однородном поле сил тяжести?</p> <p>По-видимому, дальше будет проведен анализ зависимости $n = n_0 e^{-mgz/kT}$.</p> <p>Будет показано, как вид зависимости $n(z)$ при различных температурах и анализ приведенных графиков.</p> <p>Что следует из того, что площадь под кривыми 1 и 2 на рис. 2.12 равна полному числу молекул в таком бесконечно высоком столбе?</p> <p>Какая экспонента, 1 или 2, соответствует более тяжелым</p>

этих газов должна убывать с высотой экспоненциально с различной «скоростью» – в зависимости от масс молекул. **В** Более крутая экспонента 1 на рис. 2.12 соответствует более тяжелым молекулам.

Для земной атмосферы резкого изменения состава газа с высотой не наблюдается. Известно также, что с высотой температура понижается, а это противоречит требованию одинаковости температуры в равновесном столбе газа (во избежание конвекции тепловых потоков). Все это указывает на то, что земная атмосфера не находится в состоянии статического равновесия. **Р**

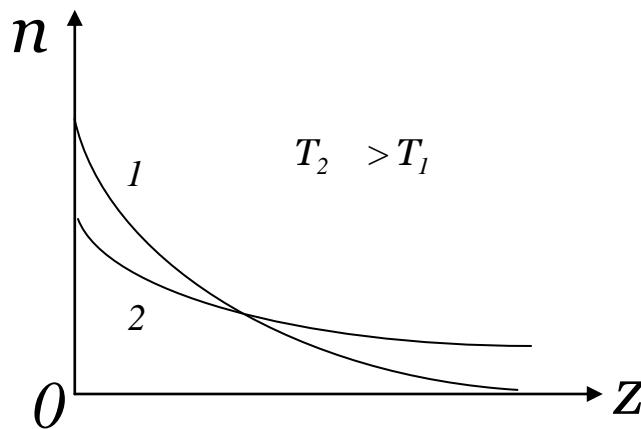


Рис. 2.12

(или более легким) молекулам?

Если земная атмосфера не находится в состоянии статического равновесия, то возможно ли экспериментальное подтверждение закона распределения Больцмана в виде

$$n = n_0 e^{-mgz/kT}?$$

Рассмотренная техника понимания прочитанного предполагает напряженную умственную работу интерпретатора – рефлексивное чтение (от лат. reflexio – обращение назад; здесь: процесс осмысления чего-либо при помощи изучения и сравнения), результатом которого является выявление множественных смыслов учебного текста.

Используя прием «Постановка вопроса во время чтения текста» дает читателю некоторую свободу: вопрос к тексту формулируется и письменно фиксируется тогда, когда возникает отчетливая герменевтическая ситуация и ее необходимо прояснить (теперь или в будущем) через поставленный вопрос.

Покажем применение указанного приема, используя текст «Распределение Больцмана при дискретных условиях» (И.Е.Иродов, Физика макросистем. Основные законы. М.: 2001, с.66-67).

Текст «Распределение Больцмана при дискретных условиях»

Диалог читателя с текстом

<p>Полученное Больцманом распределение (2.36): $n = n_0 e^{-U/kT}$ относится к случаям, когда молекулы находятся во внешнем поле и их потенциальная энергия U может изменяться непрерывно. Из (2.36) видно, что с ростом U концентрация частиц уменьшается.</p> <p>Больцман обобщил закон (2.36) на случай распределения, зависящего от внутренней энергии E_i молекулы (атома). Известно, что величина E_i в этом случае может принимать лишь дискретный ряд дозволённых значений, и соответствующее распределение Больцмана</p> $N \sim \exp(-E_i/kT) \quad (2.40)$ <p>записывают так:</p> $\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \exp(-\frac{E_2 - E_1}{kT}), \quad (2.41)$ <p>где 1 и 2 – два произвольных (интересующих нас) уровня, N_2/N_1 – отношение числа частиц на этих уровнях, которым отвечают внутренняя энергия E_2 и E_1, g – кратность вырождения каждого уровня. Например, кратность вырождения энергетического уровня атома водорода с главным квантовым числом n есть $g = 2n^2$; кратность вырождения колебательного уровня двухатомной молекулы $g = 1$, а у вращательных уровней $g = 2r + 1$, где r – вращательное квантовое число.</p> <p>Именно в таком виде распределение Больцмана для дискретного спектра используется наиболее часто.</p>	<p>Что такое n и n_0 в распределении Больцмана?</p> <p>По какому закону происходит квантование внутренней энергии молекулы (атома) E_i?</p> <p>Что такое кратность вырождения энергетического уровня молекулы?</p> <p>Что такое вращательное квантовое число r?</p> <p>Как можно определить зависимость от температуры T числа частиц, находящихся, например, в состоянии 2, если известны внутренние энергии E_2 и E_1, кратности вырождения каждого уровня g?</p>
--	---

Рассмотренный прием работы - один из способов наиболее полного «заполнения» смысловых скважин учебного текста.

Логическим продолжением диалога во время чтения являются размышления читателя над содержанием и после чтения, когда, отвечая на готовые авторские вопросы, он уточняет или углубляет понимание текста.

Заметим, что «идеальный читатель» способен самостоятельно составить вопросы различного типа (простые, уточняющие, объясняющие, творческие, оценочные, практические) теперь уже для участия в диа- или полилоге с другими читателями.

Литература

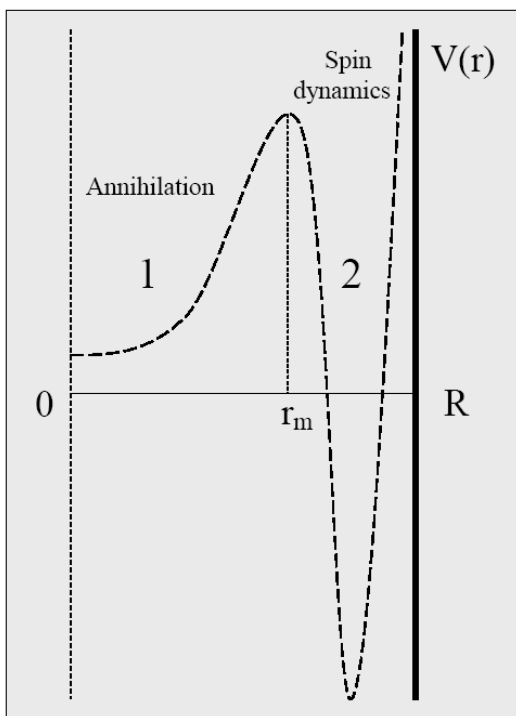
- 1. Гадамер, Г-Г, Истина и метод [Текст]: Основы философской герменевтики / Х.-Г. Гадамер. – М.: Прогресс, 1988. – 670 с.*
- 2. Граник, Т.Г., Концевая, Л.А., Бондаренко С.М. Когда книга учит [Текст] / Т.Г. Граник, Л.А. Концевая, С.М. Бондаренко. – М.: Педагогика, 1991. – 256 с.*
- 3. Граник, Г.Г., Самсонова, А.Н. Роль установки в процессе восприятия текста [Текст] // Вопросы психологии. – 1993. - №2, - С.72-79.*
- 4. Доблаев, Л.П. Смысловая структура учебного текста и проблемы его понимания [Текст] // Л.П. Доблаев. – М.: Педагогика, 1982. – 176 с.*
- 5. Кучеренко, М.А. Приемы осмысления естественнонаучного текста (на примере физики) [Текст]: методические рекомендации / М.А.Кучеренко. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005. – 43 с.*

МАГНИТОПОЛЕВОЕ ИЗМЕНЕНИЕ СКОРОСТИ ТРИПЛЕТ-ТРИПЛЕТНОЙ АННИГИЛЯЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В НАНОСТРУКТУРАХ С БИСТАБИЛЬНЫМИ ПРОСТРАНСТВЕННЫМИ СОСТОЯНИЯМИ

Кучеренко М.Г.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Протекание спин-селективных реакций к числу которых относится и аннигиляция триплетных (Т) экситонов или локализованных на молекулах Т-электронных возбуждений, осуществляется по-разному, в зависимости от того, как происходит миграция реагентов в когерентной Т-Т-паре [1-5]. В наноструктурированных системах подвижность участвующих в реакции молекул существенно зависит от особенностей строения таких систем, а механизм пространственного перемещения частиц-реагентов отражает либо динамику конформационных перестроек структурных субъединиц (в случае «soft- systems») [2], либо особенности потенциального поля [3-4], сформированного системой, либо и то и другое вместе.



В данной работе рассматривается сферическая наночастица-реактор радиуса R , внутри объема которой находится пара двух триплетных молекул разного сорта. Предполагается, что один Т-центр когерентной Т-Т-пары локализован в центре ячейки (полости), а другой способен перемещаться внутри объема, попадая то в одну, то в другую потенциальную яму радиально-зависящего поля $V(r)$. Спиновая эволюция пары возможна лишь при размещении молекул пары в разных ямах – когда межмолекулярное обменное взаимодействие «выключено». Наоборот, акт Т-Т-слияния возбуждений возможен лишь при нахождении молекул в одной –

центральной яме, при условии наличия ненулевого синглетного компонента в парном спиновом состоянии [1-2].

Спин-гамильтониан Т-Т-пары может быть записан в виде [1-5]

$$H = g^{(1)} \mu_B B S_Z^{(1)} + g^{(2)} \mu_B B S_Z^{(2)} - 2J_{exc}(r) \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_1 \mathbf{D}(\Omega_1) \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 \mathbf{D}(\Omega_2) \mathbf{S}_2 \quad (1)$$

Первые два слагаемых определяют зеемановское взаимодействие одиночных триплетов (с различными g-факторами) Т-Т-пары с внешним магнитным полем индукции B , третье – межтриплетное обменное взаимодействие с обменным интегралом $J_{exc}(r)$, зависящим от расстояния r между триплетными парами, а два последних – внутритриплетное спин-спиновое взаимодействие. Операторы $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2$ – векторные операторы электронных спинов молекул 1 и 2; $\mathbf{D}(\Omega_{1(2)})$ – тензор диполь-дипольного взаимодействия. На больших межмолекулярных расстояниях r обменный интеграл $J_{exc}(r) \rightarrow 0$ зануляется.

Оператор обменного взаимодействия диагонален в парном базисе $|JM\rangle$

$$H_{exc}|JM\rangle = J_{exc}(\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_1^2 - \mathbf{S}_2^2)|JM\rangle = J_{exc}[J(J+1) - 4]|JM\rangle. \quad (2)$$

Здесь $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ – векторный оператор суммарного электронного спина Т-Т-пары, J, M – суммарный спиновый момент и его z-проекция. Гамильтониан спин-спинового взаимодействия учитывает только магнитодипольное внутримолекулярное взаимодействие $H_{ss} = -\mathbf{S}_1\mathbf{D}_1\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2\mathbf{D}_2\mathbf{S}_2$, межтриплетное взаимодействие этого типа полагается малым.

Спиновая динамика Т-Т-пары, случайные блуждания и аннигиляция в поле с двукратным потенциалом

Описание кинетики спин-селективной реакции аннигиляции триплетных электронных возбуждений в двукратном потенциальном поле $V(r)$ может быть произведено на основе оператора плотности $\rho(\mathbf{r}, t)$, удовлетворяющего следующему уравнению со спин-гамильтонианом Т-Т-пары (1) и транспортным оператором Фоккера-Планка (оператором диффузии с коэффициентом D_T в потенциальном поле $V(r)$)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) = & -\frac{i}{\hbar} [H, \rho(\mathbf{r}, t)] + D_T \operatorname{div} \left(\nabla + \frac{1}{k_B T} \frac{dV}{dr} \right) \rho(\mathbf{r}, t) - \\ & - \frac{1}{2} U(r) \{ \rho(\mathbf{r}, t) P_s + P_s \rho(\mathbf{r}, t) \} \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь функция $U(r)$ – дистанционно-зависящая скорость аннигиляции; $P_s = |00\rangle\langle 00|$ проекционный оператор на синглетное состояние Т-Т-пары.

Однако описание квантовой эволюции на основе общего уравнения (3) сопряжено со значительными сложностями, поэтому данная проблема может быть достаточно успешно исследована на основе упрощенного подхода, основанного на описании дискретных переходов (прыжков) подвижного Т-возбуждения (например, молекулы сорта 2) между ямами и квантовой эволюции Т-Т-пары при нахождении мобильного реагента в одной из потенциальных ям 1 или 2 (см. рис.).

Дискретные состояния в описании спиновой динамики T-T-пар

В зависимости от того в какой пространственной конфигурации находится T-T-пара (в «плотном» или «рыхлом» состоянии) введем соответствующие операторы плотности $\rho_1(t)$ и $\rho_2(t)$. Таким образом, нижний индекс будет обозначать принадлежность подвижной T-молекулы к потенциальной яме 1 или 2. Скорости прыжков Γ_1 и Γ_2 между ямами будем полагать различными и постоянными. Тогда вместо операторного уравнения (3) можем записать следующую систему уравнений

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} \rho_1(t) = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho_1(t)] - \frac{1}{2} \{ \rho_1 \Lambda + \Lambda \rho_1 \} - K_{-1} \rho_1(t) - \Gamma_1 \rho_1(t) + \Gamma_2 \rho_2(t) \\ \frac{d}{dt} \rho_2(t) = -\frac{i}{\hbar} [H_0, \rho_2(t)] - K_{-2} \rho_2(t) + \Gamma_1 \rho_1(t) - \Gamma_2 \rho_2(t) \end{cases}, \quad (4)$$

где спин-гамильтониан H_0 «рыхлой» T-T-пары не содержит обменного взаимодействия

$$H_0 = g^{(1)} \mu_B B S_Z^{(1)} + g^{(2)} \mu_B B S_Z^{(2)} - \mathbf{S}_1 \mathbf{D}(\Omega_1) \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 \mathbf{D}(\Omega_2) \mathbf{S}_2. \quad (5)$$

Аннигиляционный оператор Λ в (4) определяется через проектор на синглетное состояние T-T-пары и фиксированную скорость $U(r_{ann}) = K_S$: $\Lambda = K_S |00\rangle\langle 00|$.

Раскрывая коммутатор и перегруппировав члены в уравнениях (4) получаем

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} \rho_1(t) = K \rho_1(t) + \rho_1(t) K^* - K_{-1} \rho_1(t) - \Gamma_1 \rho_1(t) + \Gamma_2 \rho_2(t) \\ \frac{d}{dt} \rho_2(t) = -\frac{i}{\hbar} H_0 \rho_2(t) + \frac{i}{\hbar} \rho_2(t) H_0 - K_{-2} \rho_2(t) + \Gamma_1 \rho_1(t) - \Gamma_2 \rho_2(t) \end{cases}, \quad (6)$$

где неэрмитов оператор K определен соотношениями

$$K = -\frac{i}{\hbar} \left(H - i \frac{\hbar}{2} \Lambda \right), \quad K^* = \frac{i}{\hbar} \left(H + i \frac{\hbar}{2} \Lambda \right). \quad (7)$$

Если переходы между ямами не имеют места, скорости прыжков Γ_1 и $\Gamma_2 \rightarrow 0$ и тогда уравнения системы (6) становятся независимыми, а их решения могут быть записаны в виде

$$\rho_1(t) = \exp(-K_{-1}t) \exp(Kt) \rho_1(0) \exp(K^*t), \quad (8)$$

$$\rho_2(t) = \exp(-K_{-2}t) \exp(-iH_0t/\hbar) \rho_2(0) \exp(iH_0t/\hbar). \quad (9)$$

Для построения решения уравнений (6) в общем случае ненулевых скоростей Γ_1 и Γ_2 введем новые операторы $\rho_I(t)$ и $\rho_{II}(t)$ соотношениями

$$\rho_I(t) = \exp[-\alpha_1 t] \exp(Kt) \rho_I(t) \exp(K^* t), \quad \alpha_1 = K_{-1} + \Gamma_1, \quad (10)$$

$$\rho_2(t) = \exp(-\alpha_2 t) \exp(-iH_0t/\hbar) \rho_{II}(t) \exp(iH_0t/\hbar), \quad \alpha_2 = K_{-2} + \Gamma_2. \quad (11)$$

Дифференцируя (10) по времени получаем

$$\frac{d}{dt} \rho_I(t) = -\alpha_1 \rho_I(t) + \hat{K} \rho_I(t) + \rho_I(t) \hat{K}^* + \exp(-\alpha_1 t) U(t) \left(\frac{d}{dt} \rho_I(t) \right) U^*(t),$$

где $U(t) = \exp(Kt)$, $U^*(t) = \exp(K^* t)$.

Подставляя это выражение в первое уравнение системы (6) получаем операторное равенство

$$U(t) \left(\frac{d}{dt} \rho_I(t) \right) U^*(t) = \Gamma_2 \rho_2(t) \exp(\alpha_1 t).$$

Домножая его слева и справа на соответствующие экспоненциальные операторы $\exp(-Kt)$ и $\exp(-K^* t)$, получаем уравнение для оператора $\rho_I(t)$

$$\frac{d}{dt} \rho_I(t) = \Gamma_2 \exp(\alpha_1 t) U(-t) \rho_2(t) U^*(-t). \quad (12)$$

Интегрируя (12) с учетом начального условия $\rho_I(0) = \rho_I(0)$ приходим к выражению

$$\rho_I(t) = \rho_I(0) + \Gamma_2 \int_0^t \exp(\alpha_1 t') U(-t') \rho_2(t') U^*(-t') dt'. \quad (13)$$

Возвращаясь к исходному оператору плотности $\rho_I(t)$ на основе (10) и из (13) получаем

$$\rho_I(t) = \exp(-\alpha_1 t) U(t) \left[\rho_I(0) + \Gamma_2 \left(\int_0^t \exp(-\alpha_1 t') U(-t') \rho_2(t') U^*(-t') dt' \right) \right] U^*(t). \quad (14)$$

Такие же преобразования позволяют получить аналогичное уравнение для оператора плотности $\rho_2(t)$

$$\rho_2(t) = \exp(-\alpha_2 t) U_0(t) \left[\rho_2(0) + \Gamma_1 \left(\int_0^t \exp(-\alpha_2 t') U_0^+(t') \rho_1(t') U_0(t') dt' \right) \right] U_0^+(t). \quad (15)$$

Введенные в (15) унитарные операторы $U_0(t) = \exp(-iH_0 t / \hbar)$ и $U_0^+(t) = \exp(iH_0 t / \hbar)$ связаны с гамильтонианом H_0 , определяющим эволюцию Т-Т-пары в «рыхлой» ее конфигурации (когерентные Т-возбуждения разнесены по разным ямам 1 и 2).

Подставляя (15) в (14) получаем точное интегральное уравнение для оператора плотности $\rho_1(t)$ ($\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$)

$$\begin{aligned} U(-t) \rho_1(t) U^*(-t) = \\ \exp(-\alpha_1 t) \left[\rho_1(0) + \Gamma_2 \left(\int_0^t \exp(\Delta\alpha t') U(-t') U_0(t') \rho_2(0) U_0^+(t') U^*(-t') dt' \right) + \right. \\ \left. \Gamma_1 \Gamma_2 \left(\int_0^t \exp(\Delta\alpha t') U(-t') U_0(t') \left(\int_0^{t'} \exp(\alpha_2 t'') U_0^+(t'') \rho_1(t'') U_0(t'') dt'' \right) U_0^+(t') U^*(-t') dt' \right) \right] \end{aligned} \quad (16)$$

Для построения приближений решений базового интегрального уравнения (16) можно организовать итерационную процедуру следуя по одному из двух путей:

- 1) Для интегрального члена в качестве оператора $\rho_1^{(0)}(t)$ нулевого приближения можно использовать первое слагаемое правой части (16)

$$\rho_1^{(0)}(t) = \exp(-\alpha_1 t) U(t) \rho_1(0) U^*(t). \quad (17)$$

- 2) В качестве оператора $\rho_1^{(0)}(t)$ нулевого приближения можно использовать сумму двух первых слагаемых правой части (16)

$$\begin{aligned} \rho_1^{(0)}(t) = \exp(-\alpha_1 t) \times \\ U(t) \left[\rho_1(0) + \Gamma_2 \left(\int_0^t \exp(\Delta\alpha t') U(-t') U_0(t') \rho_2(0) U_0^+(t') U^*(-t') dt' \right) \right] U^*(t). \quad (18) \end{aligned}$$

Представляется, что второй путь может обеспечить более быструю сходимость итерационного процесса, поэтому на первом итерационном шаге заменяем $\rho_1(t)$ под интегралом в правой части (16) двумя первыми членами правой части. Тогда решение первого приближения принимает вид

$$\begin{aligned}
& U(-t)\rho_1(t)U^*(-t) = \\
& \exp(-\alpha_1 t) \left[\rho_1(0) + \Gamma_2 \left(\int_0^t \exp(\Delta\alpha t') U(-t') U_0(t') \rho_2(0) U_0^+(t') U^*(-t') dt' \right) + \right. \\
& \left. \Gamma_1 \Gamma_2 \left(\int_0^t \exp(\Delta\alpha t') U(-t') U_0(t') \left(\int_0^{t'} \exp(\alpha_2 t'') U_0^+(t'') \rho_1^{(0)}(t'') U_0(t'') dt'' \right) U_0^+(t') U^*(-t') dt' \right) \right]
\end{aligned}$$

где функция $\rho_1^{(0)}(t)$ нулевого приближения определена формулой (18).

Каждое из слагаемых выражения (19) допускает простую интерпретацию:

- (i) Первый интегральный член правой части с множителем Γ_2 учитывает переход $1 \leftarrow 2$.
- (ii) Второй член с множителем $\Gamma_1 \Gamma_2$ учитывает уход из ямы 1 в результате череды переходов $1 \leftarrow 2 \leftarrow 1$.
- (iii) Наконец, скрытый третий член с множителем $\Gamma_1 (\Gamma_2)^2$ учитывает возврат в яму 1 в результате цепочки переходов $1 \leftarrow 2 \leftarrow 1 \leftarrow 2$.

Выражение для матричного элемента $\rho_{ss}(t) = \langle 00 | \rho_1(t) | 00 \rangle$, определяющего динамику населенности парного синглетного состояния в первой яме, можно записать, также, в виде

$$\langle 00 | \rho_1(t) | 00 \rangle = \exp(-\alpha_1 t) \sum_{J'} \langle 0 | \exp(Kt) | J \rangle \langle J | (\rho_1(0) + \dots) | J' \rangle \langle J' | \exp(K^* t) | 0 \rangle. \quad (20)$$

В другом типичном варианте начального условия $\rho_2(0) = 0$ из (19), в приближении однократных возвратов в яму 1, получаем решение в виде

$$\begin{aligned}
\rho_1(t) = & \rho_1^{(0)}(t) + \Gamma_1 \Gamma_2 \exp(-\alpha_1 t) \times \\
& U(t) \left(\int_0^t e^{\Delta\alpha t'} U(-t') U_0(t') \left(\int_0^{t'} e^{\alpha_2 t''} U_0^+(t'') \rho_1^{(0)}(t'') U_0(t'') dt'' \right) U_0^+(t') U^*(-t') dt' \right) U^*(t), \quad (21)
\end{aligned}$$

где $\rho_1^{(0)}(t)$ определено формулой (17).

Второе слагаемое в (21) учитывает квантовую эволюцию системы в период ее нахождения в яме 2 с выключенным обменным взаимодействием и заблокированным каналом аннигиляционного распада Т-Т-пары. При отсутствии возврата из 2 в 1 второе слагаемое в (21) исчезает и динамика системы определяется ранее исследованным в [4-5] решением $\rho_1^{(0)}(t)$, определяемым (17).

Проведем, далее, анализ совместной пространственно-спиновой динамики системы в приближение сильного магнитного поля, когда три спиновых состояния $|J0\rangle$ в рыхлой паре квазивырождены, а состояния с ненулевой проекцией спина выведены из резонанса в результате зеемановского взаимодействия. Внешнее магнитное поле эффективно влияет на спиновую динамику лишь «рыхлой» пары, поскольку в «тесной» паре обменное взаимодействие велико. Будем учитывать различия g -факторов различных триплетов, а также внутримолекулярное спин-спиновое взаимодействие то есть все виды магнитных взаимодействий определяющих тонкую структуру энергетического спектра. На больших межмолекулярных расстояниях, когда обменное взаимодействие мало, энергии состояний $|00\rangle, |10\rangle$ и $|20\rangle$ совпадают, то есть уровень трехкратно вырожден. В качестве начальных условий для операторов плотности принимаем ($|J0\rangle = |J\rangle$)

$$\rho_1(0) = \frac{1}{9} [|1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2|], \quad \rho_2(0) = \frac{1}{9} [|0\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2|]. \quad (22)$$

Заметим, что в квадратных скобках правой части второго выражения (22) записан единичный оператор, что означает некоррелированность спиновых состояний пары, если в начальный момент времени молекулы находились в разных ямах 1 и 2. Матричного элемент $\rho_{SS}(t) = \langle 00 | \rho_1(t) | 00 \rangle$, определяющий динамику населенности парного синглетного состояния, можно вычислить на основе (19)-(20) и теоремы Сильвестра для матричных экспонент [5].

Матричные элементы оператора K , заданного формулами (7) в базисе $|J0\rangle = |J\rangle$ принимают вид

$$\langle J | K | J' \rangle = \begin{pmatrix} i4\omega_{exc} - K_S / 2 & -i\sqrt{\frac{2}{3}}\Delta\omega & -i\frac{\sqrt{2}}{3\hbar} [D^{(1)} + D^{(2)}] \\ -i\sqrt{\frac{2}{3}}\Delta\omega & i2\omega_{exc} - \frac{i}{3\hbar} [D^{(1)} + D^{(2)}] & \frac{i}{\sqrt{3}}\Delta\omega \\ -i\frac{\sqrt{2}}{3\hbar} [D^{(1)} + D^{(2)}] & \frac{i}{\sqrt{3}}\Delta\omega & -i2\omega_{exc} + \frac{i}{3\hbar} [D^{(1)} + D^{(2)}] \end{pmatrix} \quad (23)$$

Здесь $\Delta\omega = \Delta g \mu_B B / \hbar$ - разница частот ларморовской прецессии; K_S - константа скорости элементарного акта Т-Т-слияния, проходящего через состояние $|00\rangle$; обменная частота $\omega_{exc} = J_{exc} / \hbar$; константы $D^{(1)}$ и $D^{(2)}$ описывают тонкую структуру энергетического спектра отдельной триплетной молекулы. Из матрицы $\langle J | K | J' \rangle$ (23) видно следующее: смесь спиновых состояний $|00\rangle$ и $|10\rangle$ является следствием различия g -факторов возбуждений и, кроме того, связь между спиновыми состояниями $|00\rangle$ и $|20\rangle$ появляется как результат внутримолекулярного спин-спинового

взаимодействия. Конфигурационные углы Ω_1 и Ω_2 выбраны в (1) и (5) для простейшего случая идентичной ориентации главных осей тензора тонкой структуры. Переход к матричным элементам гамильтониана H_0 осуществляется на основе (23) с помощью преобразования $H_0 = i\hbar K$, кроме того, положив $K_s = 0$, $J_{exc} = 0$.

Расчет величины γ магнитного эффекта Т-Т-аннигиляции может быть произведен на основе следующего выражения

$$\gamma \sim \int_0^{\infty} [\rho_{ss}(t|B) - \rho_{ss}(t|0)] dt,$$

поскольку кинематика встреч-расхождений партнеров по аннигиляции уже учтена в ходе построения решений для оператора плотности $\rho_1(t)$.

В случае высокого барьера $\Delta E_i \gg k_B T$ и режима сильного трения частоты переходов Γ_1 и Γ_2 между ямами определяются формулой Крамерса

$$\Gamma_i = \frac{\omega_i \omega_b m D_i}{2\pi k_B T} \exp\left[-\frac{\Delta E_i}{k_B T}\right], \quad i = 1, 2$$

где m – масса молекулы; D_i – коэффициент ее диффузии в i -й яме; ΔE_i – высота потенциального барьера относительно дна i -й ямы; ω_i – частота гармонических колебаний молекулы в i -й яме; ω_b – частота гармонических колебаний молекулы «на дне перевернутого барьера».

Список литературы

1. **Кучеренко М.Г., Дюсембаев Р.Н., Измоденова С.В.** Влияние магнитного поля на аннигиляцию триплетных электронных возбуждений, мигрирующих в сферических нанопорах. Объемные и поверхностные блуждания // Вестник ОГУ. 2009. -№9. С. 125-131.
2. **Kucherenko M.G., Dusembaev R.N.** Spin dynamics and kinematics peculiarities of triplet excitations annihilation in solid adsorbent nanopores and soft nanostructures // Proc. IV Russian-Japanese Seminar “Molecular and Biophysical Magnetoscience”. Orenburg: OSU. 2009. P. 89-91.
3. **Кучеренко М.Г., Дюсембаев Р.Н.** Зависимость скорости спин-селективной аннигиляции электронных возбуждений от внешнего магнитного поля в наноструктурированных системах // Химическая физика и мезоскопия. 2010. Том 12. -№1. –С. 112-119.
4. **Кучеренко М.Г., Дюсембаев Р.Н.** Магнитные эффекты в наноструктурированных молекулярных системах // Сборник материалов международной научной конференции: «Наука и образование: фундаментальные основы, технологии, инновации». Часть 5. Оренбург: ОГУ. 2010. – 369 с. – С. 303-307.

5. **Kucherenko M.G., Dusembaev R.N.** *Positive magnetic field effect on mutual triplet triplet annihilation of mixed molecular pairs: Magnetosensitive heterofusion induced by difference of g-factors // Chem. Phys. Lett. 2010. –V. 487. P. 58-61.*

ТЕНЗОРНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ ДВУХЧАСТИЧНОГО НАНОКЛАСТЕРА В ПРИБЛИЖЕНИИ ТОЧЕЧНЫХ ДИПОЛЕЙ

Кучеренко М.Г.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

В приближении квазиточечных диполей получено выражение для тензора дипольной динамической поляризуемости кластера, образованного двумя сфероидальными композитными наночастицами, в монохроматическом электромагнитном поле оптического диапазона частоты. Полученное выражение позволяет рассматривать поляризуемость двухчастичных композитных систем, как с учетом эффектов запаздывания, так и без них. Обсуждаются варианты наличия в композитных частицах металлических компонентов с вырожденным электронным газом. Кроме того, рассмотрен случай, когда частицы кластера обладают анизотропными характеристиками, и их собственные поляризуемости представляются тензорами второго ранга. Показано, что такая ситуация возникает, в частности, при помещении кластерных частиц в постоянное внешнее магнитное поле.

Ключевые слова: поляризуемость кластера из наночастиц, плазмонные резонансы, анизотропия поляризуемости

Дипольная динамическая поляризуемость системы, находящейся в монохроматическом электромагнитном поле $\mathbf{E}_0(\omega)$ частоты ω , является ключевой характеристикой процесса взаимодействия системы с полем, определяющей рассеяние волны на поляризующихся частицах и диссипацию энергии поля в результате возникновения затухающих плазмонных колебаний в проводящих телах [1]. В металлических частицах простой формы (шар, эллипсоид) плазмонные колебания изучены достаточно детально [2-3]. Исследованы, даже, специальные случаи сфероидальных слоистых композитов [2, 4-5] и однородных сфероидов во внешнем магнитном поле [6]. Вопрос определения поляризуемости двухчастичных кластеров изучен не столь подробно, хотя в ряде работ [2, 7-10] он рассматривался в рамках вводимых допущений (идентичные глобулы, изотропная поляризуемость составляющих кластера). Характерным является случай, когда составляющие кластер глобулы удалены друг от друга на расстояние R , существенно превышающее радиусы R_1, R_2 каждой из частиц $R \gg R_1, R_2$. Тогда поляризуемость двухчастичного кластера, с учетом взаимного влияния частиц друг на друга, может быть определена в приближении взаимодействия квазиточечных диполей [2]. Принятие такого приближения позволяет сформулировать удобный способ построения эффективной поляризуемости нанокластера с учетом анизотропных свойств составляющих его компонентов.

Поляризуемость двухчастичного кластера без учета эффекта запаздывания. Две неидентичные сферические наночастицы

В случае неидентичных сферических частиц, различающихся как по размерам, так и по составу, вывод выражения для эффективной поляризуемости кластера со скалярными поляризуемостями $\alpha_1(\omega) \neq \alpha_2(\omega)$ производится на основе следующих соображений. Для дипольных моментов каждой из частиц в поле напряженности $\mathbf{E}_0(\omega)$ можем записать

$$\mathbf{p}_1(\omega) = \alpha_1(\omega)\alpha_2(\omega)\vec{G}(\mathbf{R})\vec{G}(\mathbf{R})\mathbf{p}_1(\omega) + \alpha_1(\omega)\alpha_2(\omega)\vec{G}(\mathbf{R})\mathbf{E}_0 + \alpha_1(\omega)\mathbf{E}_0, \quad (1)$$

$$\mathbf{p}_2(\omega) = \alpha_1(\omega)\alpha_2(\omega)\vec{G}(\mathbf{R})\vec{G}(\mathbf{R})\mathbf{p}_2(\omega) + \alpha_1(\omega)\alpha_2(\omega)\vec{G}(\mathbf{R})\mathbf{E}_0 + \alpha_2(\omega)\mathbf{E}_0.$$

где диадическая функция Грина (тензор) в квазистатическом случае – без учета эффекта запаздывания – записывается в виде

$$\vec{G}_{ij}(\mathbf{R}) = -\frac{\delta_{ij}}{|\mathbf{R}|^3} + 3\frac{R_i R_j}{|\mathbf{R}|^5}. \quad (2)$$

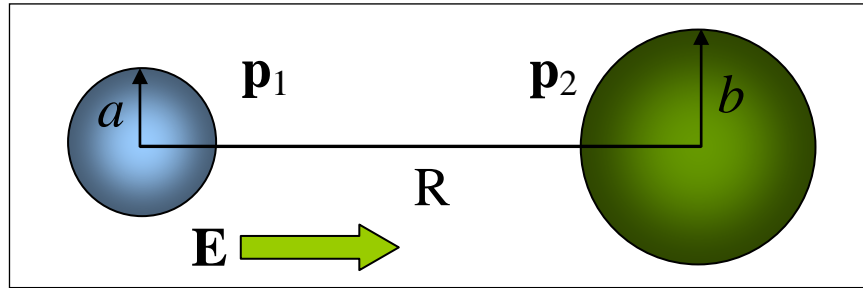


Рис. 1. К расчету эффективной поляризуемости кластера из двух неидентичных частиц. Вектор напряженности \mathbf{E} поля направлен вдоль оси кластера.

Разрешая (1) относительно векторов $\mathbf{p}_1(\omega)$, $\mathbf{p}_2(\omega)$ и складывая, затем, в вектор $\mathbf{p}(\omega) = \mathbf{p}_1(\omega) + \mathbf{p}_2(\omega)$ получаем для него выражение

$$\mathbf{p}(\omega) = \left[\mathbf{I} - \alpha_1(\omega)\alpha_2(\omega)\vec{G}(\mathbf{R})\vec{G}(\mathbf{R}) \right]^{-1} \times \left\{ \alpha_1(\omega) \left[\mathbf{I} + \alpha_2(\omega)\vec{G}(\mathbf{R}) \right] + \alpha_2(\omega) \left[\mathbf{I} + \alpha_1(\omega)\vec{G}(\mathbf{R}) \right] \right\} \mathbf{E}_0. \quad (3)$$

Через \mathbf{I} в (3) обозначен единичный тензор второго ранга, а через \mathbf{T}^{-1} – тензор, обратный тензору \mathbf{T} . Вводя, далее, тензор $\vec{\alpha}_{eff}(\omega)$ результирующей поляризуемости системы соотношением $\mathbf{p}(\omega) = \vec{\alpha}_{eff}(\omega)\mathbf{E}_0$, из (3) получаем

$$\begin{aligned} \vec{\alpha}_{eff}(\omega) = & \left[\mathbf{I} - \vec{\alpha}_1(\omega)\vec{\alpha}_2(\omega)\vec{G}(\mathbf{R})\vec{G}(\mathbf{R}) \right]^{-1} \times \\ & \times \left\{ \vec{\alpha}_1(\omega) \left[\mathbf{I} + \vec{\alpha}_2(\omega)\vec{G}(\mathbf{R}) \right] + \vec{\alpha}_2(\omega) \left[\mathbf{I} + \vec{\alpha}_1(\omega)\vec{G}(\mathbf{R}) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (4)$$

Выражение (4) является базовым для определения тензора $\vec{\alpha}_{eff}(\omega)$ поляризуемости двухчастичного кластера через известные тензоры $\vec{\alpha}_1(\omega)$, $\vec{\alpha}_2(\omega)$ поляризуемости изолированных (невзаимодействующих) наночастиц, входящих в состав кластера. В качестве таких частиц могут быть рассмотрены сферические нанокомпозиты «кор-оболочка», составленные из различных материалов, проводников, полупроводников, или изоляторов. Для конкретных веществ и определенных диапазонов температур электронный газ металлических компонентов нанокомпозитов может характеризоваться либо как классический, либо как вырожденный. Частицы могут иметь сфероидальную или эллипсоидальную форму обладать анизотропными свойствами будучи помещенными во внешнее магнитное поле и т.п. Кроме того, выражение (4) справедливо и при учете эффектов запаздывания – в этом случае необходимо лишь использовать для диадических функций Грина $\vec{G}(\mathbf{R})$ соответствующие выражения (см. заключительный раздел).

Покажем, теперь, какие выражения следуют из (4) в случае идентичных наночастиц. Так, для одинаковых *анизотропных* частиц тензоры их собственных поляризуемостей $\vec{\alpha}_1(\omega) = \vec{\alpha}_2(\omega) = \vec{\alpha}(\omega)$, и из (4) получаем

$$\vec{\alpha}_{eff}(\omega) = 2\vec{\alpha}(\omega) \left[\mathbf{I} + \vec{\alpha}(\omega)\vec{G}(\mathbf{R}) \right] \left[\mathbf{I} - \vec{\alpha}(\omega)\vec{\alpha}(\omega)\vec{G}(\mathbf{R})\vec{G}(\mathbf{R}) \right]^{-1}. \quad (5)$$

Если, кроме того, что частицы идентичны, они еще и изотропны, тогда $\alpha_1(\omega) = \alpha_2(\omega) = \alpha(\omega)$, и из (5) получаем

$$\vec{\alpha}_{eff}(\omega) = 2\alpha(\omega) \left[\mathbf{I} + \alpha(\omega)\vec{G}(\mathbf{R}) \right] \left[\mathbf{I} - \alpha^2(\omega)\vec{G}(\mathbf{R})\vec{G}(\mathbf{R}) \right]^{-1} \quad (6)$$

Таким образом, как видно из (6), поляризуемость $\vec{\alpha}_{eff}(\omega)$ кластера остается тензором второго ранга даже в том случае, когда составляющие кластер частицы характеризуются скалярными поляризуемостями.

В случае одинаковых скалярных частиц для z-компоненты тензора (6) можем записать (вектор \mathbf{E}_0 направлен вдоль оси z кластера)

$$\alpha_{eff,z}(\omega) = \frac{2\alpha(\omega) \left[1 + 2\alpha(\omega) / R^3 \right]}{1 - 4\alpha^2(\omega) / R^6} = \frac{2\alpha(\omega)}{\left[1 - 2\alpha(\omega) / R^3 \right]}. \quad (7)$$

В случае однородной сферической частицы радиуса a из материала с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(\omega)$ (металл, диэлектрик), ее динамическая поляризуемость $\alpha(\omega)$ в вакууме определяется известным выражением [1-2]:

$\alpha(\omega) = [\varepsilon(\omega) - 1][\varepsilon(\omega) + 2]^{-1} a^3$. В этом случае на основе (7) получаем

$$\alpha_{eff,z}(\omega) = 2a^3[\varepsilon(\omega) - 1][\varepsilon(\omega) + 2(1 + 3(a/R)^3)]^{-1}, \quad (8)$$

поскольку плазмонный резонанс в изолированном шаре возникает при $\varepsilon(\omega_{res}) \rightarrow -2$. Таким образом, при наличии кластера из двух идентичных сфер, расположенных на расстоянии R друг от друга, известное условие плазмонного резонанса $\varepsilon(\omega_{res}) \rightarrow -2$ для изолированной сферы трансформируется к иному виду: $\varepsilon(\omega_{res}) \rightarrow -2[1 + 3(a/R)^3]$, откуда для резонансной частоты ω_{res} получаем уменьшенное по сравнению с частотой Ми ($\omega_{Me} = \omega_p / \sqrt{3}$) значение $\omega_{res} = \omega_p \{3[1 + 2(a/R)^3]\}^{-1/2}$.

В случае поперечной поляризации (направлений вектора \mathbf{E}_0 в плоскости xy , перпендикулярной оси кластера) для эффективной поляризуемости $\alpha_{eff}(\omega)$ кластера получаем из (6) выражение

$$\alpha_{eff,xy}(\omega) = \frac{2\alpha(\omega)}{1 + \alpha(\omega)/R^3}. \quad (9)$$

Далее приведем выражения для скалярных поляризуемостей $\alpha(\omega)$ отдельных сферических наноконпозитов, из которых может быть составлен двухчастичный кластер с тензором $\tilde{\alpha}_{eff}(\omega)$ поляризуемости, определяемым формулами (5) или (6).

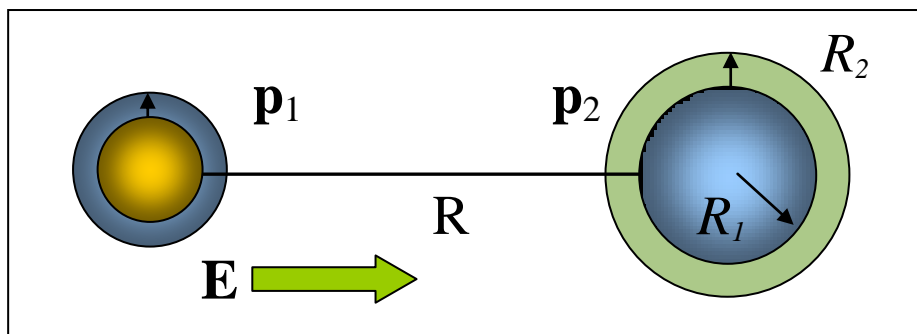


Рис. 2. К расчету эффективной поляризуемости кластера из двух неидентичных композитных наночастиц «ядро-оболочка». Вектор напряженности \mathbf{E} поля направлен вдоль оси кластера.

В случае наноконпозитных сферических частиц «диэлектрический кор – металлическая оболочка», с радиусами R_1 и R_2 (рис. 2) в среде с

диэлектрической проницаемостью ε_m известно следующее выражение для дипольной поляризуемости шарового слоистого нанокompозита [2, 5] ($\xi = R_1 / R_2 \leq 1$)

$$\alpha(\omega) = \frac{[\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m][2\varepsilon(\omega) + \varepsilon_c] - [2\varepsilon(\omega) + \varepsilon_m][\varepsilon(\omega) - \varepsilon_c]\xi^3}{[\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m][2\varepsilon(\omega) + \varepsilon_c] - 2[\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m][\varepsilon(\omega) - \varepsilon_c]\xi^3} R_2^3, \quad (10)$$

В случае вырожденного электронного газа металлической оболочки [4-5]

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon(\omega)k[j_1'(kR_2) - \beta y_1'(kR_2)] - \varepsilon_m(1/R_2)[j_1(kR_2) - \beta y_1(kR_2)]}{\varepsilon(\omega)k[j_1'(kR_2) - \beta y_1'(kR_2)] + 2\varepsilon_m(1/R_2)[j_1(kR_2) - \beta y_1(kR_2)]} R_2^3. \quad (11)$$

Здесь функция $\beta = \beta(\omega, kR_1)$ зависит от диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$ металлической оболочки, диэлектрической проницаемости шаровой сердцевины ε_c и ее радиуса R_1

$$\beta(\omega, kR_1) = \frac{\varepsilon(\omega)kj_1'(kR_1) - \varepsilon_c j_1(kR_1) / R_1}{\varepsilon(\omega)ky_1'(kR_1) - \varepsilon_c y_1(kR_1) / R_1}. \quad (12)$$

Комплексная величина

$$k^2(\omega) = -\frac{4me^2(3\pi^2 n_0)^{1/3}}{\pi\hbar^2 \varepsilon(\omega)} = -\frac{4}{\pi\varepsilon(\omega)l^2}$$

в (11) и (12) имеет обратную зависимость от квадрата длины $l = \sqrt{a_B}(3\pi^2 n_0)^{-1/6}$ томас-фермиевского экранирования ($a_B = \hbar^2 / (me^2)$ – борковский радиус). Концентрация n_0 свободных электронов в благородных металлах составляет величину порядка $10^{22} \div 10^{23} \text{ см}^{-3}$ [2], поэтому для Ag, например, $l \approx 0,3 \text{ нм}$. Длина $l = \sqrt{a_B} \langle r_e \rangle$ томас-фермиевского экранирования представляет собой среднее геометрическое от борковского радиуса a_B и среднего расстояния $\langle r_e \rangle$ между электронами в металле. Функции $j_1(x)$, $y_1(x)$ в (11)-(12) – сферические функции Бесселя первого и второго рода.

При $R_1 \rightarrow 0$ функция $\beta(\omega, kR_1) \rightarrow 0$ и для поляризуемости $\alpha(\omega)$ сплошного шара с вырожденным электронным газом получаем известный результат [3,5]

$$\alpha(\omega) = R^3 \left[1 + \frac{3\varepsilon_m(k(\omega)R \cot k(\omega)R - 1)}{2(\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m)(k(\omega)R \cot k(\omega)R - 1) + \varepsilon(\omega)(k(\omega)R)^2} \right]. \quad (13)$$

На рис. 3 представлены частотные зависимости модуля $|\alpha_{eff,z}(\omega)|$ продольной поляризуемости $\alpha_{eff,z}(\omega)$ кластера, составленного из двух идентичных сферических металлических наночастиц с вырожденным электронным газом, а также действительной $\text{Re}\alpha_{eff,z}(\omega)$ и мнимой $\text{Im}\alpha_{eff,z}(\omega)$

частей. Частота основного плазмонного резонанса $\omega_{res}^{(1)} = 0,3$ выражена в единицах плазменной частоты ω_p металла. При $a/l \ll 1$ вырожденные свойства электронного газа проявляются отчетливо, и в спектре поляризуемости $\alpha(\omega)$ наночастицы кроме единственной резонансной частоты $\omega_{res}^{(1)} = 0,57$ появляются новые резонансы, расположенные в широкой области вплоть до плазменной частоты. Объединение идентичных сферических наночастиц в кластер приводит к тому, что частота основного плазмонного резонанса $\omega_{res}^{(1)}$ для продольной моды смещается в низкочастотную область тем сильнее, чем меньше расстояние R между частицами, образующими кластер. Так, в случае невырожденного газа резонансная частота $\omega_{res}^{(1)} = 0,57$ для больших R сменяется на $\omega_{res}^{(1)} = 0,55$ при $R=15$, и затем на $\omega_{res}^{(1)} = 0,50$ при $R=10$. В случае явного вырождения (см. рис. 3), при $a/l=5$ и $R=10$ частота основного плазмонного резонанса $\omega_{res}^{(1)}$ для продольной моды принимает значение $\omega_{res}^{(1)} = 0,3$. Частота основного плазмонного резонанса $\omega_{res}^{(1)}$ поперечной моды (9) в этих условиях сдвигается в сторону большего значения $\omega_{res,xy}^{(1)} = 0,32$. Общая спектральная картина для поперечной моды качественно совпадает с рис. 3.

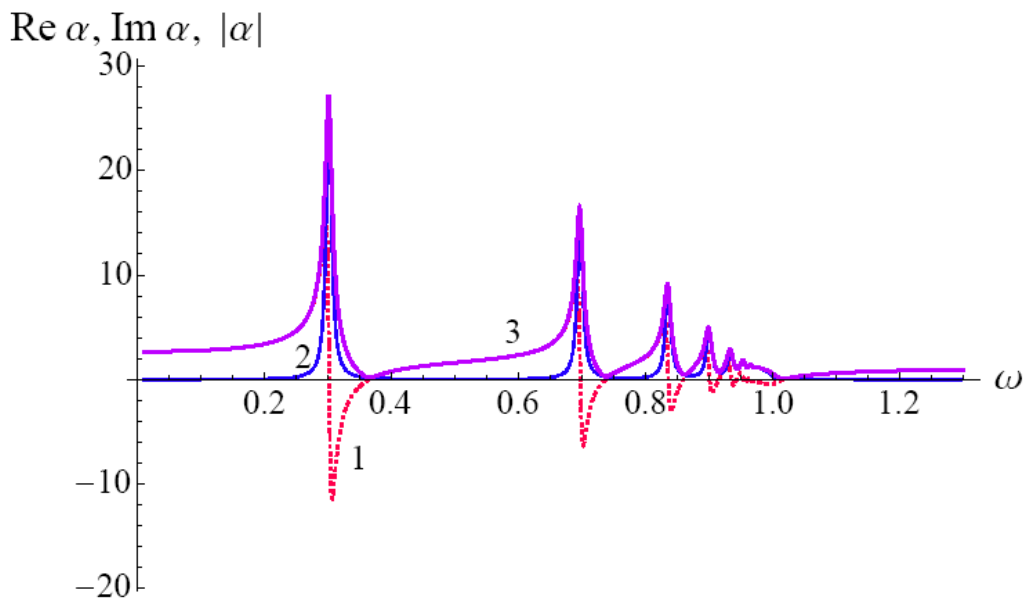


Рис. 3. Частотные зависимости действительной (1) и мнимой (2) частей продольной поляризуемости $\alpha_{eff,z}(\omega) = \alpha(\omega)$ кластера из двух идентичных сферических наночастиц из металла с вырожденным электронным газом, а также ее модуля $|\alpha(\omega)|$ (3). Значения параметров: $\omega_p = 1$, $\gamma = 0,01$. $a = 5$, $R=10$, $l=1$, $\epsilon_m = 1$. Частота основного плазмонного резонанса $\omega_{res}^{(1)} = 0,3$. $\epsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2 / (\omega^2 + i\omega\gamma)$. Расчет эффективной поляризуемости двухчастичного кластера произведен на основе выражений (7) и (14). Вектор напряженности \mathbf{E} поляризующего поля направлен вдоль оси кластера.

Для шарового биметаллического нанокompозита «проводящий кор-проводящая оболочка» с вырожденным электронным газом каждого из металлов ранее было получено выражение [5]

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon(\omega)k[j_1'(kR_2) - \beta y_1'(kR_2)] - \varepsilon_m(1/R_2)[j_1(kR_2) - \beta y_1(kR_2)]}{\varepsilon(\omega)k[j_1'(kR_2) - \beta y_1'(kR_2)] + 2\varepsilon_m(1/R_2)[j_1(kR_2) - \beta y_1(kR_2)]} R_2^3 . \quad (14)$$

Здесь функция $\beta = \beta(\omega, k, k_c, R_1)$ зависит от диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{shell}(\omega) = \varepsilon_2(\omega) = \varepsilon(\omega)$ металлической оболочки, диэлектрической проницаемости шаровой сердцевины $\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_c(\omega)$ и ее радиуса R_1

$$\beta(\omega, k, k_c, R_1) = \frac{\varepsilon(\omega)kj_1'(kR_1) - \varepsilon_c(\omega)j_1(kR_1)k_c j_1'(k_c R_1) / j_1(k_c R_1)}{\varepsilon(\omega)ky_1'(kR_1) - \varepsilon_c(\omega)y_1(kR_1)k_c j_1'(k_c R_1) / j_1(k_c R_1)} . \quad (15)$$

В случае вырожденного электронного газа металлической оболочки и невырожденного газа полупроводникового кора $k(\omega) \neq 0, k_c \rightarrow 0$. В этом варианте композита устремляя в формуле (15) $k_c \rightarrow 0$ получаем

$$\beta(\omega, k, k_c \rightarrow 0, R_1) = \frac{\varepsilon(\omega)kj_1'(kR_1) - \varepsilon_c(\omega)j_1(kR_1) / R_1}{\varepsilon(\omega)ky_1'(kR_1) - \varepsilon_c(\omega)y_1(kR_1) / R_1} . \quad (16)$$

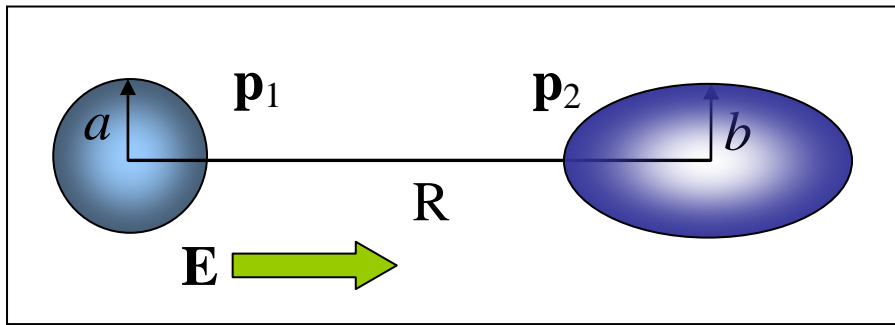


Рис. 4. К расчету эффективной поляризуемости кластера из двух наночастиц сферической и эллипсоидальной формы. Вектор напряженности \mathbf{E} поля направлен вдоль оси кластера.

Кластеры из несферических изотропных и анизотропных частиц

Если частицы составляющие кластер несферичны или материалы из которых они состоят обладают анизотропными свойствами, характеристики таких частиц принимают тензорную форму. Так, дипольная динамическая поляризуемость $\tilde{\alpha}(\omega)$ эллипсоидальной наночастицы становится тензором второго ранга [1], а наведенный в частице электрический дипольный момент зависит от взаимной ориентации вектора \mathbf{E} напряженности поляризующего поля и осей эллипсоида. Для тензора $\tilde{\alpha}(\omega)$ поляризуемости анизотропной эллипсоидальной частицы можем записать

$$\tilde{\alpha}(\omega) = \frac{a_1 a_2 a_3}{3} (\tilde{\varepsilon}^{(i)}(\omega) - \varepsilon_{ex} \mathbf{1}) \left[\varepsilon_{ex} (\mathbf{1} - \mathbf{n}) + \mathbf{n} \tilde{\varepsilon}^{(i)}(\omega) \right]^{-1}, \quad (17)$$

где a_1, a_2, a_3 – полуоси эллипсоида, В случае анизотропных сред поляризуемость $\tilde{\alpha}(\omega)$ определяется через тензор $\tilde{\varepsilon}^{(i)}(\omega)$ диэлектрической проницаемости материала, из которого состоит частица. Диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\omega)$ остается скалярной функцией частоты, если частица состоит из изотропного материала. В предельном случае анизотропного шара $a_1 = a_2 = a_3 = a$ и $n^{(s)} = 1/3$. Тогда для тензора $\tilde{\alpha}(\omega)$ поляризуемости анизотропного шара исходя из (17) можем записать

$$\tilde{\alpha}(\omega) = a^3 \left[\tilde{\varepsilon}^{(i)}(\omega) - \varepsilon_{ex} \mathbf{1} \right] \left[\tilde{\varepsilon}^{(i)}(\omega) + 2\varepsilon_{ex} \mathbf{1} \right]^{-1}. \quad (18)$$

Поглощение энергии электромагнитного поля

Анизотропная наночастица или двухчастичный кластер помещенные в переменное электромагнитное поле поглощают энергию этого поля с различной эффективностью в зависимости от ориентации вектора \mathbf{E} напряженности электрического поля относительно осей тензора $\tilde{\alpha}(\omega)$ поляризуемости кластера. Так, поглощаемая в единицу времени энергия электромагнитного поля может быть представлена через характеристики поля и кластера в следующем виде

$$w(\omega) = \frac{1}{2} \omega V \operatorname{Im} \left[\mathbf{E}^*(\omega) \tilde{\alpha}(\omega) \mathbf{E}(\omega) \right] = \frac{1}{2} \omega V \operatorname{Im} \left[\mathbf{n}_E \tilde{\alpha}(\omega) \mathbf{n}_E \right] |E(\omega)|^2$$

Тогда скалярная частотнозависящая функция $\kappa(\omega)$ определяемая выражением

$$\kappa(\omega) = \omega \operatorname{Im} \left[\mathbf{n}_E \tilde{\alpha}(\omega) \mathbf{n}_E \right], \quad \mathbf{n}_E = \mathbf{E} / E \quad (19)$$

может рассматриваться в качестве коэффициента диссипации поля в анизотропной системе с поляризуемостью $\tilde{\alpha}(\omega)$.

Сферические частицы и нанокомпозиты во внешнем магнитном поле

Диэлектрическая проницаемость $\tilde{\varepsilon}^{(i)}(\omega|B)$ замагниченной плазмы металла отличается от скалярной функции $\varepsilon^{(i)}(\omega)$ этой же плазмы в отсутствие магнитного поля. Ненулевые компоненты тензора второго ранга $\tilde{\varepsilon}^{(i)}(\omega|B)$ диэлектрической проницаемости металла в магнитном поле индукции B были определены В.Л. Гинзбургом в его теории замагниченной плазмы [11].

Таким образом, дипольная динамическая поляризуемость $\tilde{\alpha}(\omega)$ сферической металлической наночастицы, помещенной в магнитное поле,

представляет собой, вслед за диэлектрической проницаемостью $\vec{\epsilon}^{(i)}(\omega|B)$, магнитозависимый тензор второго ранга

$$\vec{\alpha}(\omega|\mathbf{B}) = \left[\vec{\epsilon}^{(i)}(\omega|\mathbf{B}) - \epsilon_{ex} \mathbf{1} \right] \left[\vec{\epsilon}^{(i)}(\omega|\mathbf{B}) + 2\epsilon_{ex} \mathbf{1} \right]^{-1} R^3. \quad (20)$$

Если частица, входящая в состав кластера представляет собой слоистый сферический композит с анизотропным материалом оболочки (или кора), выражение для тензора $\vec{\alpha}(\omega)$ в случае невырожденного электронного газа можно получить, обобщая формулу (10) до тензорной формы проницаемости $\vec{\epsilon}(\omega) = \vec{\epsilon}(\omega|B)$

$$\begin{aligned} \vec{\alpha}(\omega|B) = & \left\{ \left[\vec{\epsilon}(\omega|B) - \epsilon_m \right] \left[2\vec{\epsilon}(\omega|B) + \vec{\epsilon}_c \right] - \left[2\vec{\epsilon}(\omega|B) + \epsilon_m \right] \left[\vec{\epsilon}(\omega|B) - \vec{\epsilon}_c \right] \xi^3 \right\} R_2^3 \\ & \times \left\{ \left[\vec{\epsilon}(\omega|B) + 2\epsilon_m \right] \left[2\vec{\epsilon}(\omega|B) + \vec{\epsilon}_c \right] - 2 \left[\vec{\epsilon}(\omega|B) - \epsilon_m \right] \left[\vec{\epsilon}(\omega|B) - \vec{\epsilon}_c \right] \xi^3 \right\}^{-1} \end{aligned} \quad (21)$$

Учет эффекта запаздывания

В более общем случае произвольного соотношения между масштабом системы $\mathbf{R} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ и длиной волны λ электромагнитного поля напряженность $\mathbf{E}(\mathbf{r}_2)$ поля зависит от волнового числа $k = 2\pi / \lambda$. Другими словами – при достаточно больших размерах системы, соизмеримых с длиной волны, требуется отказаться от приближения квазистационарности и учитывать конечность скорости распространения электромагнитного сигнала. Учет этого обстоятельства приводит к следующему выражению для компонент тензора Грина $\vec{G}(\mathbf{R})$ в виде [2]

$$\vec{G}_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -\frac{\exp(ikR)}{R^3} \left[(1 - ikR) \left(\delta_{ij} - 3 \frac{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j}{R^2} \right) - k^2 R^2 \left(\delta_{ij} - \frac{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j}{R^2} \right) \right]. \quad (22)$$

Работа поддержана РФФИ (проект № 10-02-96021-р_урал_a) и Минобрнауки РФ (Госзадание Министерства. Проект № 1.3.11).

Список литературы

1. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.** *Электродинамика сплошных сред. Т.8. М.: Физматлит. 2010. – 656 с.*
2. **Климов В. В.** *Наноплазмоника. М.: Физматлит. 2009. – 480 с.*
3. **Кучеренко М.Г.** *Динамическая поляризуемость наночара в случае вырожденного электронного газа и ее роль в плазмонном механизме передачи энергии // Вестник ОГУ. 2012. №1. С. 141-149.*
4. **Кучеренко М.Г.** *Межмолекулярный безызлучательный перенос энергии вблизи шаровой наноболочки с вырожденным электронным газом // Всеросс. Конфер. «Фотоника органических и гибридных наноструктур». - Черноголовка: ИПХФ РАН.- 2011.- С.89.*

5. **Кучеренко М.Г.** Влияние шаровых наноразмерных металлокомполитов на скорость безызлучательной передачи энергии между молекулами // *Матер. Всеросс. научно-метод. конфер. «Университетский комплекс как регион. центр образования, науки и культуры»*. Сек. 8. Вопросы фундам. и прикл. физики. Оренбург: ОГУ, 2012. – С. 926-933.
6. **Kucherenko M.G., Pen'kov S.A.** Magnetic field effect on intermolecular radiationless energy transfer near metallic nanoparticle // *Abstract. 3-rd A.N. Terenin Internat. Symp. «MOLECULAR PHOTONICS» 2012. St. Petersburg.* - P. 64.
7. **Климов В.В., Гузатов Д.В.** Оптические свойства атома в присутствии кластера из двух наносфер // *Квантовая электроника*. 2007. –Т. 37. - №3. –С. 209-230.
8. **Rechberger W., Hohenau A., Leitner A., Krenn J.R., Lamprecht B., Aussenegg F.R.** Optical properties of two interacting gold nanoparticles // *Optics Commun.* 2003–V. 220. –P. 137–141.
9. **Foteinopoulou S., Vigneron J. P., Vandenberg C.** Optical near-field excitations on plasmonic nanoparticle-based structures. 2007. *Optics Express.* -Vol. 15. -No. 7. P. 4253-4267.
10. **Polemi A., Shuford K. L.** Distance dependent quenching effect in nanoparticle dimers // *J. Chem. Phys.* 2012. -V.136. –P. 184703.
11. **Гинзбург В.Л., Рухадзе А.А.** Волны в магнитоактивной плазме. М.: Наука. 1975. -256 с.
12. **Кучеренко М.Г., Пеньков С.А.** Влияние внешнего магнитного поля на скорость безызлучательного донор-акцепторного переноса энергии вблизи диамагнитной металлической наночастицы // *Матер. Всеросс. научно-метод. конфер. «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры»*. Секция 8. Вопросы фундам. и приклад. физики. – С.934-942. Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2012. - 2927 с.
13. **Кучеренко М.Г., Пеньков С.А., Налбандян В.М., Большаков Д.С.** Влияние магнитного поля на межмолекулярный безызлучательный перенос энергии вблизи сферической металлической наночастицы // *Матер. Всеросс. научно-метод. конфер. «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры»*. Секция 8. Вопросы фундам. и прикл. физики. Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: 2013. – 3335 с.
14. **Кучеренко М.Г., Кислов Д.А., Чмерева Т.М.** Возможности улучшения характеристик сканирующего ближнепольного оптического микроскопа за счет плазмонно-резонансного увеличения скорости безызлучательного переноса энергии // *Российские нанотехнологии*. 2012. –Т. 7.- №1-2. –С. 71-77.
15. **Большаков Д. С., Пеньков С. А., Кучеренко М. Г.** Влияние магнитного поля на безызлучательный перенос энергии вблизи проводящего наноразмерного эллипсоида // *Матер. IV Междунар. научно-практ. конфер. Сборник научных трудов.* – Краснодар, 2012. –33 т. – С. 58. – ISBN 978-5-905897-17-7.

СПЕКТРЫ ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОКОМПОЗИТОВ С УЧЕТОМ ВЫРОЖДЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА МЕТАЛЛОВ КОРА И НАНООБОЛОЧКИ

Кучеренко М.Г., Игнатова Ю.Ф.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Ключевые слова: поляризуемость сферического нанокompозита, плазмонный резонанс, вырожденный электронный газ, томас-фермиевское экранирование, плазмоны

Влияние проводящих нанотел на радиационные и безызлучательные переходы в атомах и молекулах оказалось весьма существенным, о чем неоднократно сообщалось разными авторами в ряде работ [1-5]. В металлооптике рассеяние света сферическими частицами изучалось Ми [6-7], причем в этих работах электронный газ проводника рассматривался как классический, а потенциалы электромагнитного поля, внутри частицы, удовлетворяли соответствующим уравнениям электродинамики.

В духе современных представлений квантовые свойства электронного газа (ферми-газа) типичны для металлов вплоть до температур их плавления и для некоторых полупроводников – при низких температурах [8]. Функция распределения электронов по энергиям для такого – вырожденного газа, в равновесных условиях является ферми-дираковской, а распределение электронной плотности $n(\mathbf{r})$ в металлических наночастицах может быть найдено в квазиклассическом приближении из решения уравнения Томаса-Ферми для потенциала $\varphi(r)$ электрического поля [9]. Дипольная динамическая поляризуемость однородной металлической наночастицы в этом случае была определена в работах [10-11]. В то же время, определенный интерес для исследования радиационных и безызлучательных молекулярных процессов в ближнем поле сферического плазмонного рефлектора представляет определение дипольной поляризуемости шарового нанокompозита «шар-оболочка», представляющего собой металлический кор с металлическим же покрытием. Характеристики такой – сложной – наночастицы являются более гибкими по сравнению с характеристиками однородного проводящего шара за счет вариации диэлектрических проницаемостей компонентов композита и их радиусов [12]. В данной работе исследовано влияние вырожденности электронного газа сферической металлической наночастицы и металлического кора на резонансное поведение дипольной поляризуемости биметаллического шарового композита в монохроматическом электромагнитном поле на оптических частотах ω при наличии диссипативных процессов в проводниках (комплексности диэлектрических проницаемостей). Частотные зависимости действительной и мнимой частей поляризуемости сферического нанокompозита получены в виде графиков для

различных значений радиуса частиц, длины томас-фермиевского экранирования и постоянной затухания. Обсуждается плазмонное ускорение процесса безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами, размещенными вблизи сферической композитной наночастицы с металлической оболочкой. Как и в случае однородной частицы [11, 13-14], а также композитов другой структуры [12], скорость безызлучательного переноса энергии между молекулами вблизи биметаллической наночастицы включает в себя модуль и реальную часть динамической поляризуемости гибридного нанокомпозита с вырожденным электронным газом кора и оболочки.

Таким образом, будем считать, что сердцевина нанокомпозита представляет собой металлический шар, а оболочка – металлический или полупроводниковый слой. В зависимости от типа материала сердцевины и оболочки электронный газ в компонентах нанокомпозита может рассматриваться как вырожденный или как классический.

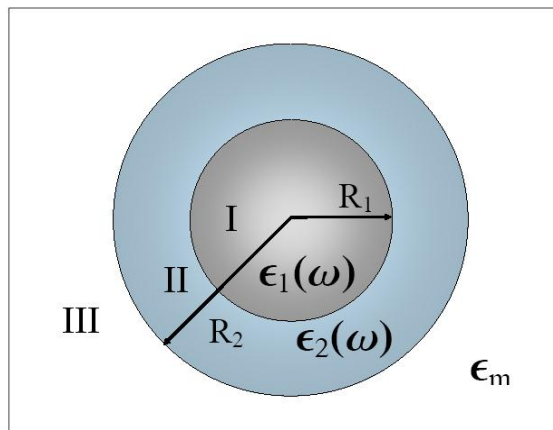


Рис. 1. Структура концентрического биметаллического нанокомпозита, помещенного в диэлектрическую среду с проницаемостью ϵ_m

Обозначим диэлектрическую проницаемость кора через $\epsilon_c(\omega)$, оболочки – $\epsilon(\omega)$, а проницаемость ϵ_m среды, заполняющей пространство вне композита полагаем постоянной величиной, не зависящей от частоты ω (частотная дисперсия среды не имеет места). В отсутствие вырождения электронного газа металлов для дипольной поляризуемости $\alpha(\omega)$ нанокомпозита в среде получаем [1] ($\xi = R_1 / R_2 \leq 1$)

$$\alpha(\omega) = \frac{[\epsilon(\omega) - \epsilon_m][2\epsilon(\omega) + \epsilon_c(\omega)] - [2\epsilon(\omega) + \epsilon_m][\epsilon(\omega) - \epsilon_c(\omega)]\xi^3}{[\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m][2\epsilon(\omega) + \epsilon_c(\omega)] - 2[\epsilon(\omega) - \epsilon_m][\epsilon(\omega) - \epsilon_c(\omega)]\xi^3} R_2^3 \quad (1)$$

В случае вырождения электронного газа металла выражение (1) перестает быть справедливым и возникает необходимость детального исследования проблемы без привязки теоретической модели к (1).

Динамическая поляризуемость шарового композита с учетом вырожденности электронного газа

Для вырожденного электронного газа металлической оболочки и наночара в квазистатическом приближении уравнение Лапласа для квазистатического потенциала $\delta\varphi(r, \theta)$ заменяется уравнениями Гельмгольца [9-11], возникающими в ходе линеаризации уравнений Томаса-Ферми. В сферических координатах при $r < R_1$ $k = k_1$ и $R_1 < r < R_2$, $k = k_2$ эти уравнения принимают вид ($j=1,2$)

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \delta\varphi \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \delta\varphi}{\partial \theta} \right) = -k_j^2 \delta\varphi. \quad (2)$$

$$k_j^2 = -\frac{4}{\pi \varepsilon_j(\omega)} \sqrt{2\varphi_0^{(j)}} > 0, \quad \text{или} \quad k_j^2 = -\frac{4m_e^{3/2} e^{5/2}}{\pi \hbar^3 \varepsilon_j(\omega)} \sqrt{2\varphi_0^{(j)}} > 0. \quad (3)$$

Постоянный потенциал $\varphi_0^{(j)}$ определяет характерную длину томас-фермиевского экранирования $l_j = (2\varphi_0^{(j)})^{-1/4}$ для металла типа j .

Внутри шарового слоя решение уравнения (2) можно представить в виде суперпозиции функций Бесселя первого $J_{3/2}(k_2 r)$ и второго $Y_{3/2}(k_2 r)$ рода

$$\delta\varphi_{II}(r, \theta) = \left[C_1 \frac{J_{3/2}(k_2 r)}{\sqrt{r}} + C_2 \frac{Y_{3/2}(k_2 r)}{\sqrt{r}} \right] P_1(\cos \theta). \quad (4)$$

В то же время внутри металлического шара-сердцевины это решение имеет вид

$$\delta\varphi_I(r, \theta) = -BE_0 \frac{J_{3/2}(k_1 r)}{\sqrt{r}} P_1(\cos \theta), \quad r < R_1, \quad (5)$$

а вне композита

$$\delta\varphi_{III}(r, \theta) = -E_0 \left(1 - \frac{\alpha(\omega)}{r^3} \right) r P_1(\cos \theta), \quad r > R_2 \quad (6)$$

Граничные условия для потенциала

$$\delta\varphi_{II}(R_2, \theta) = \delta\varphi_{III}(R_2, \theta), \quad \delta\varphi_I(R_1, \theta) = \delta\varphi_{II}(R_1, \theta)$$

дают следующие соотношения между коэффициентами C_1 , C_2 и B

$$-E_0 R_2 \left(1 - \frac{\alpha(\omega)}{R_2^3} \right) = C_1 \frac{J_{3/2}(k_2 R_2)}{\sqrt{R_2}} + C_2 \frac{Y_{3/2}(k_2 R_2)}{\sqrt{R_2}}, \quad (7)$$

$$-BE_0 \frac{J_{3/2}(k_1 R_1)}{\sqrt{R_1}} = C_1 \frac{J_{3/2}(k_2 R_1)}{\sqrt{R_1}} + C_2 \frac{Y_{3/2}(k_2 R_1)}{\sqrt{R_1}}, \quad (8)$$

а равенства нормальных компонент вектора индукции электрического поля

$$\begin{aligned}\varepsilon(\omega)\left(\frac{\partial}{\partial r}\delta\varphi_{II}(r,\theta)\right)_{R_2} &= \varepsilon_m\left(\frac{\partial}{\partial r}\delta\varphi_{III}(r,\theta)\right)_{R_2}, \\ \varepsilon(\omega)\left(\frac{\partial}{\partial r}\delta\varphi_{II}(r,\theta)\right)_{R_1} &= \varepsilon_c\left(\frac{\partial}{\partial r}\delta\varphi_I(r,\theta)\right)_{R_1}\end{aligned}$$

обеспечивают для них дополнительные уравнения

$$\varepsilon_2(\omega)\frac{d}{dr}\left(C_1\frac{J_{3/2}(k_2r)}{\sqrt{r}}+C_2\frac{Y_{3/2}(k_2r)}{\sqrt{r}}\right)_{R_2} = -\varepsilon_mE_0\left(1+2\frac{\alpha(\omega)}{R_2^3}\right), \quad (9)$$

$$\varepsilon_2(\omega)\frac{d}{dr}\left(C_1\frac{J_{3/2}(k_2r)}{\sqrt{r}}+C_2\frac{Y_{3/2}(k_2r)}{\sqrt{r}}\right)_{R_1} = -\varepsilon_c(\omega)BE_0\frac{d}{dr}\left(\frac{J_{3/2}(k_1r)}{\sqrt{r}}\right)_{R_1}. \quad (10)$$

Разделив (9) на (7), а (10) на (8) получаем

$$\begin{aligned}\frac{\varepsilon_2(\omega)\frac{d}{dr}\left(C\frac{J_{3/2}(k_2r)}{\sqrt{r}}+\frac{Y_{3/2}(k_2r)}{\sqrt{r}}\right)_{R_2}}{C\frac{J_{3/2}(k_2R_2)}{\sqrt{R_2}}+\frac{Y_{3/2}(k_2R_2)}{\sqrt{R_2}}} &= \frac{\varepsilon_m\left(1+2\frac{\alpha(\omega)}{R_2^3}\right)}{R_2\left(1-\frac{\alpha(\omega)}{R_2^3}\right)}, \\ \frac{\varepsilon_2(\omega)\frac{d}{dr}\left(C\frac{J_{3/2}(k_2r)}{\sqrt{r}}+\frac{Y_{3/2}(k_2r)}{\sqrt{r}}\right)_{R_1}}{C\frac{J_{3/2}(k_2R_1)}{\sqrt{R_1}}+\frac{Y_{3/2}(k_2R_1)}{\sqrt{R_1}}} &= \frac{\varepsilon_c(\omega)\frac{d}{dr}\left(\frac{J_{3/2}(k_1r)}{\sqrt{r}}\right)_{R_1}}{\frac{J_{3/2}(k_1R_1)}{\sqrt{R_1}}}\end{aligned}$$

Замечаем, что все функции вида $\frac{Z_{3/2}(kr)}{\sqrt{r}}$ в последних выражениях могут быть заменены на сферические функции Бесселя $j_1(z)$ и $y_1(z)$

$$j_1(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\frac{J_{3/2}(z)}{\sqrt{z}} \text{ и } y_1(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\frac{Y_{3/2}(z)}{\sqrt{z}}.$$

Исключая константу $C = C_1 / C_2$ из двух последних уравнений получаем

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon(\omega)k[j_1'(kR_2) - \beta y_1'(kR_2)] - \varepsilon_m(1/R_2)[j_1(kR_2) - \beta y_1(kR_2)]}{\varepsilon(\omega)k[j_1'(kR_2) - \beta y_1'(kR_2)] + 2\varepsilon_m(1/R_2)[j_1(kR_2) - \beta y_1(kR_2)]} R_2^3. \quad (11)$$

Здесь функция $\beta = \beta(\omega, k, k_c, R_1)$ зависит от диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{shell}(\omega) = \varepsilon_2(\omega) = \varepsilon(\omega)$ металлической оболочки, диэлектрической проницаемости шаровой сердцевинки $\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_c(\omega)$ и ее радиуса R_1

$$\beta(\omega, k, k_c, R_1) = \frac{\varepsilon(\omega)kj_1'(kR_1) - \varepsilon_c(\omega)j_1(kR_1)k_cj_1'(k_cR_1) / j_1(k_cR_1)}{\varepsilon(\omega)ky_1'(kR_1) - \varepsilon_c(\omega)y_1(kR_1)k_cj_1'(k_cR_1) / j_1(k_cR_1)}. \quad (12)$$

Заметим, что выражение (11) для дипольной поляризуемости $\alpha(\omega)$ нанокompозита напоминает по структуре дипольную поляризуемость шара с корректирующим множителем μ

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m \mu(\omega | R_1, R_2)}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m \mu(\omega | R_1, R_2)} R_2^3. \quad (13)$$

Функция $\mu(\omega | R_1, R_2)$ в (13) определяется выражением

$$\mu(\omega | R_1, R_2) = \frac{[j_1(kR_2) - \beta y_1(kR_2)]}{[j_1'(kR_2) - \beta y_1'(kR_2)]} \cdot \frac{1}{kR_2}. \quad (14)$$

При $R_1 \rightarrow 0$ функция Неймана $y_1(z)$ и ее производная неограниченно возрастают $y(kR_1) \rightarrow \infty$, $y'(kR_1) \rightarrow \infty$. Тогда $\beta(\omega, kR_1) \rightarrow 0$ и для поляризуемости $\alpha(\omega)$ получаем известный результат [9]

$$\alpha(\omega) = R^3 \left[1 + \frac{3\varepsilon_m(k(\omega)R \cot k(\omega)R - 1)}{2(\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m)(k(\omega)R \cot k(\omega)R - 1) + \varepsilon(\omega)(k(\omega)R)^2} \right]. \quad (15)$$

В условиях $R_1 \rightarrow 0$, $\beta(\omega, kR_1) \rightarrow 0$ для функции $\mu(\omega | R_1, R_2)$ из (14) получаем

$$\mu(\omega | R_1 \rightarrow 0, R_2) = \frac{k(\omega)R_2 \cot k(\omega)R_2 - 1}{2(k(\omega)R_2 \cot k(\omega)R_2 - 1) + (k(\omega)R_2)^2}, \quad (16)$$

$$\alpha(\omega) = \left[1 - \frac{3\varepsilon_m \mu(\omega | R_2)}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m \mu(\omega | R_2)} \right] R_2^3.$$

Особые характерные случаи отсутствия вырождения возникают либо при $k_c \rightarrow 0$ (вырожденный электронный газ оболочки и невырожденный газ кора) либо при $k \rightarrow 0$ (классический электронный газ оболочки, вырожденный газ кора), для оболочечной наноструктуры $R_1 \neq 0$, $R_2 > R_1$. Рассмотрим по отдельности два этих характерных случая. Они могут иметь место, например,

для нанокompозитной системы «металл-полупроводник», когда электронный газ металла – вырожденный, а полупроводника – нет.

1. *Вырожденный электронный газ металлической оболочки, невырожденный газ полупроводникового кора.* $k(\omega) \neq 0, k_c \rightarrow 0$. В этом случае устремляя в формуле (12) $k_c \rightarrow 0$ получаем

$$\beta(\omega, k, k_c \rightarrow 0, R_1) = \frac{\varepsilon(\omega)kj_1'(kR_1) - \varepsilon_c(\omega)j_1(kR_1) / R_1}{\varepsilon(\omega)ky_1'(kR_1) - \varepsilon_c(\omega)y_1(kR_1) / R_1}. \quad (17)$$

Дипольная же поляризуемость нанокompозита по-прежнему определяется формулой (11) или (13), но с функцией $\beta(\omega, k, R_1)$ в виде (16).

2. *Классический электронный газ оболочки $k(\omega) \rightarrow 0$, вырожденный газ кора.* В этих условиях $\beta(\omega, k \rightarrow 0, k_c, R_1) \rightarrow 0$, а функции $y(kR_1) \rightarrow -1 / (kR_1)^2 \rightarrow -\infty$, $y'(kR_1) \rightarrow 2 / (kR_1)^3 \rightarrow \infty$. По этой причине при $k \rightarrow 0$ необходимо рассматривать произведения $\beta(kR_1)y(kR_2)$, $\beta(kR_1)y'(kR_2)$. Устремляя $k(\omega) \rightarrow 0$ в формуле (12) получаем

$$\beta(\omega, k \rightarrow 0, k_c, R_1) = \frac{1}{3} [k(\omega)R_1]^3 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_c(\omega)(k_c R_1)j_1'(k_c R_1) / j_1(k_c R_1)}{2\varepsilon(\omega) + \varepsilon_c(\omega)(k_c R_1)j_1'(k_c R_1) / j_1(k_c R_1)}. \quad (18)$$

Соответственно из (14) следует, что для функции $\mu(\omega | R_1, R_2)$ в этих условиях выполняется

$$\mu(\omega | R_1, R_2) = \frac{\left[1 + \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_c \eta(k_c R_1) \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^3}{2\varepsilon(\omega) + \varepsilon_c \eta(k_c R_1) \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^3} \right]}{\left[1 - 2 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_c \eta(k_c R_1) \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^3}{2\varepsilon(\omega) + \varepsilon_c \eta(k_c R_1) \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^3} \right]}, \quad (19)$$

где

$$\eta(k_c R_1) = (k_c R_1)j_1'(k_c R_1) / j_1(k_c R_1)$$

– безразмерный параметр, функционально зависящий от произведения $k_c R_1$.

Для дипольной поляризуемости нанокompозита можем записать

$$\alpha(\omega) = \left[1 - \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) / \mu(R_1, R_2) + 2\varepsilon_m} \right] R_2^3. \quad (20)$$

Выполняя элементарные преобразования приводим (20) к виду

(21)

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m \mu(R_1, R_2)}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m \mu(R_1, R_2)} R_2^3 =$$

$$\frac{[\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m][2\varepsilon(\omega) + \varepsilon_c(\omega)\eta(k_c R_1)] - [2\varepsilon(\omega) + \varepsilon_m][\varepsilon(\omega) - \varepsilon_c(\omega)\eta(k_c R_1)]\xi^3}{[\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m][2\varepsilon(\omega) + \varepsilon_c(\omega)\eta(k_c R_1)] - 2[\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m][\varepsilon(\omega) - \varepsilon_c(\omega)\eta(k_c R_1)]\xi^3} R_2^3$$

3. Классический электронный газ наноболочки и кора. $k(\omega) \rightarrow 0, k_c \rightarrow 0$.

Для $\beta(kR_1)$ при $k \rightarrow 0$ получаем

$$\beta(kR_1) \xrightarrow{k \rightarrow 0} \frac{1}{3} \cdot \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_c}{2\varepsilon(\omega) + \varepsilon_c} k^3 R_1^3.$$

С учетом того что параметр $\eta(k_c R_1) = (k_c R_1) j_1'(k_c R_1) / j_1(k_c R_1)$ для классического газа обращается в единицу $\eta = 1$, из (19) следует, что для функции $\mu(\omega | R_1, R_2)$ в этих условиях выполняется

$$\mu(\omega | R_1, R_2) = \frac{\left[1 + \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_c}{2\varepsilon(\omega) + \varepsilon_c} \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^3 \right]}{\left[1 - 2 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_c}{2\varepsilon(\omega) + \varepsilon_c} \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^3 \right]}.$$
 (22)

В выражениях (20)-(21) присутствуют теперь лишь диэлектрические проницаемости фаз системы и радиусы R_1, R_2 наноструктуры. Элементарные преобразования (19)-(20) приводят к известному [1] выражению (1)

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m \mu(R_1, R_2)}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m \mu(R_1, R_2)} R_2^3 =$$

$$= \frac{[\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m][2\varepsilon(\omega) + \varepsilon_c] - [2\varepsilon(\omega) + \varepsilon_m][\varepsilon(\omega) - \varepsilon_c]\xi^3}{[\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m][2\varepsilon(\omega) + \varepsilon_c] - 2[\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m][\varepsilon(\omega) - \varepsilon_c]\xi^3} R_2^3.$$
 (21)

При $R_1 \rightarrow 0$ из (14) получаем $\mu(\omega | R_1 \rightarrow 0, R_2) = 1$ и для поляризуемости вытекает классическое выражение

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} R_2^3.$$

К аналогичному результату приходим и при $R_1 \rightarrow R_2$, когда $\mu = \varepsilon(\omega) / \varepsilon_c(\omega)$. Тогда оболочка наноструктуры исчезает и для $\alpha(\omega)$ получаем формулу поляризуемости безоболочечного шара

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon_c(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon_c(\omega) + 2\varepsilon_m} R_2^3.$$

На рис. 2 представлены результаты расчетов частотных (в единицах плазменной частоты ω_p) зависимостей действительной $\text{Re}\alpha(\omega)$ и мнимой $\text{Im}\alpha(\omega)$ частей поляризуемости биметаллического сферического наноконпозита, а также ее модуля $|\alpha(\omega)|$, выполненных на основе выражений (11)-(12) для случая, когда электронный газ обоих металлов был вырожденным.

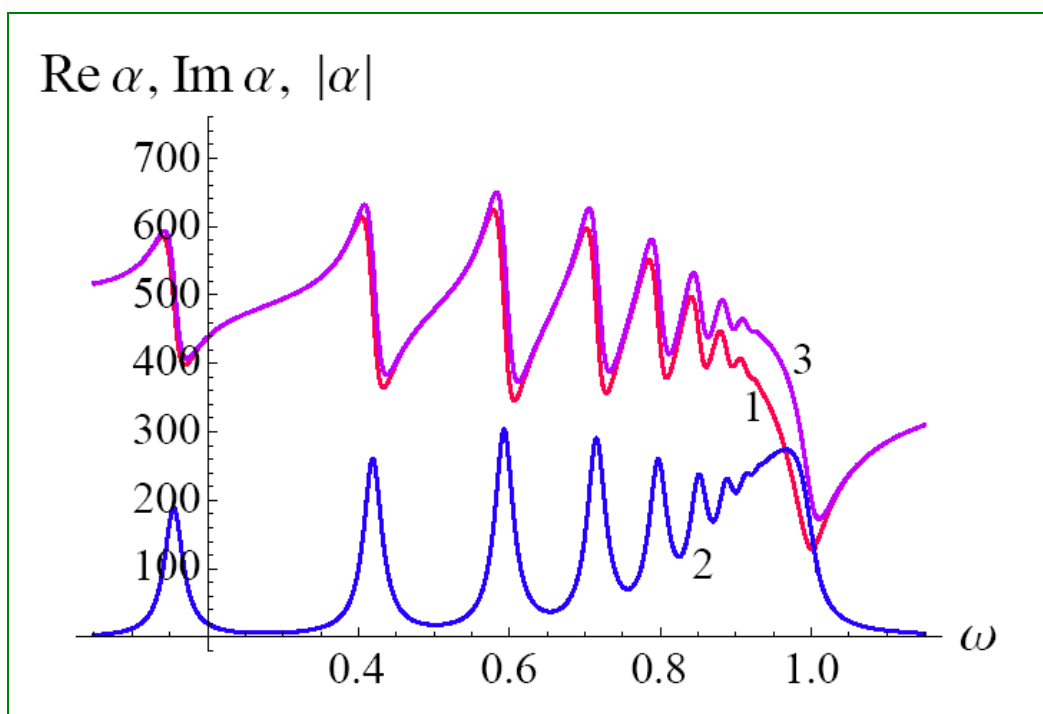


Рис. 2. Частотные (в единицах плазменной частоты ω_p) зависимости действительной (1) и мнимой (2) частей поляризуемости $\alpha(\omega)$ биметаллического сферического наноконпозита с радиусами $R_1 = 2 R_2 = 8$ нм, а также ее модуля $|\alpha(\omega)|$ (3) в единицах нм^3 . Частотные зависимости диэлектрических проницаемостей металлов представлялись формулами Друде-Лоренца. Значения параметров системы: $\omega_p = 1$, $\gamma = 0,03$. $\gamma_c = 0,02$. $l = 0,7$. $l_c = 0,5$ нм. $\varepsilon_m = 1,1$.

Работа поддержана Минобрнауки РФ (Госзадание Министерства. Проект № 1.3.06).

Список литературы

1. **Климов В. В.** Наноплазмоника. М.: Физматлит. 2009. – 480 с.
2. **Novotny L., Hecht B.** *Principles of Nano-Optics.* Cambridge University Press, New York, 2006. -539 p.
3. **Gersten J. I., Nitzan A.** Accelerated energy transfer between molecules near a solid particle // *Chem. Phys. Letters.* 1984. V. 104. -Issue 1. –P. 31-37.
4. **Ниа Х.М., Gersten J. I., Nitzan A.** Theory of energy transfer between molecules near solid state particles // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 83. - Issue 7. –P. 3650 -3659.
5. **Pustovit V. N., Shahbazyan T.V.** Resonance energy transfer near metal nanostructures mediated by surface plasmons // *Phys. Rev. B.* 2011. V.83. –P. 085427 (1-5).
6. **Born M., Wolf E.** *Principles of Optics. Electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light.* Forth edition. Pergamon Press. Oxford-London-Edinburgh-New York-Raris-Frankfurt. 1968.
7. **Mie G.** // *Ann. der Physik.* 1908. -V. 25. –P. 377-445.
8. **Давыдов А.С.** Теория твердого тела. М.,Наука, 1976, 639 с.
9. **Смирнов М. Б., Крайнов В.П.** Многократная ионизация томас-фермиевского кластера сильным электромагнитным полем // *ЖЭТФ.* 1999. -Т. 115. -Вып. 6. –С. 2014-2019.
10. **Крайнов В.П., Смирнов М. Б.** Эволюция больших кластеров под действием ультракороткого сверхмощного лазерного импульса // *Успехи физ. наук.* 2000. -Т. 170. -№ 9. –С. 969-990.
11. **Кучеренко М.Г.** Динамическая поляризуемость наносфера в случае вырожденного электронного газа и ее роль в плазмонном механизме передачи энергии // *Вестник ОГУ.* 2012. №1. С. 141-149.
12. **Кучеренко М.Г.** Влияние шаровых наноразмерных металлокомпозитов на скорость безызлучательной передачи энергии между молекулами // *Матер. Всеросс. научно-метод. конфер. «Университетский комплекс как регион. центр образования, науки и культуры».* Сек. 8. Вопросы фундам. и прикл. физики. Оренбург: ОГУ, 2012. – С. 926-933.
13. **Kucherenko M. G., Chmereva T. M., Kislov D. A.** Energy Transfer in Molecular Systems at the Surface of Metal Solids and Nanoparticles // *High Energy Chemistry.* 2009. Vol. 43. -No. 7. -P. 587-591.
14. **Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М.** Процессы с участием электронно-возбужденных молекул на поверхностях твердых адсорбентов. Оренбург: Оренбургский государственный университет. Монография. 2010. -346 с.

RYDMR СПЕКТРЫ КОГЕРЕНТНЫХ ПАР ТРИПЛЕТНЫХ МОЛЕКУЛ, УЧАСТВУЮЩИХ В АННИГИЛЯЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ

Кучеренко М.Г., Налбандян В.М.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Когерентное состояние пары двух триплет-возбужденных (Т) молекул, возникающее в результате спин-селективного акта взаимной аннигиляции, испытывает динамические изменения за счет внутримолекулярных магнитных взаимодействий, а также при воздействии на Т-Т-пары внешними постоянными и переменными магнитными полями. Отклик системы на переменное поле, зависит от частоты ω каждой из гармонических составляющих этого поля. При некоторых – резонансных – значениях ω , константа $K_{ann}(\omega_{res})$ скорости Т-Т- аннигиляции (ТТА) возбуждений испытывает достаточно заметные изменения, что позволяет регистрировать магнитный резонанс в системе по выходу реакции, в данном случае – ТТА. Данное явление, известное в литературе как метод RYDMR (Reaction Yield Detected Magnetic Resonance) [1-2], было подробно исследовано, теоретически и экспериментально, как в случаях радикальных реакций [1], так и в случае ТТА [3-4]. Например, в [3-4], изучалось влияние спиновой релаксации Т-экситонов в молекулярных кристаллах на форму линии RYDMR их аннигиляции. Было показано, что уширение линии RYDMR в монокристаллах обусловлено собственной спин-решеточной релаксацией (СРР) триплетных возбуждений. С помощью RYDMR оказывается возможным получить информацию о спиновой и пространственной динамике когерентной Т-Т-пары, испытывающей случайную модуляцию радиуса в ходе относительного перемещения возбуждений. В молекулярных кристаллах со сложной решеткой быстрая СРР обусловлена перескоками экситона между неэквивалентными молекулами в элементарных ячейках. Тогда этот процесс, как и в случае маловязких жидкостей [5], будет определяющим в изменении спинового состояния Т-Т-пары. Однако в случае систем с замороженной СРР (пористые стекла с внедренными молекулами органических люминофоров, допированные полимерные пленки и макромолекулярные растворы), основным источником изменений выступает регулярный – динамический – временной режим спиновой подсистемы, и на смену СРР приходит динамическая эволюция спина Т-Т-пар.

В данной работе мы анализируем формирование спектра RYDMR при динамическом режиме эволюции спиновой системы когерентных Т-Т-пар на основе простой теоретической модели, предложенной в [5] для анализа магнитных эффектов в жидких растворах в постоянном поле. Ранее эта модель в динамической ее модификации использовалась нами в работах [6-7] при исследовании эффектов постоянного магнитного поля ТТА в жестких структурированных растворах. Для изучения сигналов RYDMR в таких системах мы подвергаем здесь эту модель дальнейшей трансформации с тем,

чтобы не привнося существенных усложнений в процедуру описания спиновой динамики Т-Т-пар в переменном поле, т.е. оставляя модель простой и удобной для анализа, добавить в теорию необходимые элементы, отвечающие за возникновение RYDMR-сигнала.

Девять высокополевых спиновых состояний $|JM\rangle$ Т-Т-пары образуются из одиночных триплетных состояний отдельных молекул 1 и 2: $|m_1m_2\rangle$

$$|00\rangle = |S\rangle = 3^{-1/2} (|00\rangle - |1-1\rangle - |-11\rangle) \quad (1)$$

$$|10\rangle = |T_0\rangle = 2^{-1/2} (|1-1\rangle - |-11\rangle) \quad (2)$$

$$|20\rangle = |Q_0\rangle = 6^{-1/2} (2|00\rangle + |1-1\rangle + |-11\rangle) \quad (3)$$

$$|1\pm 1\rangle = |T_{\pm 1}\rangle = 2^{-1/2} (|\pm 10\rangle - |0\pm 1\rangle) \quad (4)$$

$$|2\pm 1\rangle = |Q_{\pm 1}\rangle = 2^{-1/2} (|\pm 10\rangle + |0\pm 1\rangle) \quad (5)$$

$$|2\pm 2\rangle = |Q_{\pm 2}\rangle = |\pm 1\pm 1\rangle \quad (6)$$

Если имеет место быстрое вращение Т-молекул в маловязком растворе, энергия внутритриплетного спин-спинового взаимодействия $\langle H_{SS}^{(1)} \rangle$ усредняется до нуля. Тогда на больших межмолекулярных расстояниях, когда обменное взаимодействие мало, энергии состояний (1)-(3), то есть $|00\rangle$, $|10\rangle$ и $|20\rangle$ совпадают, то есть уровень трехкратно вырожден.

Гамильтониан $H = H_0 + W(t)$ ТТ-пары в постоянном и СВЧ-поле имеет вид

$$H = g^{(1)} \mu_B B S_Z^{(1)} + g^{(2)} \mu_B B S_Z^{(2)} - 2J_{exc}(r) \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_1 \mathbf{D}(\Omega_1) \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 \mathbf{D}(\Omega_2) \mathbf{S}_2 + V(t), \quad (7)$$

$$H_0 = g^{(1)} \mu_B B S_Z^{(1)} + g^{(2)} \mu_B B S_Z^{(2)} - 2J_{exc}(r) \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2, \quad (7a)$$

$$W(t) = H_{SS} + V(t) = H_{SS}^{(1)} + H_{SS}^{(2)} + V(t). \quad (7б)$$

$$H_{SS} = H_{SS}^{(1)} + H_{SS}^{(2)} = -\mathbf{S}_1 \mathbf{D}(\Omega_1) \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 \mathbf{D}(\Omega_2) \mathbf{S}_2, \quad (7в)$$

$$V(t) = \hbar \omega_1 \{ S_+ \exp(-i\omega t) + S_- \exp(i\omega t) \} \quad (7г)$$

Первые два слагаемых в (7) и (7а) определяют зеемановское взаимодействие одиночных триплетов (с одинаковыми или различными g-факторами), третье – межтриплетное обменное взаимодействие с обменным интегралом $J_{exc}(r)$, зависящим от расстояния r между триплетами пары. Два слагаемых в (7в) – внутримолекулярные спин-спиновые взаимодействия. Оператор $V(t)$ в (7г) представляет собой взаимодействие магнитной составляющей

монохроматического радиочастотного поля с частотой ω с магнитным моментом Т-Т-пары.

Оператор обменного взаимодействия $H_{exc} = 2J_{exc}(r)\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2$ диагонален в парном базисе $|JM\rangle$

$$H_{exc}|JM\rangle = J_{exc}(\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_1^2 - \mathbf{S}_2^2)|JM\rangle = J_{exc}[J(J+1) - 4]|JM\rangle \quad (8)$$

Тогда из (8) получаем

$$H_{exc}|00\rangle = -4J_{exc}|00\rangle, \quad H_{exc}|1M\rangle = -2J_{exc}|1M\rangle, \quad H_{exc}|2M\rangle = 2J_{exc}|2M\rangle. \quad (9)$$

Матричные элементы оператора $V(t)$ в парном базисе $|JM\rangle$ определяются на основе соотношений

$$\begin{aligned} \langle J'M'|S_+|JM-1\rangle &= \sqrt{(J+M)(J-M+1)/2} \delta_{JJ'}\delta_{MM'}, \\ \langle J'M'-1|S_-|JM\rangle &= \sqrt{(J+M)(J-M+1)/2} \delta_{JJ'}\delta_{MM'}. \end{aligned} \quad (10)$$

Тогда матричные элементы оператора взаимодействия с переменным магнитным полем можем записать в виде

$$\begin{aligned} \langle JM|V(t)|JM'\rangle &= \hbar\omega_1 \times \\ &\times \left\{ \exp(-i\omega t) \langle JM|S_+|JM'\rangle \delta_{M-1,M'} + \exp(i\omega t) \langle JM|S_-|JM'\rangle \delta_{M,M'-1} \right\} = \\ &= \hbar\omega_1 \sqrt{(J+M)(J-M+1)/2} \left\{ \exp(-i\omega t) \delta_{M-1,M'} + \exp(i\omega t) \delta_{M,M'-1} \right\} \end{aligned} \quad (11)$$

Если аннигиляция возбуждений не представляет собой высокоэффективный канал распада на временах порядка спиновой эволюции системы, уравнение для спинового оператора $\rho(t)$ плотности Т-Т-пары сводится к интегро-дифференциальному динамическому уравнению Неймана-Лиувилля. Тогда в представлении взаимодействия операторы принимают вид

$$\sigma(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}H_0t\right)\rho(t)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}H_0t\right). \quad (12)$$

$$W_I(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}H_0t\right)W(t)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}H_0t\right), \quad W(t) = H_{SS} + V(t). \quad (13)$$

$$\dot{\sigma}(t) = -\frac{i}{\hbar}[W_I(t), \sigma(0)] - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t [W_I(t)[W_I(\tau), \sigma(\tau)]] d\tau. \quad (14)$$

Произведем анализ проблемы на основе теории возмущений по слабым по сравнению с зеемановским взаимодействиям H_{ss} и $V(t)$. В грубом приближении, оправданном для описания магнитного эффекта ТТА в постоянном магнитном поле [6-7], в правой части (14) в подынтегральном выражении производится замена $\sigma(\tau) \rightarrow \sigma(0)$. Это дает возможность построения простой в обращении и наглядной математической модели спиновой динамики Т-Т-пар в постоянном магнитном поле. Однако, при исследовании эффектов радиочастотного воздействия (7г) на спиновую систему такая замена приводит к слишком сильному упрощению модели, в которой не остается места СВЧ-индуцированным эффектам в ТТА. По этой причине, мы будем осуществлять более деликатное упрощение выражений для синглетного матричного элемента оператора плотности, с тем, чтобы интересующие нас эффекты радиочастотного инициирования (подавления) скорости ТТА оставались охваченными в рамках реализуемого простого подхода в описании.

Используя базис (1)-(6) высокополевых спиновых состояний Т-Т-пары $|JM\rangle$ и уравнение Неймана-Лиувилля (14) для скорости $\dot{\rho}_s(t)$ изменения населенности $p_s(t) = \langle 00 | \rho(t) | 00 \rangle$ синглетного состояния $|00\rangle$ Т-Т-пары можем записать

$$\begin{aligned} \dot{p}_s(t) &= \langle 00 | \dot{\rho}(t) | 00 \rangle = \\ &= -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t d\tau 2\text{Re} \left\{ \sum_{J,J',M,M'} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} (E_{JM} - E_{00})(t - \tau) \right\} \langle 00 | W(t) | JM \rangle \times \right. \\ &\quad \left. \times (\langle JM | W(\tau) | J'M' \rangle \langle J'M' | \rho(\tau) | 00 \rangle - \langle JM | \rho(\tau) | J'M' \rangle \langle J'M' | W(\tau) | 00 \rangle) \right\} \end{aligned} \quad (15)$$

С учетом соотношений (10)-(11) матричные элементы $\langle 00 | V(t) | JM \rangle = 0$, и тогда в (15) может быть произведена замена $\langle 00 | W(t) | JM \rangle = \langle 00 | H_{ss} | JM \rangle$. Триплетные состояния $|1M\rangle$ не смешиваются с синглетным $|00\rangle$ и квинтиплетными $|2M\rangle$ в результате взаимодействия $W(t)$, поэтому из суммы правой части (15) можно исключить все слагаемые, связанные с состояниями $|1M\rangle$. Кроме того, $\langle 00 | H_{ss} | 00 \rangle = 0$, в силу чего индексы суммирования J и J' в (15) принимают одно значение $J = J' = 2$.

Используем теперь то обстоятельство, что спин-спиновое взаимодействие носит характер возмущения и матричные элементы $\langle J'M' | H_{ss} | JM \rangle$ малы. Тогда матрица плотности $\langle J'M' | \rho(\tau) | JM \rangle$ может быть приближенно заменена на $\langle J'M' | \rho(\tau) | JM \rangle \rightarrow \langle JM | \rho(0) | JM \rangle$ – диагональную начальную матрицу. Эта процедура эквивалентна пренебрежению заселением в результате спин-спинового взаимодействия недиагональных элементов $\langle J'M' | \rho(\tau) | JM \rangle$ в первом приближении. Заметим, что аналогичная замена

матрицы плотности $\langle JM' | \rho(\tau) | JM \rangle \rightarrow \langle JM | \rho(0) | JM \rangle$ при матричных элементах $\langle JM' | V(\tau) | JM \rangle$ недопустима, поскольку приводит к исчезновению эффекта СВЧ-поля в Т-Т-аннигиляции. Таким образом, с учетом того, что

$$\langle JM' | \rho(0) | 2M \rangle = \frac{1}{9} \delta_{2J'} \delta_{MM'},$$

из (15) получаем

$$\begin{aligned} \dot{p}_s(t) = \langle 00 | \dot{\rho}(t) | 00 \rangle = \frac{2}{\hbar^2} \operatorname{Re} \int_0^t d\tau \left\{ \sum_{M=0, \pm 1, \pm 2} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} (E_{2M} - E_{00}) (t - \tau) \right\} \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{1}{9} |\langle 00 | H_{SS} | 2M \rangle|^2 - \langle 00 | H_{SS} | 2M \rangle \langle 2M | V(\tau) | 2M \pm 1 \rangle \langle 2M \pm 1 | \rho(\tau) | 00 \rangle \right) \right\} \end{aligned} \quad (16)$$

Последнее слагаемое в правой части (16) отвечает за эффекты СВЧ-поля в ТТА. Оно может увеличивать или уменьшать скорость заселения парного синглета – в зависимости от знака, определяемого произведением трех матричных элементов. Таким образом, задача об индуцированном заселении аннигиляционного состояния $|00\rangle$ в результате действия на систему переменного внешнего поля $V(t)$ сведена к определению времязависящих недиагональных элементов матрицы плотности $\langle 2M | \rho(t) | 00 \rangle$. Для их определения в первом приближении теории возмущений по $W(t)$ будем исходить из базового операторного уравнения (14), учитывая теперь, что первое слагаемое правой части (14) не обращается в нуль при расчете динамики недиагональных элементов матрицы плотности

$$\langle 2M | \rho(t) | 00 \rangle = \frac{1}{9} \frac{\langle 2M | H_{SS} | 00 \rangle}{(E_{2M} - E_{00})} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (E_{2M} - E_{00}) t \right] \right\}. \quad (17)$$

В результате тех же упрощений, которые были использованы при выводе выражения (16), можно получить, также, следующее выражение для скорости изменения недиагональных элементов матрицы плотности с учетом членов только второго порядка по взаимодействию

$$\begin{aligned}
\langle 2M' | \rho(t) | 00 \rangle &= \frac{1}{\hbar^2} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (E_{2M'} - E_{00}) t \right] \times \\
&\times 2 \operatorname{Re} \int_0^t dt' \int_0^{t'} d\tau \left\{ \sum_{M=0, \pm 1, \pm 2} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} (E_{2M} - E_{00}) (t' - \tau) \right\} \times \right. \\
&\left. \times \frac{1}{9} \left[\langle 2M' | H_{SS} | 2M \rangle + \langle 2M' | V(t') | 2M' \pm 1 \rangle \right] \langle 2M | H_{SS} | 00 \rangle \right\} \quad (18)
\end{aligned}$$

Таким образом, выражение (17) определяет вклад членов первого порядка по спин-спиновому взаимодействию. Правая часть формулы (18) – интегральные слагаемые – отвечают вкладу членов второго порядка, причем в отличие от (17) во втором порядке в формировании (18) участвуют и члены взаимодействия с внешним переменным полем.

Учитывая (11) и ограничиваясь учетом членов первого порядка (17) из (16) получаем

$$\begin{aligned}
\dot{p}_S(t) &= \frac{2}{\hbar^2} \operatorname{Re} \int_0^t d\tau \left\{ \sum_{M=0, \pm 1, \pm 2} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} (E_{2M} - E_{00}) (t - \tau) \right\} \left(\frac{1}{9} |\langle 00 | H_{SS} | 2M \rangle|^2 - \right. \right. \\
&- \langle 00 | H_{SS} | 2M \rangle \hbar \omega_1 \sqrt{(2+M)(3-M)/2} \left\{ \exp(-i\omega\tau) \delta_{M-1, M'} + \exp(i\omega\tau) \delta_{M, M'-1} \right\} \times \\
&\left. \left. \times \frac{1}{9} \frac{\langle 2M \pm 1 | H_{SS} | 00 \rangle}{(E_{2M \pm 1} - E_{00})} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (E_{2M \pm 1} - E_{00}) \tau \right] \right\} \right) \right\} \quad (19)
\end{aligned}$$

Расчеты матричных элементов $\langle 2M | H_{SS} | 00 \rangle$ показали, что отличными от нуля являются только те из них, для которых $M = \pm 2$ или $M = 0$. То есть связь синглетного состояния $|00\rangle$ Т-Т-пары возможна посредством взаимодействия H_{SS} только с Q-состояниями с четными значениями M . Отсюда следует вывод о том, что вклад в (19) переменного магнитного поля отсутствует в случае представления (17) недиагональных элементов матрицы плотности в первом порядке по взаимодействию. Действительно, совместить требование четности квантовых чисел M и $M \pm 1$ в произведении двух матричных элементов $\langle 00 | H_{SS} | 2M \rangle \langle 2M \pm 1 | H_{SS} | 00 \rangle$, фигурирующих в (19) невозможно.

Для учета ненулевого вклада в динамику населенности $p_S(t)$ переменного магнитного поля необходимо осуществлять описание динамики недиагональных элементов матрицы плотности во втором порядке по взаимодействию. Тогда вместо (19) для скорости заселения синглетного состояния $|00\rangle$ получаем

$$\begin{aligned}
\dot{p}_s(t) = & \frac{2}{\hbar^2} \operatorname{Re} \int_0^t d\tau \left\{ \sum_{M, M'} \exp[-i\omega_{2M,00}(t-\tau)] \left(\frac{1}{9} |\langle 00 | H_{SS} | 2M \rangle|^2 - \right. \right. \\
& - \langle 00 | H_{SS} | 2M \rangle \langle 2M | V(\tau) | 2M' \rangle \frac{2}{\hbar^2} \exp(-i\omega_{2M',00}\tau) \operatorname{Re} \int_0^\tau dt' \int_0^{t'} dt'' \\
& \frac{1}{9} \sum_{M''} \exp[-i\omega_{2M'',00}(t'-t'')] [\langle 2M' | H_{SS} | 2M'' \rangle + \langle 2M' | V(t') | 2M'' \rangle] \times \\
& \left. \left. \times \langle 2M'' | H_{SS} | 00 \rangle \right\} \right.
\end{aligned} \tag{20}$$

Матричный элемент $\langle 2M' | H_{SS} | 2M'' \rangle$ в правой части (20) не дает вклада в результирующую скорость $\dot{p}_s(t)$ заселения, поскольку в силу отмеченных ранее причин квантовое число M' может принимать только нечетные значения, а квантовое число M'' – только четные, также как и M . В результате в принятых приближениях второго порядка по взаимодействиям тонкой структуры и переменного поля получаем, что за эффект RYDMR отвечают следующие сомножители-матричные элементы

$$\sum_{M, M', M''} \langle 00 | H_{SS} | 2M \rangle \langle 2M | V(\tau) | 2M' \rangle \langle 2M' | V(t') | 2M'' \rangle \langle 2M'' | H_{SS} | 00 \rangle.$$

Таким образом, в результате проведенных построений обнаруживается некоторая привлекательная физика рассматриваемых явлений.

1. После первого сближения Т-молекул до расстояний на которых возможна аннигиляция возбуждений парное синглетное состояние $|00\rangle$ опустошается.

2. В дальнейшем триплетные состояния $|1M\rangle$ Т-Т-пары никаким образом не участвуют в процессе, за исключением разве только тех случаев, когда возможны переходы из них в другие состояния за счет процессов внешней релаксации.

3. После первого контакта состояния $|2\pm 1\rangle$ Т-Т-пары заселены с весами $1/9$, но они не смешиваются с синглетом $|00\rangle$ за счет спин-спинового взаимодействия ни напрямую, ни через Q-состояния с четной проекцией спина $|2\pm 2\rangle$ и $|20\rangle$. Такое смешивание осуществляется только за счет СВЧ-поля, индуцирующего переходы $|2\pm 1\rangle \rightarrow |2\pm 2\rangle$ и $|2\pm 1\rangle \rightarrow |20\rangle$, которые впоследствии пополняют парный синглет за счет спин-спиновой связи.

Для скорости (20) заселения синглетного состояния $|00\rangle$ получаем

$$\begin{aligned}
\dot{p}_s(t) = & \frac{2}{\hbar^2} \operatorname{Re} \int_0^t d\tau \left\{ \sum_{M,M'} \exp[-i\omega_{2M,00}(t-\tau)] \left(\frac{1}{9} |\langle 00 | H_{SS} | 2M \rangle|^2 - \right. \right. \\
& - \langle 00 | H_{SS} | 2M \rangle \langle 2M | V(\tau) | 2M' \rangle \frac{2}{\hbar^2} \exp(-i\omega_{2M',00}\tau) \frac{1}{9} \hbar \omega_1 \sqrt{(2+M')(3-M')/2} \times \\
& \sum_{M''} \langle 2M'' | H_{SS} | 00 \rangle \operatorname{Re} \int_0^\tau \left[\frac{\{\exp(-i\omega t') - \exp[-i(\omega_{2M'',00} + \omega)t']\}}{i\omega_{2M'',00}} \delta_{M'-1,M''} + \right. \\
& \left. \left. + \frac{\{\exp(i\omega t') - \exp[-i(\omega_{2M'',00} - \omega)t']\}}{i\omega_{2M'',00}} \delta_{M',M''-1} \right] dt' \right\} \quad (21)
\end{aligned}$$

Список литературы

1. **Кубарев С.И., Шеберстов С.В., Шустов А.С.** // *Химическая физика*. 1982. №6. –С. 784.
2. **Frankevich E.L., Pristupa A.I., Lesin V.I.** // *Chem. Phys. Letters*. 1977. –V. 47. – P. 304.
3. **Сакун В.П., Шушин А.И.** Форма линии RYDMR в молекулярных кристаллах в модели прыжковой миграции экситонов // *Химическая физика*. 1983. №9. –С. 1155-1164.
4. **Сакун В.П., Шушин А.И.** Влияние спиновой релаксации триплетов на форму линии RYDMR их аннигиляции // *Химическая физика*. 1985. №. –С. 348-355.
5. **Atkins P.W., Evans G. T.** *Magnetic field effects on chemiluminescent fluid solutions. - Molecular Physics. – 1975. - Vol. 29. -№ 3. P. 921-935.*
6. **Kucherenko M.G., Dusembaev R.N.** *Spin dynamics and kinematics peculiarities of triplet excitations annihilation in solid adsorbent nanopores and soft nanostructures // Proc. IV Russian-Japanese Seminar “Molecular and Biophysical Magnetoscience”. Orenburg: OSU. 2009. P. 89-91.*
7. **Кучеренко М.Г., Дюсембаев Р.Н.** Магнитные эффекты в наноструктурированных молекулярных системах // *Сборник материалов международной научной конференции: «Наука и образование: фундаментальные основы, технологии, инновации». Часть 5. Оренбург: ОГУ. 2010. – 369 с. – С. 303-307.*

СПЕКТР ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ ДВУХЧАСТИЧНОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НАНОКЛАСТЕРА ВО ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Кучеренко М.Г., Налбандян В.М.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

В металлических наночастицах простой формы (шар, эллипсоид) плазмонные колебания изучены достаточно детально [1-4], включая специальные случаи слоистых композитов [5-6]. При наличии внешнего магнитного поля даже сферические частицы приобретают анизотропные свойства и их дипольная динамическая поляризуемость становится тензором второго ранга, компоненты которого зависят от вектора \mathbf{B} индукции магнитного поля [7-9]. В данной работе исследуется эффективная электрическая поляризуемость кластера из двух металлических частиц сферической формы, находящихся в постоянном магнитном поле, когда они удалены друг от друга на расстояние R , существенно превышающее радиусы R_1, R_2 каждой из частиц $R \gg R_1, R_2$. В этом случае поляризуемость двухчастичного кластера, с учетом взаимного влияния частиц друг на друга, может быть определена в приближении взаимодействия квазитоочечных диполей [1, 9]. В случае неидентичных сферических частиц, различающихся как по размерам, так и по составу, для эффективной поляризуемости кластера с индивидуальными тензорными поляризуемостями $\vec{\alpha}_1(\omega), \vec{\alpha}_2(\omega)$ в [9] получено следующее выражение

$$\vec{\alpha}_{eff}(\omega) = \left[\mathbf{I} - \vec{\alpha}_1(\omega) \vec{\alpha}_2(\omega) \vec{G}(\mathbf{R}) \vec{G}(\mathbf{R}) \right]^{-1} \times \left\{ \vec{\alpha}_1(\omega) \left[\mathbf{I} + \vec{\alpha}_2(\omega) \vec{G}(\mathbf{R}) \right] + \vec{\alpha}_2(\omega) \left[\mathbf{I} + \vec{\alpha}_1(\omega) \vec{G}(\mathbf{R}) \right] \right\}. \quad (1)$$

Выражение (1) является базовым для определения тензора $\vec{\alpha}_{eff}(\omega)$ поляризуемости двухчастичного кластера через известные тензоры $\vec{\alpha}_1(\omega), \vec{\alpha}_2(\omega)$ поляризуемости изолированных (невзаимодействующих) анизотропных наночастиц, входящих в состав кластера. Кроме однородных металлических глобул в качестве таких частиц могут быть рассмотрены, также, сферические нанокомпозиты «кор-оболочка», составленные из различных материалов, проводников, полупроводников, или изоляторов. Помимо этого частицы могут иметь сфероидальную или эллипсоидальную форму, т.е. обладать анизотропными свойствами поляризуемости в результате несферичности их формы [10-11]. Для случая сферических частиц анизотропия их поляризуемости возникает в результате помещения сферических частиц во внешнее магнитное поле. Как отмечено в [9], выражение (1) справедливо и при учете эффектов запаздывания – в этом

случае необходимо использовать для диадических (тензорных) функций Грина $\vec{G}(\mathbf{R})$ соответствующие выражения [1, 12].

Помимо изменения характеристик электромагнитного поля вне кластера эффективная поляризуемость $\vec{\alpha}_{eff}(\omega)$ кластера определяет и диссипацию энергии поля в результате возникновения затухающих плазменных колебаний в проводящих телах [1, 9, 12]. Определяемый ниже коэффициент диссипации оказывается зависящим как от величины индукции B магнитного поля, так и от направления вектора \mathbf{B} .

Сферические частицы и нанокмозиты во внешнем магнитном поле

Зависимость поляризуемости $\vec{\alpha}(\omega | \mathbf{B})$ проводящей частицы от индукции B магнитного поля обусловлена следующим обстоятельством. Диэлектрическая проницаемость $\vec{\epsilon}^{(i)}(\omega | B)$ замагниченной плазмы металла отличается от проницаемости $\vec{\epsilon}^{(i)}(\omega)$ в отсутствие магнитного поля. Ненулевые компоненты тензора второго ранга $\vec{\epsilon}^{(i)}(\omega | B)$ диэлектрической проницаемости металла в магнитном поле индукции B были определены В.Л. Гинзбургом в его теории замагниченной плазмы [13]

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{\perp} = 1 - \frac{\omega_p^2(\omega + i\gamma)}{\omega[(\omega + i\gamma)^2 - \Omega_L^2]}, \quad \epsilon_{zz} = \epsilon_{\parallel} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}, \quad (2)$$

Вектор гирации $g(\omega | B)$, определяющий недиагональные элементы тензора $\vec{\epsilon}^{(i)}(\omega | B)$: $\epsilon_{xy} = -\epsilon_{yx} = ig$, имеет вид

$$g(\omega | B) = \frac{\omega_p^2 \Omega_L}{\omega[(\omega + i\gamma)^2 - \Omega_L^2]}. \quad (3)$$

Параметры $\omega_p = \sqrt{4\pi e^2 n_e / m}$ и $\Omega_L = eB / (mc)$ в (2)-(3) – плазменная (ленгмюровская) и ларморовская частоты электронов соответственно; γ - частота электронных столкновений (коэффициент диссипации).

Таким образом, дипольная динамическая поляризуемость $\vec{\alpha}(\omega)$ сферической металлической наночастицы, помещенной в магнитное поле, представляет собой, вслед за диэлектрической проницаемостью $\vec{\epsilon}^{(i)}(\omega | B)$, магнитоинвариантный тензор второго ранга

$$\vec{\alpha}(\omega | \mathbf{B}) = \left[\vec{\epsilon}^{(i)}(\omega | \mathbf{B}) - \epsilon_{ex} \mathbf{I} \right] \left[\vec{\epsilon}^{(i)}(\omega | \mathbf{B}) + 2\epsilon_{ex} \mathbf{I} \right]^{-1} R^3. \quad (4)$$

Через \mathbf{I} в (4) обозначен единичный тензор второго ранга, а через \mathbf{T}^{-1} - тензор, обратный тензору \mathbf{T} . Тогда для тензора $\vec{\alpha}(\omega|\mathbf{B})$ поляризуемости сферической частицы в магнитном поле индукции \mathbf{B} на основе (2-4) получаем

$$\vec{\alpha}(\omega|\mathbf{B}) = R^3 \begin{pmatrix} \frac{(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{ex})(\varepsilon_{\perp} + 2\varepsilon_{ex}) - g^2}{(\varepsilon_{\perp} + 2\varepsilon_{ex})^2 - g^2} & \frac{ig3\varepsilon_{ex}}{(\varepsilon_{\perp} + 2\varepsilon_{ex})^2 - g^2} & 0 \\ \frac{-ig3\varepsilon_{ex}}{(\varepsilon_{\perp} + 2\varepsilon_{ex})^2 - g^2} & \frac{(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{ex})(\varepsilon_{\perp} + 2\varepsilon_{ex}) - g^2}{(\varepsilon_{\perp} + 2\varepsilon_{ex})^2 - g^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{(\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{ex})}{(\varepsilon_{\parallel} + 2\varepsilon_{ex})} \end{pmatrix} \quad (5)$$

Таким образом, из условий минимизации (а при $\gamma=0$ – обращении в нуль) знаменателей $(\varepsilon_{\parallel} + 2\varepsilon_{ex})$ и $(\varepsilon_{\perp}^2 - g^2 + 4\varepsilon_{\perp}\varepsilon_{ex} + 4\varepsilon_{ex}^2)$ матричных элементов (5) формируются плазмонные резонансы. В случае вакуума $\varepsilon_{ex}=1$ и из первого резонанса получаем частоту Ω_{Me} . Мы $\omega_1 = \omega_p / \sqrt{3} = \Omega_{Me}$. Из условия

$$\varepsilon_{\perp}^2 - g^2 + 4\varepsilon_{\perp}\varepsilon_{ex} + 4\varepsilon_{ex}^2 = 0 \quad (6)$$

получаем две другие резонансные частоты ω_{\pm} . Действительно, подставляя (2) и (3) в (6) получаем

$$\varepsilon_{\perp}(\omega_{\pm}) = -2 \pm g \quad \text{или} \quad \frac{\omega^2 - \Omega_L^2}{\omega \pm \Omega_L} = \frac{\Omega_{Me}^2}{\omega}.$$

Из этих уравнений сразу следует $\omega_{\pm} \approx \Omega_{Me} \pm \Omega_L / 2$, то есть основная частота плазмонного резонанса расщепляется на две компоненты, расстояние между которыми равно ларморовской частоте: $\Delta\omega_{\pm} \approx \Omega_L$. С ростом индукции магнитного поля интервал разбегания компонент растет пропорционально полю, что и наблюдалось ранее [7-8, 10-11].

Тензор (5) с учетом (2) и (3) можно записать в виде, представляющем явную зависимость от частоты ω

$$\tilde{\alpha}(\omega) = R^3 \omega_p^2 \begin{pmatrix} \frac{F(\omega)}{D^{(+)}(\omega)D^{(-)}(\omega)} & \frac{3i\Omega\omega}{D^{(+)}(\omega)D^{(-)}(\omega)} & 0 \\ -\frac{3i\Omega\omega}{D^{(+)}(\omega)D^{(-)}(\omega)} & \frac{F(\omega)}{D^{(+)}(\omega)D^{(-)}(\omega)} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{F(\omega)} \end{pmatrix}, \quad (7)$$

где $D^{(\pm)}(\omega) = 3\omega(\omega \pm \Omega_L + i\gamma) - \omega_p^2$, $F(\omega) = \omega_p^2 - 3\omega(\omega + i\gamma)$. Соответственно три плазмонных резонанса возникает на частотах, являющихся корнями уравнений $D^{(\pm)}(\omega) = 0$ и $F(\omega) = 0$, причем один из резонансов $\omega_p^2 / F(\Omega_{Me})$ является немагниточувствительным. Две магниточувствительные резонансные частоты ω_{\pm} являются корнями квадратного уравнения $D^{(\pm)}(\omega_{\pm}) = 0$: $\omega_{\pm} = (\Omega_{Me}^2 + \Omega_L^2 / 4)^{1/2} \pm \Omega_L / 2$.

Если частица, входящая в состав кластера представляет собой слоистый сферический композит с анизотропным материалом оболочки (или кора) в среде с диэлектрической проницаемостью ε_m , выражение для тензора $\tilde{\alpha}(\omega)$ в случае невырожденного электронного газа металла можно получить, обобщая формулу поляризуемости композита [9] до тензорной формы проницаемости $\vec{\varepsilon}(\omega) = \vec{\varepsilon}(\omega | B)$ ($\vec{\varepsilon}_c$ - тензор диэлектрической проницаемости кора)

$$\tilde{\alpha}(\omega) = \left\{ \left[\vec{\varepsilon}(\omega) - \varepsilon_m \right] \left[2\vec{\varepsilon}(\omega) + \vec{\varepsilon}_c \right] - \left[2\vec{\varepsilon}(\omega) + \varepsilon_m \right] \left[\vec{\varepsilon}(\omega) - \vec{\varepsilon}_c \right] \xi^3 \right\} R_2^3 \times \left\{ \left[\vec{\varepsilon}(\omega) + 2\varepsilon_m \right] \left[2\vec{\varepsilon}(\omega) + \vec{\varepsilon}_c \right] - 2 \left[\vec{\varepsilon}(\omega) - \varepsilon_m \right] \left[\vec{\varepsilon}(\omega) - \vec{\varepsilon}_c \right] \xi^3 \right\}^{-1}. \quad (8)$$

Информация о спектральных свойствах поляризуемости $\tilde{\alpha}(\omega)$ может быть получена на основе анализа скалярной величины

$$V_{D-MNP-A}(\omega) \sim \mathbf{p}_D \mathbf{G}(r_D) \tilde{\alpha}(\omega) \mathbf{G}(r_A) \mathbf{p}_A, \quad (9)$$

определяющей эффект увеличения скорости безызлучательной передачи энергии электронного возбуждения между молекулами донора (D) и акцептора (A), находящимися в окрестности наночастицы. \mathbf{p}_D , \mathbf{p}_A – векторы электронных дипольных моментов молекул. Размещая эти молекулы на расстоянии 10 нм друг от друга, а сферический слоистый композит на одной прямой с молекулами – между ними (начало координат – в центре частицы), и направляя векторы дипольных моментов молекул вдоль той же прямой, а вектор индукции магнитного поля – перпендикулярно ей, обнаруживаем два магниточувствительных плазмонных резонанса для действительной спектральной функции $|V_{D-MNP-A}(\omega)|^2$ на частотах $5,432 \cdot 10^{15}$ и $8,396 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$. В качестве композита использовалась полая сферическая металлическая

частица с внешним и внутренним радиусами $R_2 = 5$ и $R_1 = 2$ нм соответственно. В данной геометрической конфигурации оба плазмонных резонанса имели схожий характер отклика на действие внешнего магнитного поля: с увеличением индукции магнитного поля от 0 до 5 Тл происходило уменьшение высоты резонансного пика на треть. При дальнейшем возрастании индукции от 5 до 20 Тл происходило расщепление спектрального контура на две симметричные полосы, «расходящиеся» в сторону больших и меньших значений частот от резонансной частоты при нулевом поле. Аналогичное расщепление частот наблюдалось ранее в [7-8, 10-11], в сплошной металлической наночастице сферической формы. Однако в случае полой частицы, для невырожденного электронного газа формировалось два резонансных пика, и высокочастотный плазмонный резонанс был на два порядка ниже, чем низкочастотный.

Поглощение энергии электромагнитного поля

Анизотропная наночастица или двухчастичный кластер помещенные в переменное электромагнитное поле поглощают энергию этого поля с различной эффективностью в зависимости от ориентации вектора \mathbf{E} напряженности электрического поля относительно осей тензора $\vec{\alpha}(\omega)$ поляризуемости кластера. Так, поглощаемая в единицу времени энергия электромагнитного поля может быть представлена через характеристики поля и кластера в следующем виде

$$w(\omega) = \frac{1}{2} \omega V \operatorname{Im} [\mathbf{E}^*(\omega) \vec{\alpha}(\omega) \mathbf{E}(\omega)] = \frac{1}{2} \omega V \operatorname{Im} [\mathbf{n}_E \vec{\alpha}(\omega) \mathbf{n}_E] |E(\omega)|^2$$

Тогда скалярная частотнозависящая функция $\kappa(\omega)$ определяемая выражением [9]

$$\kappa(\omega) = \omega \operatorname{Im} [\mathbf{n}_E \vec{\alpha}(\omega) \mathbf{n}_E], \quad \mathbf{n}_E = \mathbf{E} / E \quad (10)$$

может рассматриваться в качестве коэффициента диссипации поля в анизотропной системе с поляризуемостью $\vec{\alpha}(\omega)$.

Исследование зависимостей спектров дипольной поляризуемости двухчастичного нанокластера от геометрических, физических параметров и индукции магнитного поля

При сравнительно большом значении величины коэффициента затухания γ , влияние магнитного поля на плазмонные резонансы почти незаметно. Это влияние обнаруживается в том случае, когда частоты γ и Ω_L имеют один и тот же порядок величины $\sim 10^{11} \text{ с}^{-1}$, что отвечает значениям индукции B магнитного поля 1-10 Тл.

Вначале рассмотрим частотные зависимости компонент тензора $\vec{\alpha}_{eff}(\omega)$ на основе выражения (1) в отсутствие внешнего магнитного поля при высокосимметричном расположении оси двухчастичного кластера (направлена вдоль оси z декартовой системы координат) относительно вектора напряженности \mathbf{E} поляризующего поля. В этом случае тензор $\vec{\alpha}_{eff}(\omega)$

диагонален (см., также, [9]). На рис.1 представлен спектр реальной части диагональной x -компоненты тензора $\tilde{\alpha}_{eff}(\omega)$ поляризуемости для двух различных расстояний R (20 и 80 нм) между двумя сферическими частицами кластера, в случае, когда радиусы частиц были различными – 5 и 8 нм. При большом размере кластера ($R=80$ нм) основной плазмонный резонанс практически совпадает по частоте с резонансом Ми, но приблизительно вдвое превосходит последний по амплитуде. Очевидно это отвечает ситуации слабо взаимодействующих друг с другом частиц кластера, когда эффективная поляризуемость системы складывается из поляризуемостей ее частей. С уменьшением расстояния между частицами до 20 нм этот резонанс сдвигается в высокочастотную область, незначительно уменьшаясь по амплитуде. Это соответствует проявлению диполь-дипольного взаимодействия между компонентами кластера и частотной зависимости отклика, характерной для случая поперечной поляризации (направлений вектора \mathbf{E}_0 в плоскости xu , перпендикулярной оси кластера) [9]. Кроме того, при сближении частиц, в низкочастотной области появляется новый малоамплитудный плазмонный резонанс, происхождение которого связано с различием размеров частиц, образующих кластер. При равенстве радиусов этих частиц этот резонанс исчезает. На рис. 2 прослеживаются те же зависимости, что имели место для рис. 1, но уже для трех различных расстояний R между частицами кластера, изменяющимся с малым шагом: 20, 25 и 30 нм. С ростом этого расстояния наблюдается тенденция к сближению частот двух различных плазмонных резонансов. В области частоты Ми происходит их слияние.

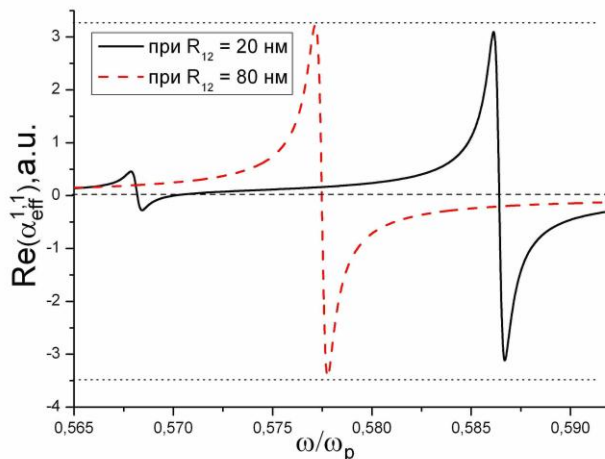


Рис. 1. Спектры дипольной поляризуемости системы из двух сферических частиц для различных расстояний R между частицами: 80 нм (пунктирная кривая) и 20 нм (сплошная кривая). Представлены частотные (в единицах плазменной частоты ω_p) зависимости реальной части $\tilde{\alpha}_{eff}(\omega)$ для случая поперечной поляризации. Радиусы частиц $R_1=5$ нм, $R_2=8$ нм; $\gamma = 5 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$.

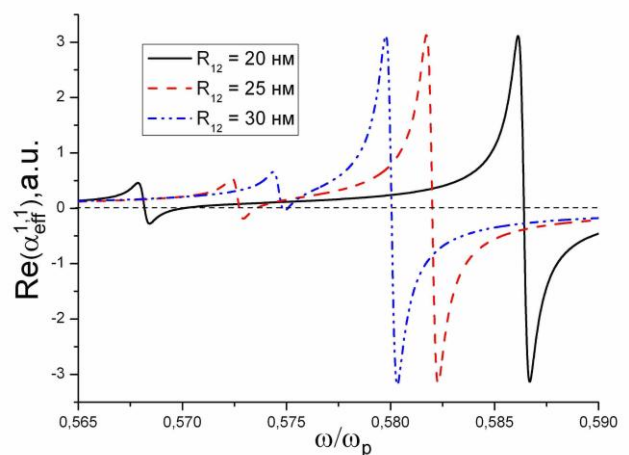


Рис. 2. Сближение плазмонных резонансов двухчастичного кластера при изменении расстояния R между частицами: 20 (сплошная кривая), 25 (штриховая кривая) и 30 нм (штрих-пунктирная кривая). Случай поперечной поляризации. Радиусы частиц $R_1=5$ нм, $R_2=8$ нм; $\gamma = 5 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$.

На рис. 3 представлены частотные зависимости двух различающихся реальных частей диагональных элементов тензора $\vec{\alpha}_{eff}(\omega)$ для продольной $\alpha_{eff}^{(3,3)}$ и поперечной $\alpha_{eff}^{(1,1)} = \alpha_{eff}^{(2,2)}$ поляризуемостей. Из графика видно, что имеет место инверсия положений на шкале частот главного и побочного плазмонных резонансов при переходе от продольной к поперечной поляризуемости. На рис. 4 показаны частотные зависимости действительной и мнимой частей поперечной поляризуемости $\alpha_{eff}^{(1,1)} = \alpha_{eff}^{(2,2)}$ двухчастичного кластера с двумя плазмонными резонансами, характерные и для других аналогичных систем.

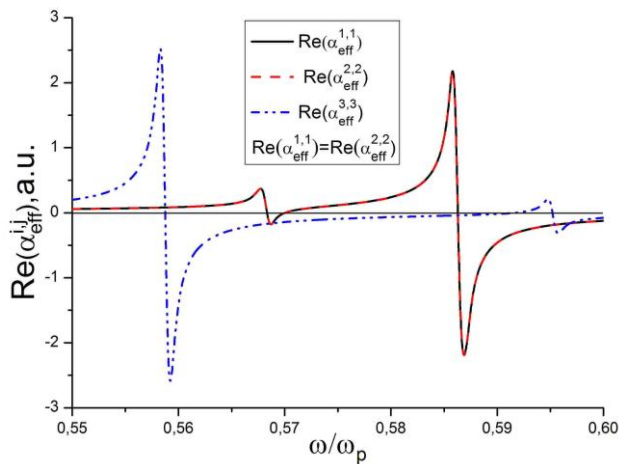


Рис. 3. Инверсия частот двух плазмонных резонансов для случаев продольной $\alpha_{eff}^{(3,3)}$ (штрих-пунктирная кривая) и поперечной $\alpha_{eff}^{(1,1)} = \alpha_{eff}^{(2,2)}$ поляризации. Расстояние между частицами кластера $R=20$ нм. Радиусы частиц кластера $R_1=5$ нм, $R_2=8$ нм. $\gamma = 5 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$.

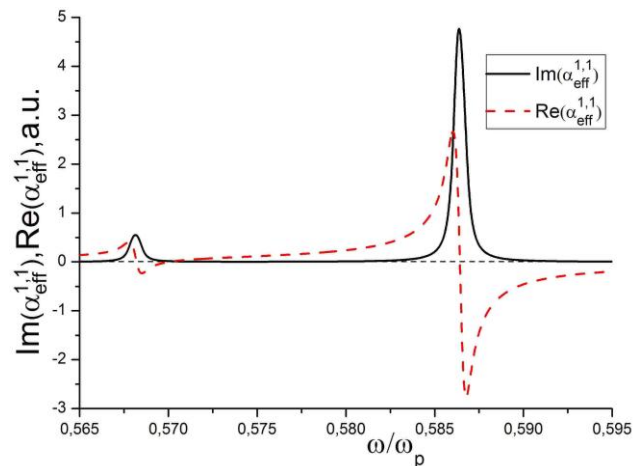


Рис. 4. Частотные зависимости действительной $\text{Re} \alpha_{eff}^{(1,1)}(\omega)$ (пунктирная кривая) и мнимой $\text{Im} \alpha_{eff}^{(1,1)}(\omega)$ (сплошная кривая) частей поперечной поляризуемости двухчастичного кластера. Значения параметров – такие же как и для рис. 3.

Спектры поляризуемости кластера в магнитном поле

В случае симметричной конфигурации, когда направление вектора индукции магнитного поля совпадает с осью кластера, структура тензора $\vec{\alpha}_{eff}(\omega)$ аналогична структуре матриц (5) или (7)

$$\vec{\alpha}_{eff} = \begin{pmatrix} X_{11} & X_{12} & 0 \\ -X_{12} & X_{22} & 0 \\ 0 & 0 & X_{33} \end{pmatrix}, \quad (11)$$

где $X_{11}=X_{22}$.

В исследованных нами случаях величина основного резонансного пика – модуля одного из диагональных элементов тензора $\vec{\alpha}_{eff}(\omega)$ (11) больше резонансных пиков недиагональных элементов. Матричный элемент

$\alpha_{eff}^{(3,3)}(\omega) = X_{33}$, в отличие от $\alpha_{eff}^{(1,1)}(\omega) = X_{11}$, не зависит от магнитного поля.

На рис. 5 и 6 представлены спектры действительной и мнимой частей диагонального элемента $\alpha_{eff}^{(1,1)}(\omega) = X_{11}$ тензора поляризуемости кластера в магнитном поле индукции 5 и 10 Тл. Для сравнения на графиках даны спектры этих величин в нулевом магнитном поле. При включении внешнего поля происходит характерное расщепление резонансных полос спектров $\text{Re} X_{11}(\omega)$, $\text{Im} X_{11}(\omega)$ на две отдельные линии, как и в случае отдельных составляющих кластера в магнитном поле, наблюдавшееся ранее в работах [7-8, 10-11].

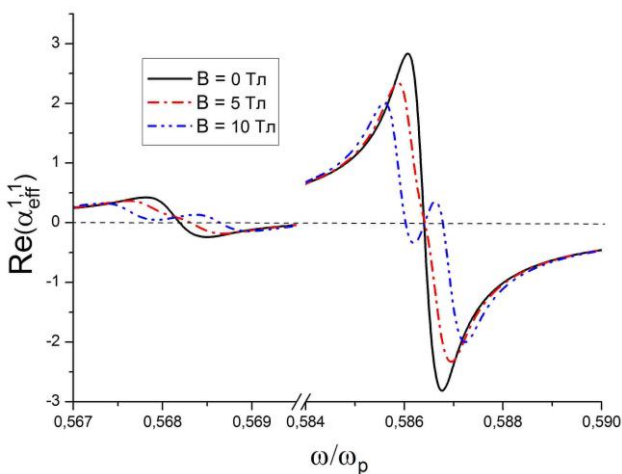


Рис. 5. Зависимость спектра реальной части поляризуемости $\alpha_{eff}^{(1,1)}(\omega)$ кластера от индукции внешнего магнитного поля B . Сплошная кривая – спектр без поля, пунктирная – $B=5$ Тл, штрих-пунктирная – $B=10$ Тл. Радиусы частиц кластера $R_1=5$ нм, $R_2=8$ нм. $R=20$ нм. $\gamma = 5 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$.

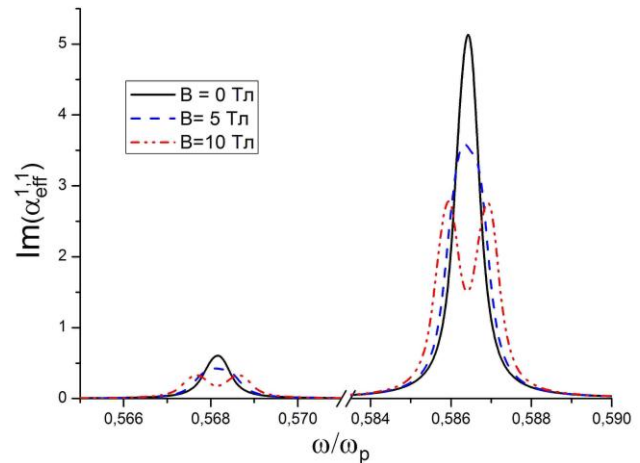


Рис. 6. Зависимость спектра мнимой части поляризуемости $\alpha_{eff}^{(1,1)}(\omega)$ кластера от индукции внешнего магнитного поля B . Сплошная кривая – спектр без поля, пунктирная – $B=5$ Тл, штрих-пунктирная – $B=10$ Тл. Радиусы частиц кластера $R_1=5$ нм, $R_2=8$ нм. $R=20$ нм. $\gamma = 3 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$.

Зависимости от магнитного поля спектров $\text{Re} X_{12}(\omega)$, $\text{Im} X_{12}(\omega)$ недиагонального элемента матрицы (11) носят аналогичный характер.

При отклонении оси кластера от направления вектора \mathbf{B} индукции магнитного поля (ось z декартовой системы координат) на угол 45° , спектры реальных частей $\text{Re} \alpha_{eff}^{(1,1)}(\omega)$, $\text{Re} \alpha_{eff}^{(2,2)}(\omega)$ диагональных компонент тензора $\tilde{\alpha}_{eff}(\omega)$ существенным образом трансформируются. На рис. 7 и 8 показаны частотные зависимости $\text{Re} \alpha_{eff}^{(1,1)}(\omega)$, $\text{Re} \alpha_{eff}^{(2,2)}(\omega)$ в нулевом магнитном поле и поле индукции $B=10$ Тл для такой – не соосной ориентации системы.

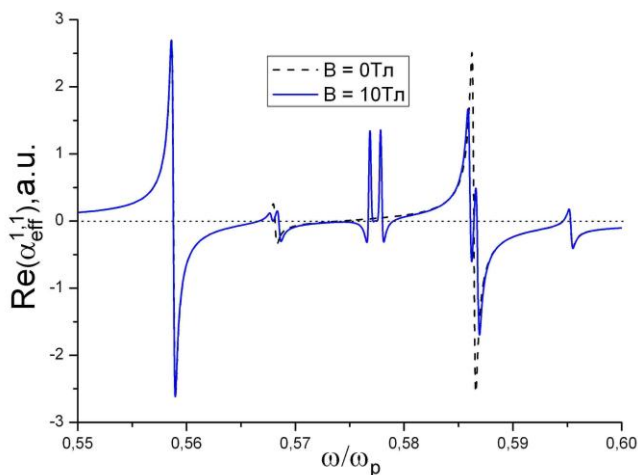


Рис. 7. Спектры реальной части $\text{Re}\alpha_{\text{eff}}^{(1,1)}(\omega)$

тензора поляризуемости кластера в магнитном поле индукции $B=10$ Тл (сплошная кривая) и нулевом поле (штриховая кривая).

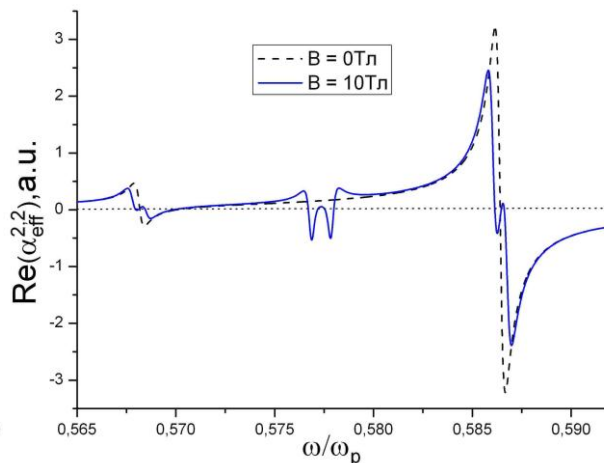


Рис. 8. Спектры реальной части $\text{Re}\alpha_{\text{eff}}^{(2,2)}(\omega)$

тензора поляризуемости кластера в магнитном поле индукции $B=10$ Тл (сплошная кривая) и нулевом поле (штриховая кривая).

Работа поддержана Минобрнауки РФ (Госзадание Министерства. Проект № 1.3.11).

Список литературы

1. **Климов В. В.** Наноплазмоника. М.: Физматлит. 2009. – 480 с.
2. **Кучеренко М.Г.** Динамическая поляризуемость нанопара в случае вырожденного электронного газа и ее роль в плазмонном механизме передачи энергии // Вестник ОГУ. 2012. №1. С. 141-149.
3. **Born M., Wolf E.** Principles of Optics. Electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light. Forth edition. Pergamon Press. Oxford-London-Edinburgh-New York-Raris-Frankfurt. 1968.
4. **Mie G.** // Ann. der Physik. 1908. -V. 25. –P. 377-445.
5. **Кучеренко М.Г.** Межмолекулярный безызлучательный перенос энергии вблизи шаровой наноболочки с вырожденным электронным газом // Всеросс. Конфер. «Фотоника органических и гибридных наноструктур». - Черногловка: ИПХФ РАН.- 2011.- С.89.
6. **Кучеренко М.Г.** Влияние шаровых наноразмерных металлокомпозитов на скорость безызлучательной передачи энергии между молекулами // Матер. Всеросс. научно-метод. конфер. «Университетский комплекс как регион. центр образования, науки и культуры». Сек. 8. Вопросы фундам. и прикл. физики. Оренбург: ОГУ, 2012. – С. 926-933.
7. **Kucherenko M.G., Pen'kov S.A.** Magnetic field effect on intermolecular radiationless energy transfer near metallic nanoparticle // Abstract. 3-rd A.N. Terenin Internat. Symp. «MOLECULAR PHOTONICS» 2012. St. Petersburg. - P. 64.
8. **Кучеренко М.Г., Пеньков С.А.** Влияние внешнего магнитного поля на скорость безызлучательного донор-акцепторного переноса энергии вблизи диамагнитной металлической наночастицы // Матер. Всеросс. научно-метод.

конфер. «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры». Секция 8. Вопросы фундам. и приклад. физики. – С.934-942. Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2012. - 2927 с.

9. **Кучеренко М.Г.** Тензорное представление динамической поляризуемости двухчастичного нанокластера в приближении точечных диполей // Матер. Всеросс. научно-метод. конфер. «Университетский комплекс как регион. центр образования, науки и культуры». Вопросы фундам. и прикл. физики. Оренбург: ОГУ, 2013.

10. **Кучеренко М.Г., Пеньков С.А., Налбандян В.М., Большаков Д.С.** Влияние магнитного поля на межмолекулярный безызлучательный перенос энергии вблизи сфероидальной металлической наночастицы // Матер. Всеросс. научно-метод. конфер. «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры». Секция 8. Вопросы фундам. и прикл. физики. Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: 2013. – 3335 с.

11. **Большаков Д. С., Пеньков С. А., Кучеренко М. Г.** Влияние магнитного поля на безызлучательный перенос энергии вблизи проводящего наноразмерного эллипсоида // Матер. IV Междунар. научно-практ. конфер. Сборник научных трудов. – Краснодар, 2012. –33 т. – С. 58. – ISBN 978-5-905897-17-7.

12. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.** Электродинамика сплошных сред. Т.8. М.: Физматлит. 2010. – 656 с.

Гинзбург В.Л., Рухадзе А.А. Волны в магнитоактивной плазме. М.: Наука. 1975. -256 с.

БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРАХ С ПЛАЗМОННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Кучеренко М.Г., Степанов В.Н., Кручинин Н.Ю.
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

В данной работе исследовано влияние углеродных (фуллерены, нанотрубки) и металлических (Ni, Co, Fe, Cu, Ag) наночастиц на безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения между молекулами органических красителей (акридиновый оранжевый – донор и нильский синий – акцептор) в спиртовых растворах поливинилбутираля. Обнаружено влияние плазмонных наночастиц на безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения при определенных концентрациях компонентов смеси, выражающееся в увеличении интенсивности сенсibilизированной флуоресценции акцептора при одновременном тушении флуоресценции донора. Предложена простейшая модель процесса, иллюстрирующая наблюдаемое перераспределение интенсивностей свечения между спектральными полосами общего спектра. С той же целью произведены молекулярно-динамические расчеты структуры нанокмозитов, подтверждающие образование ассоциированных молекулярно-плазмонных комплексов, охваченных макроцепной оболочкой.

Работа выполнена с целью экспериментальной проверки плазмонных эффектов FRET (Forster Resonance Energy Transfer) [1-15], в используемых системах ковалентная связь между молекулами донора, акцептора и макромолекулярного линкера не образуется, однако ассоциирование компонентов в единый комплекс, безусловно, имеет место. На это указывают как результаты молекулярно-динамического моделирования, также приведенные в работе, так и отчетливые изменения, наблюдаемые в экспериментально зарегистрированных электронных спектрах исследованных систем, которые мы относим на счет плазмонного ассистирования FRET [16-18].

Исследуемая система представляла собой этанольный раствор поливинилбутираля с органическими красителями двух сортов: акридинового оранжевого (АО, донор) и нильского синего (НС, акцептор). Выбор пары люминофоров определялся условиями перекрытия электронных спектров люминесценции и поглощения компонентов (рис. 1). В качестве проводящих наночастиц использовались смеси металлсодержащих и неметаллизированных наночастиц (30 весовых %), а также металлических частиц и их сульфидов (Ni, Co, Fe - 40%) с двустенными углеродными нанотрубками (ДУНТ, L=200-500 nm, D=1,2-1,4 nm), фуллеренами, ОУНТ (1-2 весовых %) и частицами аморфного углерода (40 весовых %). Кроме того, использовались наночастицы Cu и Ag приготовленные по специальным технологиям. Наночастицы Cu получали методом лазерной абляции по методике [19] (лазер YAG: Nd³⁺ LQ529B, 20 Гц, 350 мДж на длине волны 1064 нм; диаметр пучка <6 мм с

дополнительной фокусировкой, обработка медной пластины в этаноле в течение двух часов). Абсолютные значения концентраций наночастиц металлов в растворах не определялись. В результате обработки первоначально прозрачный раствор приобретал бледно-голубую окраску, характерную для спиртов с наночастицами меди. Спектр поглощения коллоидного раствора наночастиц меди, полученного лазерной абляцией в этаноле, содержал пик плазмонного резонанса с $\lambda_{\text{max}} = 595$ нм.

Синтез серебряных наночастиц производился методом химического восстановления [20-21]. В 30 мл охлажденного водного раствора 0.002 М борогидрида натрия (NaBH_4) при интенсивном перемешивании по капле добавлялся 2 мл 0.001М нитрата серебра (AgNO_3).

Электронные спектры поглощения однокомпонентных растворов и смесей регистрировались с помощью спектрофотометра T70/T70+ UV-VIS. Измерение спектров люминесценции осуществлялось на автоматизированном спектрофлуориметре на базе монохроматора МДР 204. В качестве источника возбуждения использовался полупроводниковый лазер BL Torch (445 нм, 1 Вт).

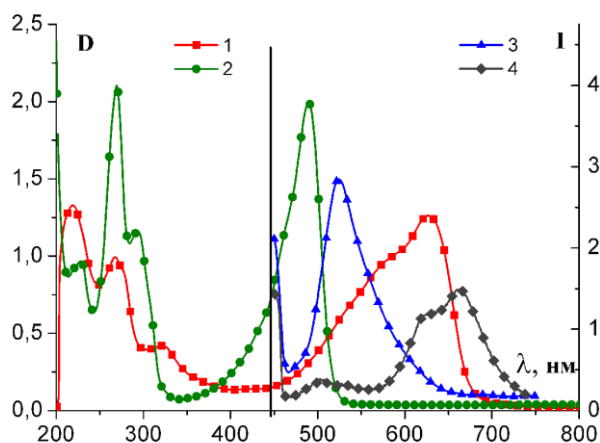


Рис. 1. Электронные спектры поглощения (1) и флуоресценции (4) нильского синего (акцептор, концентрация 10^{-4} моль/л) и спектры поглощения (2) и флуоресценции (3) акридинового оранжевого (донор, концентрация 10^{-5} моль/л) Вертикальной линией выделена длина волны генерации лазера, используемого для активации системы

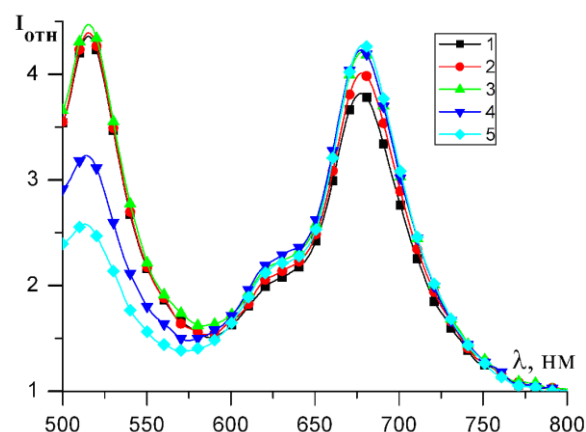


Рис. 2 Спектры флуоресценции двухкомпонентного этанольного раствора красителей: нильский синий - акридиновый оранжевый (концентрации 10^{-4} , 10^{-6} М, соответственно) для различных долевых соотношений наночастиц серебра: 1 – 0%, 2 – 10%, 3 – 25%, 4 – 50%, 5 – 100%. Активация светодиодом (460 нм, полуширина полосы возбуждения 50 нм).

Рис. 1 иллюстрирует высокую степень спектрального перекрытия компонентов пары и возможности осуществления мониторинга FRET по люминесцентным сигналам в двух хорошо разделенных спектральных полосах, связанных с донором и акцептором. Оптимальными для наблюдения FRET были признаны следующие концентрации красителей: акридинового оранжевого – 10^{-5} моль/л, нильского синего - 10^{-4} моль/л. В обсуждаемых далее экспериментах были использованы именно эти значения концентраций.

Эффективность безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения исследованной системы оказалась чувствительной к изменениям концентрации поливинилбутираля. Оптимальными для наблюдаемых эффектов оказались значения концентраций ПВБ из диапазона 2-10 весовых %.

Во всех исследованных случаях удалось наблюдать влияние проводящих наночастиц на соотношение интенсивностей коротковолнового и 2-х длинноволновых вибронных пиков суммарного спектра люминесценции раствора (рис. 2-4). Коротковолновой максимум относится к люминесценции акридинового оранжевого, а длинноволновые обусловлены свечением нильского синего. Причем, независимо от типа плазмонных наночастиц (Ni, Co, Fe с DWCNT, Cu или Ag) наблюдаемые спектральные изменения имели схожий характер. Увеличение концентрации наночастиц в 2 и 4 раза приводило к уменьшению интенсивности люминесценции коротковолновой полосы ($\lambda = 510$ нм) и «разгоранию» свечения в длинноволновой области спектра (вибронные пики с $\lambda = 620$ и 660 нм). Очевидно это связано с увеличением эффективности безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в системе с повышенным содержанием плазмонных наночастиц.

В случае использования плазмонных инициаторов FRET наночастиц Ag (рис. 2) наблюдается именно такая картина «разгорания-тушения»

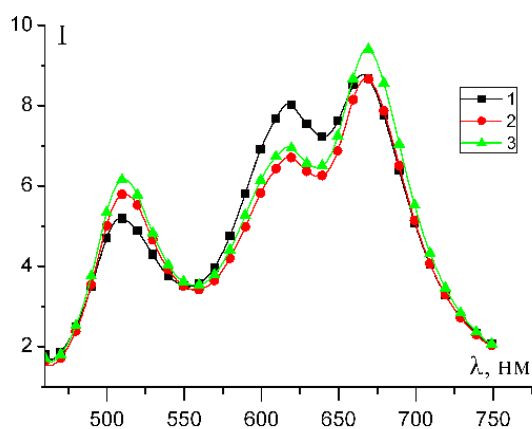


Рис. 3. Спектры люминесценции бинарного раствора красителей: АО-НС в этиловом спирте с добавлением поливинилбутираля (концентрация 5%) при различном долевом содержании смеси наночастиц и ДУНТ (1-100%, 2-50%, 3-25%).

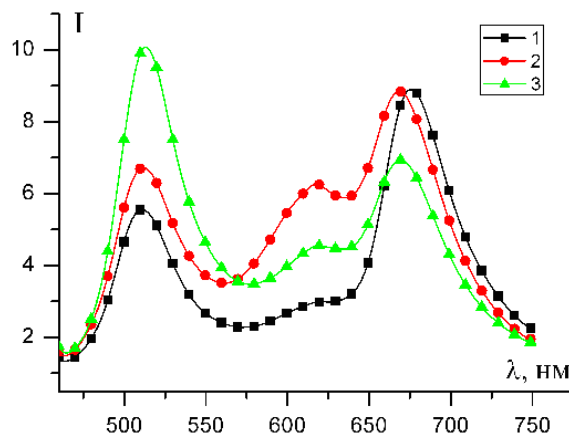


Рис. 4. Спектры люминесценции бинарного раствора красителей: АО-НС в этиловом спирте с добавлением поливинилбутираля (концентрация 10%) и многокомпонентной смеси наночастиц металла и ДУНТ (1-100%, 2-50%, 3-25%)

люминесценции в различных участках суммарного спектра. Следует отметить, что в силу специфики приготовления серебряных наночастиц пришлось использовать их водный раствор. Поэтому подвергавшаяся измерениям композитная система представляла собой водно-спиртовую смесь молекул красителей, макромолекулярных линкеров и частиц коллоидного серебра. Тем не менее, исходя из рис. 2, и видимых на нем спектральных изменений, можно

заключить, что структурирование водно-спиртовой смеси не играет ключевой роли на фоне заметного усиления эффективности FRET за счет плазмонного эффекта.

В случае использования смеси металлических частиц Ni, Co, Fe с DWCNT (рис. 3-4) также отчетливо наблюдалось указанное выше перераспределение интенсивностей в спектре люминесценции для различных концентраций ПВБ в растворе – от 2 до 10% по массе. Аналогичная картина наблюдалась и в случае медных наночастиц (рис. 5-6) для всего диапазона концентраций ПВБ (2 – 10%) и всех трех соотношений (1:0,5:0,25) концентраций частиц Cu. Показательным является и схожий характер распределения интенсивностей свечения между двумя компонентами длинноволновой спектральной полосы (сенсibilизированная флуоресценция акцептора – нильского синего). Наблюдаемые особенности спектральных изменений могут быть связаны не только с изменением скорости FRET, но и с неоднократно обсуждавшимся в литературе влиянием плазмонных систем на радиационные переходы в молекулах.

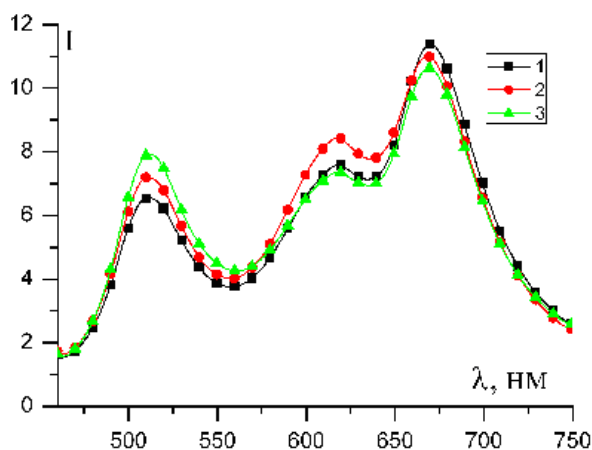


Рис. 5. Спектры люминесценции бинарного раствора красителей акридиновый оранжевый - нильский синий в этиловом спирте с добавлением поливинилбутирала (концентрация 2,5%) и наночастиц меди (Кривые 1-3 для соотношения концентраций Cu 1:0,5:0,25).

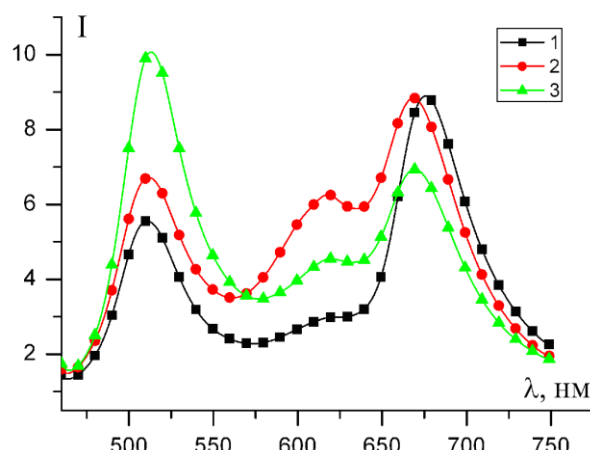


Рис. 6. – Спектры люминесценции донорно-акцепторной пары красителей акридиновый оранжевый - нильский синий в этиловом спирте с добавлением поливинилбутирала (концентрация 5%) и наночастиц меди (Кривые 1-3 для соотношения концентраций Cu 1:0,5:0,25).

При размещении молекул в приповерхностном слое наночастицы результирующее выражение для скорости $U(\theta)$ FRET может быть записано в виде [8-12]

$$\begin{aligned}
 U(\theta) = & U_F(\theta) + U_0 \left(\frac{R_F}{R} \right)^6 \frac{2 \cos^2 \theta}{\int G_D(\omega) G_A(\omega) d\omega} \times \\
 & \times \int \left[8 |\alpha'(\omega)|^2 - \frac{(1-3f)}{2 \sin^3(\theta/2)} \operatorname{Re}[\alpha'(\omega)] \right] G_D(\omega) G_A(\omega) d\omega
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

В выражении (1) $G_D(\omega)$, $G_A(\omega)$ - нормированные на единицу спектры люминесценции донора и поглощения акцептора соответственно. Первое слагаемое правой части (1) соответствует скорости $U_F(\theta)$ переноса по Ферстеру.

Угловой фактор $f(\theta) = [1 - \text{ctg}^2(\theta/2)]^{-1}$. Удельная дипольная динамическая поляризуемость $\alpha'(\omega)$ наночастицы определяется диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(\omega)$ материала, из которого она состоит, и проницаемостью ε_m растворителя.

Относительные квантовые выходы η_D и η_A свечения молекул донора и акцептора находили с использованием (1) как отношение светосумм (полного числа излученных фотонов) при наличии наночастицы – антенны и в ее отсутствие [8-10]

$$\eta_D = \frac{\int_0^{\infty} n_D^{NP}(t|c_A) dt}{\int_0^{\infty} n_D(t|c_A) dt}, \quad \eta_A = \frac{\int_0^{\infty} n_A^{NP}(t|c_A) dt}{\int_0^{\infty} n_A(t|c_A) dt}. \quad (2)$$

Функции времязависящих концентраций люминофоров $n_D(t|c_A)$ и $n_A(t|c_A)$ в (2) рассчитывали на основе ферстеровской скорости $U_F(\theta)$ переноса, а функции $n_D^{NP}(t|c_A)$ и $n_A^{NP}(t|c_A)$ на основе полной скорости $U(\theta)$, с учетом плазмонной ретрансляции энергии, определяемой выражением (1).

Результаты расчетов удовлетворительно согласуются с экспериментально наблюдаемыми изменениями интенсивностей в суммарных спектрах свечения двухкомпонентных систем красителей, содержащих плазмонные наночастицы.

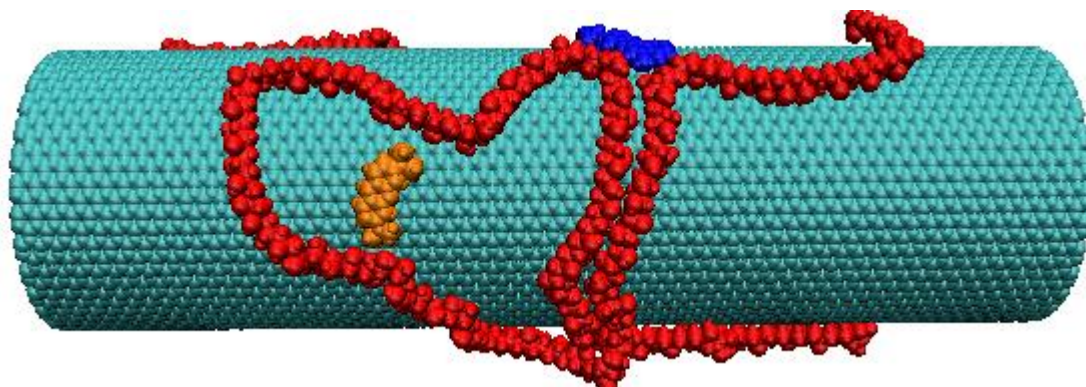


Рис. 7. Комплекс макромолекулы поливинилового спирта (256 звеньев) с молекулами акридинового оранжевого и нильского синего на углеродной нанотрубке ($n=30$, $m=30$, $l=15$ нм, $d=4.08$ нм) через 1 нс после начала МД-моделирования (при постоянной температуре 300 К) из начальной линейной конформации макромолекулы.

Кроме того, было проведено МД-моделирование конформационной динамики макроцепи при постоянной температуре 300 К из квазиравновесной начальной конфигурации полимер-тубуленового (рис. 7) или протеин-фуллеренового (рис. 8-9) кластера.

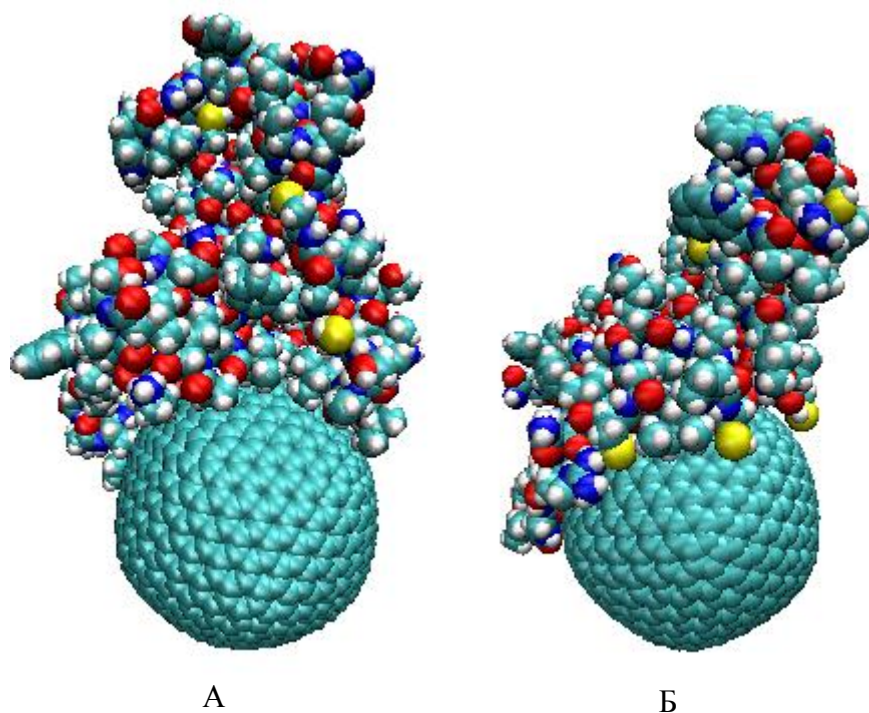


Рис. 8. Конформация полипептида (подобного лизоциму) на поверхности фуллерена C_{70} при температуре 300 К через 0.5 нс (А) от начала изменения исходной конфигурации и через 0.8 нс (Б) (моделирование на участке 0-0.5 нс при 600 К).

МД-моделирование композитной системы указывает на выраженную адсорбцию звеньев пептида углеродными наночастицами. Аналогичная картина наблюдалась и при включении в состав кластера молекул органических красителей.

Макромолекула поливинилового спирта (в линейной стартовой конфигурации), молекулы акридинового оранжевого и нильского синего располагались рядом с нанотрубкой. Через 1 нс МД-моделирования в вакууме произошла адсорбция макроцепи и молекул красителей на поверхности нанотрубки. Имеет место отсутствие адсорбции молекул красителей поливиниловым спиртом.

Полипептид (лизоцим) с расположенной на нем молекулой малахитового зеленого, размещался в клубковой стартовой конфигурации вблизи поверхности фуллерена C_{70} (диаметр около 2.5 нм), с адсорбированной на фуллерене молекулой родамина 6G (рис. 9). Как видно из рис. 9, и в этом случае имеет место адсорбция части звеньев лизоцима на фуллерене, равно как и локализация на его поверхности молекулы родамина 6G – как в вакууме, так и в воде.

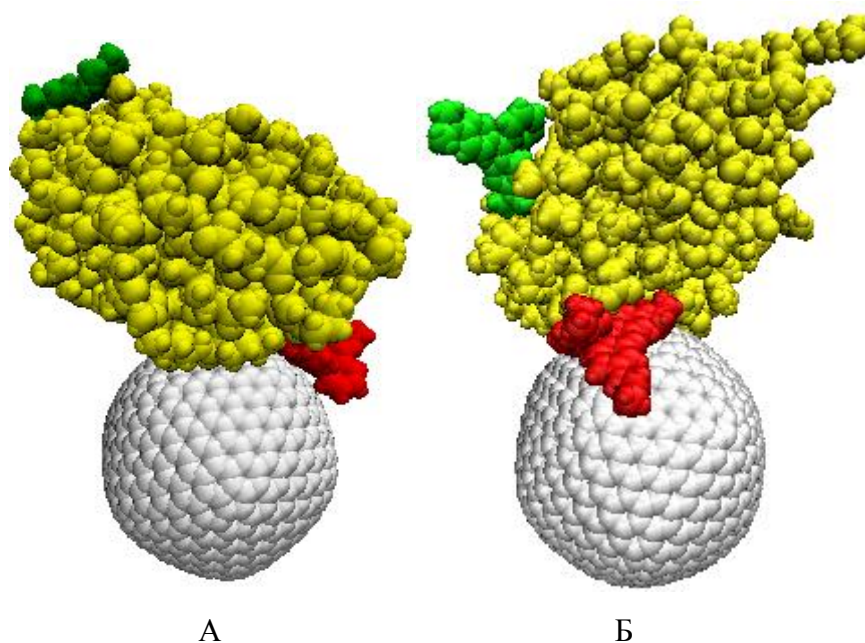


Рис. 9. Подобный лизоциму полипептид в равновесной конформации при температуре 300 К, с адсорбированной на макромолекулярной цепи молекулами красителей (малахитовый зеленый и родамин 6G), вблизи поверхности фуллерена C_{70} , в вакууме (А) спустя 1 нс после начальной конформации и в воде (Б) спустя 2 нс.

Таким образом, в данной работе показано, что плазмонная инициация процесса FRET является достаточно универсальным процессом, проявляющимся для различных проводящих наночастиц, ассоциированных в единый комплекс, посредством макромолекулярных линкеров, или с помощью других, обеспечивающих конфайнмент компонентов, методов. К их числу может быть отнесено, в частности, размещение участвующих во FRET молекул и наночастиц в нанореакторах: полостях адсорбентов, мицеллах и т.п.

Работа поддержана Минобрнауки РФ (Госзадание Министерства. Проект № 1.3.06).

Список литературы

1. **Hua X.M., Gersten J.I., Nitzan A.** *Theory of energy transfer between molecules near solid state particle // J. Chem. Phys., - 1985, - Vol. 83, - № 7, - P. 3650-3659.*
2. **Govorov A. O., Jaebeom Lee, Kotov N. A.** *Theory of plasmon-enhanced Förster energy transfer in optically excited semiconductor and metal nanoparticles // Physical Review B. - 2007. - Vol. 76. - P. 125308.*
3. **Chung H. Y., Leung P. T., Tsai D. P.** *Enhanced Intermolecular Energy Transfer in the Vicinity of a Plasmonic Nanorice // Plasmonics, - 2010, - Vol. 5, - № 4, - P. 363-368.*

4. **Jian Zhang, Yi Fu, Lakowicz J.R.** Enhanced Förster Resonance Energy Transfer (FRET) on Single Metal Particle // *J. Phys. Chem. C. Nanomater. Interfaces*. 2007. - Vol. 111. - № 1. - P. 50–56.
5. **Jian Zhang, Yi Fu, Chowdhury M.H., Lakowicz J.R.** Enhanced Förster Resonance Energy Transfer on Single Metal Particle. 2. Dependence on Donor-Acceptor Separation Distance, Particle Size, and Distance from Metal Surface // *J. Phys. Chem. C*. 2007. - Vol. 111. - P. 11784-11792.
6. **Reil F. et al.** Förster-Type Resonant Energy Transfer Influenced by Metal Nanoparticles // *Nano Letters*. 2008. - Vol. 8. - № 12. - P. 4128-4133.
7. **Xie H. Y. et al.** Plasmonic enhancement of Förster energy transfer between two molecules in the vicinity of a metallic nanoparticle: Nonlocal optical effects // *Physical Review B*. 2009. - Vol. 80. - P. 155448.
8. **Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М.** Процессы с участием электронно-возбужденных молекул на поверхностях твердых адсорбентов. Оренбург: Оренбургский государственный университет. Монография. 2010. - 346 с.
9. **Кучеренко М.Г., Измоденова С.В., Чмерева Т.М.** Эффект «кинетической линзы» в безызлучательном переносе электронной энергии вблизи металлической наночастицы с макромолекулярным линкером // *Вестник ОГУ*. 2013. - №1 (150). - С. 101-109.
10. **Kucherenko M.G., Izmodenova S.V., Chmereva T.M.** Kinetic lens effect in intermolecular energy transfer near metallic nanoparticle with macromolecular cover // *Book of Abstract. The 3-rd International Symposium «MOLECULAR PHOTONICS» dedicated to academician A.N. Terenin June 24–29, 2012 Repino. St. Petersburg. RUSSIA* - P. 174.
11. **Кучеренко М.Г., Кислов Д.А., Чмерева Т.М.** Возможности улучшения характеристик сканирующего ближнепольного оптического микроскопа за счет плазмонно-резонансного увеличения скорости безызлучательного переноса энергии // *Российские нанотехнологии*. 2012. - Т. 7. - №1-2. - С. 71-77.
12. **Кучеренко М.Г.** Динамическая поляризуемость наносфера в случае вырожденного электронного газа и ее роль в плазмонном механизме передачи энергии // *Вестник ОГУ*. 2012. №1. С. 141-149.
13. **Pustovit V.N., Shahbazyan T.V.** Resonance energy transfer near metal nanostructures mediated by surface plasmons // *Physical Review B*. 2011. - Vol. 83. P. 085427.
14. **Marocico C. A., Knoester J.** Intermolecular resonance energy transfer in the presence of a dielectric cylinder // *Physical Review A*. 2009. - Vol. 79. - P. 053816.
15. **Чмерева Т.М., Кучеренко М.Г.** Влияние проводящего нанопроволоки на резонансный перенос энергии в донорно-акцепторной паре молекул // *Оптика и спектроскопия*. 2011. - Т. 110. - № 4. - С. 553–560.
16. **Dawid Jankowski et al.** Donor-acceptor nonradiative energy transfer mediated by surface plasmons on ultrathin metallic films // *Chemical Physics*, - 2010, - Vol. 373, - P. 238–242.
17. **Кислов Д.А., Кучеренко М.Г.** Безызлучательный межмолекулярный триплет-синглетный перенос энергии в присутствии тонкой серебряной

пленки // Всероссийская конференция «Фотоника органических и гибридных наноструктур».- Черногловка: ИПХФ РАН.- 2011.- С.77.

18. **Кислов Д.А., Кучеренко М.Г.** Межмолекулярный триплет-синглетный перенос энергии вблизи тонкой пленки Ag // Оптика и спектроскопия. 2013. (направлено для опубликования).

19. **Казакевич П.В., Воронов В.В., Симакин А.В.** Образование наночастиц меди и латуни при лазерной абляции в жидкости // Квантовая электроника. 2004. - Т. 34. - № 10. - С. 951-956.

20. **Solomon S.D. et al.** Synthesis and Study of Silver Nanoparticles // Journal of Chemical Education. 2007. - Vol. 84. - № 2. - P. 322-324.

21. **Guzman M.G. et al.** Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity // PWASET. 2008. - Vol. 33. - P. 367.

ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ЭКСИТОНОВ КВАНТОВОЙ НИТИ В ОРГАНИЧЕСКУЮ СРЕДУ

Кучеренко М.Г., Строкова Ю.А.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Резонансный безызлучательный перенос энергии от экситон-содержащих полупроводниковых квантовых ям и точек в органическую матрицу рассматривался в ряде работ [1-4]. Уже в этих работах было показано, что форма и кривизна поверхности нанотела существенно влияют на спектральные и транспортные характеристики генерируемых в нем экситонов. В данной работе рассмотрен процесс передачи энергии от экситонов полупроводниковой квантовой нити кругового сечения к матрице из органических молекул, окружающей нить и представляемой в виде сплошной однородной среды с резонансным поглощением энергии поля в области экситонного спектра.

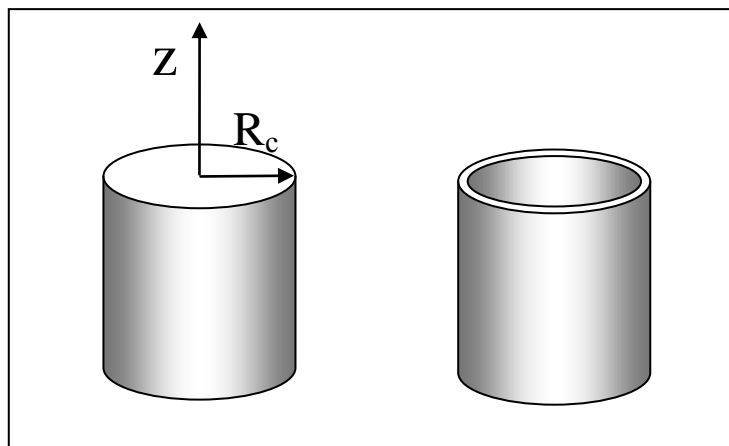


Рис. 1. Квантовые нити в виде цилиндра и полый цилиндрической оболочки.

Вектор поляризации $\mathbf{P}(r, z)$ квантовой нити формируется одномерными экситонами Ванье-Мотта в условиях сильного радиального конфайнмента [1-4]

$$\mathbf{P}(r, z) = \frac{\mathbf{d}_{vc}}{\sqrt{a_B L R_c^2}} J_0^2(k_r r) \exp(ik_z z). \quad (1)$$

Здесь \mathbf{d}_{vc} - векторный матричный элемент межзонного электронного дипольного момента перехода; a_B - боровский радиус экситона; L и R_c - длина и радиус квантовой нити (рис.1); $J_0(x)$ - функция Бесселя; k_r и k_z - волновые числа радиального движения электрона (дырки) в нити и осевого движения экситона, соответственно, причем значения k_r представляют собой корни уравнения $J_0(k_r R_c) = 0$. Для нижних значений энергии электрона и дырки используется минимальный по величине корень $\min(k_r R_c) = 2,4048$. Значение

волнового числа k_z для свободного движения экситона вдоль оси цилиндра, в случае термализованных частиц может быть оценено как $k_z = \hbar^{-1} \sqrt{m_{exc} k_B T}$. Будем считать, что квантовая нить окружена коаксиальной цилиндрической оболочкой – барьерным слоем – толщиной $\Delta = R - R_c$. Оболочка представляет собой полупроводниковый барьер, причем с диэлектрической проницаемостью ε_{in} , равной диэлектрической проницаемости квантовой нити. Влияние барьерного слоя на эффективность передачи энергии к диссипативному окружению очень велико, поскольку оболочка изолирует экситоны полупроводника от поглощающей среды, разводя соответствующие области на расстояние Δ . Потенциал $\Phi_{in}(r, z)$ аксиальносимметричного квазистатического поля в области $r \leq R$ нити с окружающей ее оболочкой удовлетворяет уравнению Пуассона с объемной зарядовой плотностью $\rho(r, z) = -\text{div } \mathbf{P}(r, z)$

$$\varepsilon_{in} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \Phi_{in}(r, z) = 4\pi \text{div } \mathbf{P}(r, z), \quad (2)$$

Заметим, что внутри барьерного слоя $R_c < r < R$ вектор поляризации $\mathbf{P}(r, z)$ равен нулю $\mathbf{P}(r, z) = 0$.

В случае осесимметричной радиальной поляризации (в плоскости, перпендикулярной оси z) для объемной плотности $\rho(r, z)$ заряда получаем

$$\rho(r, z) = -\text{div } \mathbf{P}(r, z) = -\frac{d_{vc}}{\sqrt{a_B L R_c^2}} \exp(ik_z z) \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r J_0^2(k_r r), \quad (3)$$

а в случае осевой поляризации (z -поляризации)

$$\rho(r, z) = -\text{div } \mathbf{P}(r, z) = -\frac{d}{dz} \mathbf{P}(r, z) = -\frac{d_{vc}}{\sqrt{a_B L R_c^2}} ik_z \exp(ik_z z) J_0^2(k_r r). \quad (4)$$

Потенциал $\Phi_{out}(r, z)$ в поглощающей среде ($r > R$) удовлетворяет уравнению Лапласа

$$\left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \Phi_{out}(r, z) = 0. \quad (5)$$

Зависимость от координаты z потенциалов $\Phi_{in}(r, z)$ и $\Phi_{out}(r, z)$ одинакова и имеет вид

$$\Phi(r, z) = u(r) \exp(ik_z z). \quad (6)$$

Подставляя (6) в (2) и (5) получаем неоднородное и однородное уравнения Гельмгольца для функций $u_{in}(r)$ и $u_{out}(r)$, соответственно. В случае z-поляризации, например, уравнение (2) в круге $0 < r < R_c$ принимает вид

$$\left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} - k_z^2 \right] u_{in}(r) = \frac{4\pi}{\varepsilon_{in}} \frac{d_{vc}}{\sqrt{a_B L R_c^2}} i k_z J_0^2(k_r r). \quad (7)$$

Решения уравнений (2) и (5) могут быть получены методом функций Грина [5]. Так, осесимметричная функция Грина $G_2^{(r < R)}(r; r')$ уравнения Гельмгольца внутренней задачи Неймана для круга имеет вид

$$G_2^{(r < R)}(r; r') = \frac{1}{2\pi} \left[K_0(k_z r') - \frac{K'_0(k_z R)}{I'_0(k_z R)} I_0(k_z r') \right] I_0(k_z r), \quad (8)$$

где $I_0(x), K_0(x)$ - модифицированные функции Бесселя.

Решение внутренней задачи Неймана в области $0 < r < R$ для неоднородного уравнения Гельмгольца с неоднородным граничным условием

$$\nabla^2 u(r) - \kappa^2 u(r) = -F(r), \quad \left. \frac{\partial u}{\partial r} \right|_{r=R-0} = f(R) \quad (9)$$

может быть представлено с помощью функции Грина (8) в виде суммы двух интегралов [5], контурного – по окружности L , и двумерного – в круговой области S :

$$u(r) = \oint_L G_2^{(r < R)}(r; R) f(R) R d\varphi + \int_S G_2^{(r < R)}(r; r') F(r') r' dr' d\varphi. \quad (10)$$

В результате для функции $u(r)$ внутри круга $0 < r < R$ получаем

$$u(r) = f(R) \frac{I_0(\kappa r)}{\kappa I'_0(\kappa R)} + u_F(r), \quad (11)$$

где

$$u_F(r) = \left[K_0(\kappa r) - \frac{K'_0(\kappa R)}{I'_0(\kappa R)} I_0(\kappa r) \right] \int_0^r F(r') I_0(\kappa r') r' dr' + \\ + I_0(\kappa r) \int_r^R F(r') \left[K_0(\kappa r') - \frac{K'_0(\kappa R)}{I'_0(\kappa R)} I_0(\kappa r') \right] r' dr' \quad (12)$$

В случае внешней задачи Неймана *однородного* уравнения Гельмгольца для круга с неоднородным граничным условием

$$\nabla^2 u(r) - \kappa^2 u(r) = 0, \quad \left. \frac{\partial u}{\partial r} \right|_{r=R+0} = f(R), \quad r > R, \quad (13)$$

решение представляется в виде одного контурного интеграла

$$u(r) = \oint_L G_2^{(r>R)}(r; R) f(R) R d\varphi, \quad (14)$$

где осесимметричная функция Грина $G_2^{(r>R)}(r; r')$ внешней задачи Неймана

$$G_2^{(r>R)}(r; r') = \frac{1}{2\pi} \left[I_0(\kappa r') - \frac{I_0'(\kappa R)}{K_0'(\kappa R)} K_0(\kappa r') \right] K_0(\kappa r). \quad (15)$$

Выполняя интегрирование в (14) с функцией Грина (15) получаем решение внешней задачи Неймана для круга в виде

$$u(r) = f(R) \frac{I_0(\kappa r)}{\kappa I_0'(\kappa R)}. \quad (16)$$

Условие сопряжения решений во внутренней и внешней областях

В общем случае производные решения внутренней и внешней задачи на границе раздела областей не равны, а лишь пропорциональны друг другу. Тогда граничную функцию $f(R)$ удобно ввести соотношением

$$\left. \frac{\partial u_{in}}{\partial r} \right|_{r=R-0} = \frac{\varepsilon_{out}}{\varepsilon_{in}} \left. \frac{\partial u_{out}}{\partial r} \right|_{r=R+0} = f(R). \quad (17)$$

В отличие от неоднородной по краевым условиям задачи Неймана функция $f(R)$ неизвестна и должна определяться на основе дополнительного соотношения. В качестве такого дополнительного условия может быть выставлено требование равенства решений $u_{in}(r)$ и $u_{out}(r)$ для каждой из областей на их границе раздела

$$u_{in}(R) = u_{out}(R). \quad (18)$$

Подставляя (11) и (16) в (18) получаем

$$f(R) \frac{I_0(\kappa R)}{\kappa I_0'(\kappa R)} + u_F(R) = f(R) \frac{K_0(\kappa R)}{\kappa K_0'(\kappa R)} \frac{\varepsilon_{in}}{\varepsilon_{out}}. \quad (19)$$

Выражение (19) представляет собой уравнение для неизвестной величины $f(R)$. Его решение принимает вид

$$f(R) = u_F(R) \kappa \left[\frac{K_0(\kappa R)}{K'_0(\kappa R)} \frac{\varepsilon_{in}}{\varepsilon_{out}} - \frac{I_0(\kappa R)}{I'_0(\kappa R)} \right]^{-1}, \quad (20)$$

где функция $u_F(R)$ имеет вид

$$u_F(R) = \left[K_0(\kappa R) - \frac{K'_0(\kappa R)}{I'_0(\kappa R)} I_0(\kappa R) \right] \int_0^R F(r') I_0(\kappa r') r' dr'. \quad (21)$$

Таким образом, задача решена и при постановке условий сопряжения (17)-(18).

Итоговыми результатами решения задачи о потенциале электрического поля во внутренней и внешней областях являются выражения (11)-(12) и перемасштабированная с учетом (17) формула (16)

$$u_{out}(r) = f(R) \frac{K_0(\kappa r)}{\kappa K'_0(\kappa R)} \frac{\varepsilon_{in}}{\varepsilon_{out}}, \quad (22)$$

с функцией $f(R)$, определенной выражениями (20)-(21).

Выражение для потенциала $\Phi_{out}(r, z)$ поля в поглощающей среде принимает вид

$$\Phi_{out}(r, z) = f(R) \frac{K_0(k_z r)}{k_z K'_0(k_z R)} \frac{\varepsilon_{in}}{\varepsilon_{out}} \exp(ik_z z), \quad (23)$$

где

$$f(R) = u_F(R) k_z \left[\frac{K_0(k_z R)}{K'_0(k_z R)} \frac{\varepsilon_{in}}{\varepsilon_{out}} - \frac{I_0(k_z R)}{I'_0(k_z R)} \right]^{-1}, \quad (24)$$

$$u_F(R) = \frac{4\pi}{\varepsilon_{in}} \left[\frac{I_0(k_z R) K'_0(k_z R)}{I'_0(k_z R)} - K_0(k_z R) \right] \int_0^{R_c} I_0(k_z r) \operatorname{div} \mathbf{P}(r, z) \exp(-ik_z z) r dr,$$

ε_{in} , ε_{out} - диэлектрические проницаемости полупроводника и органического материала на частоте экситонного перехода, а интегрирование по радиальной переменной r производится только до границы R_c , поскольку при $r > R_c$ вектор поляризации $\mathbf{P}(r) \equiv 0$. Полная мощность W , переносимая от квантовой нити в окружающую среду и диссипируемая в ней, определяется объемным интегралом [6] по внешней области

$$W = \frac{\omega L}{4} \operatorname{Im} \varepsilon_{out}(\omega) \int_{r>R} |\vec{\nabla} \Phi_{out}|^2 r dr. \quad (25)$$

Подставляя (23) в (25) для эффективной скорости U безызлучательного переноса энергии в органическую среду получаем выражение

$$U = W / \hbar \omega = \frac{LR^2}{8\hbar} \text{Im} \varepsilon_{out}(\omega) \left| f(R) \frac{\varepsilon_{in}(\omega)}{\varepsilon_{out}(\omega)} \right|^2 \left[\frac{K_0(k_z R) K_2(k_z R)}{K_1^2(k_z R)} - 1 \right]. \quad (26)$$

В случае z-поляризации $\text{div} \mathbf{P}(r, z) = ik_z \mathbf{P}(r, z)$. Оценим интеграл (21) с помощью замены $J_0^2(k_z r) = \eta J_0(k_z r)$. Тогда

$$u_F(R) \sim ik_z \int_0^{R_c} J_0^2(k_r r) I_0(k_z r) r dr = ik_z \eta \int_0^{R_c} J_0(k_r r) I_0(k_z r) r dr,$$

где $\eta \leq 1$. В качестве заключительной оценки получаем [7]

$$u_F(R) \sim k_z \eta \int_0^{R_c} J_0(k_r r) I_0(k_z r) r dr = \eta \frac{k_z k_r R_c}{k_r^2 + k_z^2} J_1(k_r R_c) I_0(k_z R_c).$$

В окончательном виде, принимая $d_{vc} \approx 0,1ea_B$ [4]

$$u_F(R) = \frac{4\pi}{\varepsilon_{in}} \left[\frac{I_0(k_z R) K'_0(k_z R)}{I'_0(k_z R) K_0(k_z R)} - 1 \right] K_0(k_z R) J_1(k_r R_c) I_0(k_z R_c) \frac{0,1ea_B}{\sqrt{a_B LR_c}} \frac{i\eta k_z k_r}{k_r^2 + k_z^2}.$$

На рис. 2-3 представлены результаты расчетов радиальных зависимостей реальных частей потенциала $\text{Re} \Phi(r)$ и напряженности электрического поля $\text{Re} E(r)$ для внутренней области квантовой нити и внешней части пространства, занятой органической средой, в случае барьерного слоя нулевой толщины, т.е. при $R = R_c$ [8].

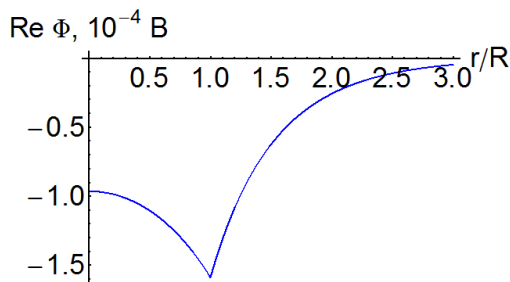


Рис. 2. Радиальная зависимость реальной части потенциала $\text{Re} \Phi(r)$ в случае z-поляризации.

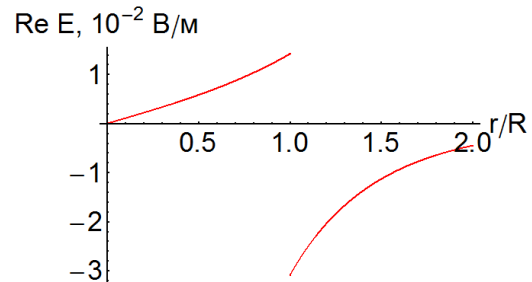


Рис. 3. Радиальная зависимость реальной части напряженности $\text{Re} E(r)$ поля в случае z-поляризации.

На рис. 4-5 представлены результаты расчетов радиальных зависимостей модуля напряженности $|E(r)|$ электрического поля и квадрата $|E(r)|^2$ его модуля для внутренней и внешней области. Именно последняя величина, как это следует из (25), определяет диссипацию энергии поля в органической среде, т.е. при $r > R$. Оценочный расчет величины времени $\tau = 1/U$ переноса

энергии, выполненный на основе (26), при значениях параметров $d_{vc} \approx 0,1ea_B$ [4], $\varepsilon_{in}=5$, $\varepsilon_{out}=4+3i$, при $R = 5$ нм дает величину $\tau = 16$ пс, что меньше времени жизни экситона в квантовой проволоке (для полупроводников II-VI типа это время τ_{exc} составляет несколько наносекунд). Таким образом, как и в случае квантовых точек [4], рассмотренный механизм переноса энергии является достаточно эффективным для того, чтобы передать значительную часть энергии от полупроводниковой квантовой нити к окружающей ее органической матрице.

В случае барьерного слоя ненулевой толщины, значения скорости U переноса, как это можно увидеть из (24) и (26), будет ниже вышеприведенной оценки.

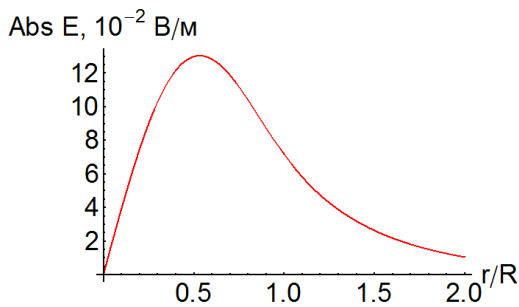


Рис. 4. Радиальная зависимость модуля напряженности $|E(r)|$ электрического поля в случае z-поляризации.

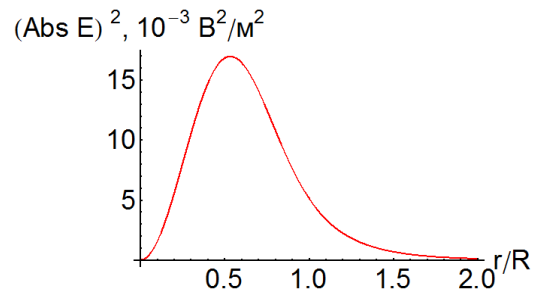


Рис. 5. Радиальная зависимость квадрата модуля напряженности $|E(r)|^2$ электрического поля в случае z-поляризации.

Полупроводниковая цилиндрическая оболочка

Как и в случае цилиндра, для расчета вектора поляризации $\mathbf{P}(r, z)$ в цилиндрическом слое $R_1 < r < R_2$, вначале решаем квантовомеханическую задачу для электрона и дырки в осесимметричной прямоугольной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками. На границе слоя волновые функции $\psi_e(R_{1(2)})$ электрона и $\psi_h(R_{1(2)})$ дырки обращаются в нуль

$$\psi_e(R_1) = \psi_h(R_1) = 0, \quad \psi_e(R_2) = \psi_h(R_2) = 0. \quad (27)$$

Решая уравнение Шредингера для электрона (дырки) в цилиндрическом слое $R_1 < r < R_2$, $-\infty < z < \infty$ для осесимметричного случая получаем

$$\mathbf{P}(r, z) = \frac{\mathbf{d}_{vc}}{\sqrt{a_B L (R_2^2 - R_1^2)}} \psi_e(r) \psi_h(r) \exp(ik_z z). \quad (28)$$

где

$$\begin{aligned} \psi_e(r) = \psi_h(r) &= J_0(k_r r) N_0(k_r R_1) - J_0(k_r R_1) N_0(k_r r) \equiv \\ &\equiv \frac{J_0(k_r R_1)}{J_0(k_r R_2)} [J_0(k_r r) N_0(k_r R_2) - J_0(k_r R_2) N_0(k_r r)] \end{aligned}$$

а k_r является наименьшим корнем уравнения ($N_0(x)$ - функция Неймана)

$$J_0(k_r R_1)N_0(k_r R_2) - J_0(k_r R_2)N_0(k_r R_1) = 0. \quad (29)$$

Нормы собственных функций $\psi_e(r)$ и $\psi_h(r)$ определены равенством

$$\|\psi_{e(h)}\|^2 = \int_S \psi_{e(h)}^2(r) d^2r = \frac{2}{\pi^2 k_r^2} \left[\frac{J_0^2(k_r R_1)}{J_0^2(k_r R_2)} - 1 \right].$$

Далее решаем уравнение Пуассона для потенциала $\Phi_{in}(r, z) = \Phi_2(r, z)$ в слое $R_1 < r < R_2$ с зарядовой плотностью $\rho(r, z) = -\text{div } \mathbf{P}(r, z)$, и уравнения Лапласа для потенциалов поля $\Phi_1(r, z)$ и $\Phi_3(r, z)$ в приосевой $r < R_1$ и наружной $R_2 < r$ областях. Для нахождения поля в слое необходимо построить функцию Грина в соответствующей области $R_1 < r < R_2$. Кроме того, необходимо «обложить» этот слой барьерными слоями (BL), радиусами $R_1 - \Delta$ и $R_2 + \Delta$. Включение в систему внутреннего барьерного слоя (BL1) дает возможность изоляции полупроводниковой оболочки от центральной металлической жилы [9], выполняющей функцию плазмонного резонатора электромагнитного поля, создаваемого экситонами полупроводникового цилиндрического слоя. Внешний барьерный слой (BL2) отделяет полупроводниковую оболочку от окружающей нить органической среды, в которой происходит диссипация энергии поля (безызлучательные потери).

В случае кольца $R_1 < r < R_2$ собственные значения $\{\lambda_{0m}\}$ второй краевой задачи являются корнями следующего трансцендентного уравнения

$$J'_0(\sqrt{\lambda_{0m}} R_1)N'_0(\sqrt{\lambda_{0m}} R_2) - J'_0(\sqrt{\lambda_{0m}} R_2)N'_0(\sqrt{\lambda_{0m}} R_1) = 0.$$

Этим собственным значениям отвечают собственные функции

$$w_{0m}(r) = J_0(r\sqrt{\lambda_{0m}})N_0(R_1\sqrt{\lambda_{0m}}) - J_0(R_1\sqrt{\lambda_{0m}})N_0(r\sqrt{\lambda_{0m}}). \quad (30)$$

квадрат нормы собственной функции $w_{0m}(r)$ (30) определен равенствами

$$\|w_{0m}\|^2 = \int_S w_{0m}^2(r) d^2r = \frac{4}{\pi \lambda_{0m}} \left\{ \left[\frac{J'_0(R_1\sqrt{\lambda_{0m}})}{J'_0(R_2\sqrt{\lambda_{0m}})} \right]^2 - 1 \right\}, \quad \|w_{00}\|^2 = \pi(R_2^2 - R_1^2).$$

В общем случае, когда параметр κ оператора Гельмгольца не совпадает ни с одним из собственных значений из набора $\{\lambda_{0m}\}$, функция Грина задачи Неймана представляется рядом по собственным функциям $w_{0m}(r)$ однородной второй краевой задачи

$$G(r, r') = -\frac{1}{\kappa^2 S} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{w_{0n}(r)w_{0n}(r')}{\|w_{0n}\|^2 (|\lambda_{0n}| + \kappa^2)}, \quad (31)$$

где S – площадь рассматриваемой двумерной области. Для наглядности в (31) выделено слагаемое, соответствующее нулевому собственному значению $\lambda_{00} = 0$ ($w_{00} = \text{const}$).

Работа поддержана Минобрнауки РФ (Госзадание Министерства. Проект № 1.3.06).

Список литературы

1. *Agranovich V.M., La Rocca G.C., Bassani F. JETP Lett. 66, 748, (1997).*
2. *Rocca G.C. La, Bassani F., Agranovich V.M. Europ. Phys. J. (1999)*
3. *Bassani F., La Rocca G.C., Basko D.M., Agranovich V.M. Physics of the Solid State. 41, 5, p. 701. (1999)*
4. *Агранович В.М., Баско Д.М. Резонансный перенос энергии от полупроводниковой квантовой точки к органической матрице // Письма в ЖЭТФ. 1999. -Т. 69. –Вып. 3. – С. 232-235.*
5. *Боголюбов А.Н., Кравцов В.В. Задачи по математической физике: Учеб. пособие.— М.: Изд-во МГУ. 1998. - 350с.*
6. *Ландау Л.Д., Лифшиц. Е.М. Электродинамика сплошных сред. Т. VIII. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2003. – 656 с.*
7. *Абрамовиц М., Стиган И. Справочник по специальным функциям с формулами, графиками и таблицами. М.: Наука. 1979. – 832 с.*
8. *Строкова Ю.А., Кучеренко М.Г. Перенос энергии экситон-активированной квантовой нити в окружающую органическую среду // Сборник трудов Международной конференции и семинаров. «Оптика-2013» Санкт-Петербург. 14-18 октября 2013 / Под ред. проф. В.Г. Беспалова, проф. С.А. Козлова.– СПб: НИУИТМО, 2013. – Т.1. 389 с.*
9. *Jie-Yun Yan. Strong exciton-plasmon interaction in semiconductor-insulator-metal nanowires // Phys. Review B. 86. 075438. P. 1-7. (2012)*

ВЕРОЯТНОСТНЫЙ ПОДХОД К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ СПЕКТРА ТОРМОЗНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Лелюхин А.С., Муслимов Д.А., Аджиева М.Д., Назаров М.В.
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Информативность рентгеновских методов диагностики во многом обуславливается спектральным составом проникающего излучения. Несоответствие качества излучения заданным режимам работы рентгеновского излучателя осложняет интерпретацию визуализируемых изображений и ведет к увеличению дозовых нагрузок. Контроль радиационных характеристик регламентируется рядом нормативных документов и является неотъемлемой частью процесса лучевой диагностики [1].

Импульсный режим работы излучателей и относительно высокая интенсивность диагностических пучков в широком энергетическом диапазоне приводят к тому, что на практике задачи контроля решаются косвенными методами [2, 3]. Однако наиболее полную информацию о состоянии диагностического оборудования получают, анализируя спектральный состав генерируемого излучения. Восстановление спектральных распределений можно осуществить по сигналам с дискретного линейного полупроводникового детектора (линейный детектор), отражающим характер затухания рентгеновского пучка по мере его распространения в веществе детектора [4].

Рассмотрим вероятностный процесс формирования кривой ослабления рентгеновского пучка в веществе линейного детектора – прямая задача.

Будем исходить из следующих допущений: пучок рентгеновского излучения формируется на аноде рентгеновской трубки в виде множества квантов $\{N_A\}$, обладающих энергией не большей E_{\max} ; распределение квантов по энергии задается формулой Крамерса; ослабление излучения при распространении в среде подчиняется закону Бугера — Ламберта — Бера; линейный детектор состоит из $(m+1)$ - микродетекторов, толщиной t , плотностью материала ρ . Излучатель генерирует в направлении линейного детектора квазипараллельный рентгеновский пучок, $\{N_q\}$ - множество квантов, достигающих линейного детектора. Вероятность появления кванта с энергией E в спектре излучения на входе линейного детектора $\gamma_E = \frac{N_E}{N_q}$, где N_E - количество квантов с энергией E , N_q - суммарное число квантов в пучке.

Вероятность эффективного поглощения кванта излучения с энергией E в микродетекторе с номером n ($n \in 0 \dots m$) равна: $P_{n,E} = p_E \cdot q_{n,E}$, где $p_E = 1 - \exp(-\mu_E \cdot \rho \cdot t)$ - вероятность поглощения кванта в микродетекторе; $q_{n,E} = \exp(-\mu_E \cdot \rho \cdot t \cdot n)$ – вероятность пропускания кванта $(n-1)$ микродетектором.

Тогда дискретное представление кривой ослабления может быть задано

уравнением: $J_n = \frac{\sum_E \gamma_E P_{n,E}}{\sum_E \gamma_E P_{0,E}}$. Величина J_n определяет априорное распределение

квантов излучения, поглощенных в объеме линейного детектора по мере распространения пучка $\{N_q\}$ и характеризует приведенную интенсивность сигналов, регистрируемых детектором. Таким образом, прямая задача построения кривой ослабления решается относительно просто. Результат построения кривой ослабления по заданному спектральному распределению иллюстрируется рисунком 1.

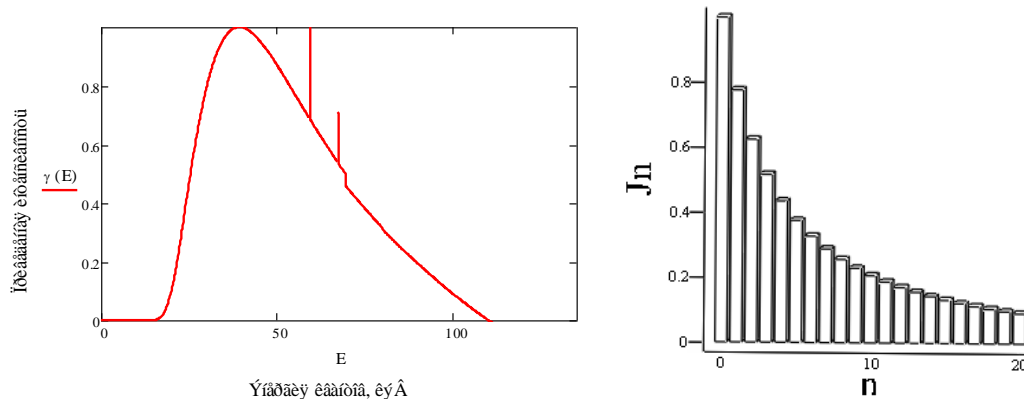


Рисунок 1. – Спектральное распределение квантов излучения γ_E и соответствующее ему распределение J_n .

Рассмотрим обратную задачу восстановления спектра излучения по регистрируемой детектором кривой ослабления. Пусть кривая ослабления зарегистрирована и вероятности P_n известны из опыта. В этом случае P_n можно определить как апостериорную вероятность: $P_n = \frac{N_n}{N_q}$, где N_n - число квантов, зарегистрированных в микродетекторе с номером n .

Если линейный детектор является детектором полного поглощения, то вероятность регистрации квантов с энергией E можно задать формулой полной вероятности [5]: $\gamma_E = \sum_{n=0}^m \gamma_{E,n} P_n$, где $\gamma_{E,n}$ - вероятность того, что квант, поглощенный в детекторе n , имеет энергию E . Определяя по формуле Байеса условные вероятности $\gamma_{E,n}$, запишем $\gamma_E = \sum_{n=0}^m P_n \frac{P_{n,E} \gamma_E}{\sum_E P_{n,E} \gamma_E}$. Как показано в [5],

последнее соотношение позволяет организовать итерационный процесс последовательных приближений $\gamma_E^{(s+1)} = \left[\gamma_E^{(s)} \sum_{n=0}^m P_{n,E} \frac{P_n}{\sum_E P_{n,E} \gamma_E^{(s)}} \right] \frac{1}{\sum_{n=0}^m P_{n,E}}$.

Описанная методика была реализована на практике в виде комплекса программных модулей для восстановления спектров излучения рентгеновских трубок с вольфрамовым анодом. Модули представляют собой

самостоятельные подпрограммы, созданные в среде математического программирования MathCAD 14 (рисунок 2).

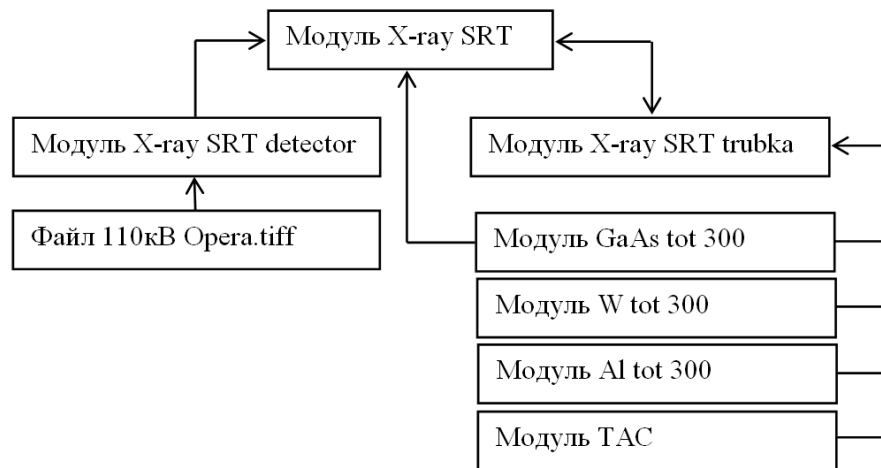


Рисунок 2. – Комплекс программных модулей для восстановления спектрального состава тормозного излучения.

В качестве примера на рисунке 3 приведены исходное и восстановленное спектральные распределения, полученные с помощью программного комплекса, при заданных условиях генерации излучения.

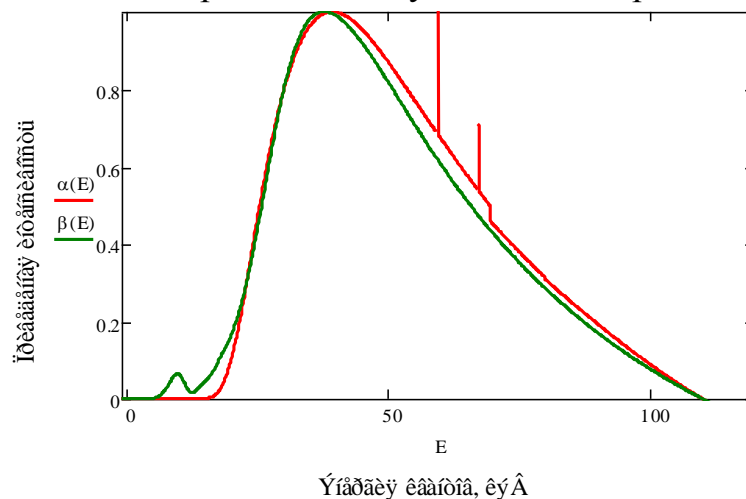


Рисунок 3. – Приведенное спектральное распределение излучения рентгеновской трубки с вольфрамовым анодом: $\alpha(E)$ - расчетный спектр; $\beta(E)$ - спектр, восстановленный методом минимизации направленного расхождения.

Список литературы

1. Гигиенические требования к устройству и эксплуатации рентгеновских кабинетов, аппаратов и проведению рентгенологических исследований: 2.6.1.1192-03. – М.: ФЦГСЭН, 2003.- 76с.
2. Владимиров Л.В., Владимиров Ю.Л., Козлов А.А. Радиационные методы контроля параметров рентгенодиагностических аппаратов. // Медицинская техника.– 2007.– №5.– С. 35–37.

3. **Муслимов Д.А., Лелюхин А.С.** Методы и средства измерения анодного напряжения рентгеновских аппаратов // *Медицинская техника.* – 2011.- №5. – С. 15-18.
4. **Муслимов Д.А., Лелюхин А.С. Гамалей К.А.** Определение практического пикового напряжения по восстановленным спектральным распределениям тормозного излучения // *Медицинская техника.* – 2011.- №5. – С. 34-39.
5. **Тараско М.З.** «Об одном методе решения линейных систем со стохастическими матрицами» в книге **Теребиж В.Ю.** Введение в статистическую теорию обратных задач. – М., ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 376 с.

ОСОБЕННОСТИ НОРМИРОВАНИЯ ВЕЛИЧИНЫ ПЕРВОГО СЛОЯ ПОЛОВИННОГО ОСЛАБЛЕНИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ АППАРАТОВ

Петрушанский М.Г.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Качество тормозного рентгеновского излучения при заданном значении анодного напряжения рентгеновского аппарата характеризуется величиной первого слоя половинного ослабления этого излучения [1], которым называют такую толщину некоторого материала, при прохождении через которую мощность экспозиционной дозы (или экспозиционная доза) рассматриваемого излучения уменьшается в два раза [2]. В качестве упомянутого материала в рентгенодиагностике используют, как правило, алюминий.

Величины первого слоя половинного ослабления рентгеновского излучения нормируются пунктом 29.201.2 стандарта ГОСТ Р 50267.0.3–99 [3], который содержит общие требования к защите от излучения в диагностических рентгеновских аппаратах. Указанные величины не могут быть сколь угодно малыми, поскольку это уменьшение приведет к увеличению дозовой нагрузки на пациента.

Кроме минимально допустимых величин первого слоя половинного ослабления рентгеновского излучения, в пункте 29.201.5 стандарта ГОСТ Р 50267.0.3–99 [3] приведены минимально допустимые величины суммарной фильтрации пучка рентгеновского излучения и указано, что величина суммарной фильтрации излучения должна быть достаточной для обеспечения оговоренного в этом стандарте минимально допустимого первого слоя половинного ослабления [4]. В то же время, в Российской Федерации продолжает действовать ГОСТ 26140–84 [5], куда также включены сведения о допустимых величинах суммарной фильтрации пучка.

Стандарт ГОСТ Р 50267.0.3–99 [3] предписывает определять суммарную фильтрацию при заданном анодном напряжении, если оно меньше 70 кВ, и при анодном напряжении 70 кВ, если заданное анодное напряжение больше 70 кВ. Но при дальнейшем увеличении анодного напряжения величина суммарной фильтрации излучения также будет увеличиваться до ненормированного стандартом ГОСТ Р 50267.0.3–99 значения [6 – 8]. Поэтому соответствующие ячейки таблицы 1, в которой представлены требования указанных стандартов, вместо конкретных значений содержат знак вопроса.

Таблица 1 - Допустимые величины суммарной фильтрации излучения при различных значениях анодного напряжения

Область применения	Значение анодного напряжения, кВ		Минимально допустимая величина суммарной фильтрации, мм Al	
	Рабочий диапазон	Выбранное значение	по ГОСТ 26140–84	по ГОСТ Р 50267.0.3–99
Стоматология	От 50 до 70	От 50 до 70	1,5	
	От 50 до 125	До 70	1,5	2,5
		От 70 до 80	2,0	?
		От 80 до 100	3,0	
		От 100 до 125	4,0	
Другие применения	От 30 и выше	До 70	1,5	2,5
		От 70 до 80	2,0	?
		От 80 до 100	3,0	
		От 100 до 125	4,0	
		От 125	5,0	

Используя сведения, представленные в таблице 1, можно найти значения первого слоя половинного ослабления рентгеновского излучения, соответствующие рекомендуемым стандартам ГОСТ Р 50267.0.3–99 [3] и ГОСТ 26140–84 [5] минимально допустимым величинам суммарной фильтрации пучка рентгеновского излучения. Для этого нужно применить найденное в работе [2] выражение, позволяющее вычислить значение первого слоя половинного ослабления рентгеновского излучения по известным или измеренным величинам суммарной фильтрации пучка и анодного напряжения рентгенодиагностического аппарата.

В таблице 2 приведены минимально допустимые величины первого слоя половинного ослабления рентгеновского излучения, содержащиеся в пункте 29.201.2 стандарта ГОСТ Р 50267.0.3–99 [3], а также рассчитанные с использованием указанного выражения по минимально допустимым значениям суммарной фильтрации пучка рентгеновского излучения из пункта 29.201.5 стандарта ГОСТ Р 50267.0.3–99 [3] и стандарта ГОСТ 26140–84 [5], представленным в таблице 1.

Таблица 2 - Допустимые величины первого слоя половинного ослабления при различных значениях анодного напряжения

Область применения	Значение анодного напряжения, кВ		Минимально допустимые величины первого СПО, мм Al		
	Рабочий диапазон	Выбранное значение	по ГОСТ Р 50267.0.3–99		по ГОСТ 26140–84
			п. 29.201.2	п. 29.201.5	
Стоматология с внутриротовым приемником рентгеновского изображения	От 50 до 70	50	1,5	1,1	1,1
		60	1,5	1,2	1,2
		70	1,5	1,4	1,4
	От 50 до 90	50	1,5	1,5	1,1
		60	1,8	1,8	1,2
		70	2,1	2,0	1,4
		80	2,3	?	1,9
90	2,5	2,8			
Другие применения в стоматологии	От 50 до 70	50	1,2	1,1	1,1
		60	1,3	1,2	1,2
		70	1,5	1,4	1,4
	От 50 до 125	50	1,5	1,5	1,1
		60	1,8	1,8	1,2
		70	2,1	2,0	1,4
		80	2,3	?	1,9
		90	2,5		2,8
		100	2,7		3,0
		110	3,0		3,9
		120	3,2		4,2
		125	3,3		4,3
		Другие применения	От 30 и выше		30
	40	1,2		1,2	0,9
	50	1,5		1,5	1,1
	60	1,8		1,8	1,2
	70	2,1		2,0	1,4
	80	2,3		?	1,9
	90	2,5			2,8
	100	2,7			3,0
	110	3,0			3,9
	120	3,2			4,2
	130	3,5			5,2
	140	3,8			5,5
	150	4,1		5,8	

Сопоставляя между собой требования действующих стандартов к минимально допустимым величинам первого слоя половинного ослабления, представленным в таблице 2, можно сделать ряд важных выводов.

Во-первых, для превышающих 80 кВ значений анодного напряжения более поздний ГОСТ Р 50267.0.3–99 [3] значительно ослабляет требования по минимально допустимой величине первого слоя половинного ослабления излучения по сравнению с ранее введенным ГОСТ 26140–84 [5]. Очевидно, что это приводит к увеличению дозовой нагрузки на пациента.

Во-вторых, наблюдаются явные разногласия даже внутри одного ГОСТ Р 50267.0.3–99 [3] между требуемыми в пунктах 29.201.2 и 29.201.5 этого стандарта минимально допустимыми величинами первого слоя половинного ослабления излучения для ряда значений анодного напряжения.

В третьих, такая неоднозначность требований к минимально допустимой величине первого слоя половинного ослабления дает возможность производителям и продавцам медицинской техники в каждом конкретном случае использовать наиболее подходящий вариант нормирования указанной величины и порождает дальнейшие противоречия. Например, в таблице 3 приведены значения первого слоя половинного ослабления в алюминии для ряда величин анодного напряжения, содержащиеся в стандарте ГОСТ Р МЭК 61267–2001 [1] и соответствующие стандартным качествам излучения в выходящем из рентгеновского излучателя пучке (RQR).

Таблица 3 - Величины первого слоя половинного ослабления излучения при различных значениях анодного напряжения по ГОСТ Р МЭК 61267–2001 [1]

Значение анодного напряжения, кВ	Величина первого слоя половинного ослабления, мм Al
40	1,0
50	1,5
60	2,0
70	2,5
80	2,9
90	3,3
100	3,7
120	4,5
150	5,7

Из таблицы 3 видно, что не все указанные в стандарте ГОСТ Р МЭК 61267–2001 [1] условия соответствуют представленным в таблице 2 требованиям. В частности, величина первого слоя половинного ослабления при анодном напряжении 40 кВ меньше соответствующего значения по ГОСТ Р 50267.0.3–99 [3], а при 150 кВ – меньше значения по ГОСТ 26140–84 [5].

Однако получаемые при этих условиях излучения используют, в том числе, для определения ослабляющих свойств вспомогательного защитного оборудования. А при эксплуатации в реальных условиях свойства этого оборудования могут оказаться совсем другими.

Для преодоления сложившейся ситуации необходима разработка взаимоувязанных и однозначных требований в области нормирования основных параметров рентгенодиагностических аппаратов, к которым и относится величина первого слоя половинного ослабления рентгеновского излучения [9].

Список литературы:

1. *Аппараты рентгеновские медицинские диагностические. Условия излучения при определении характеристик: ГОСТ Р МЭК 61267–2001.* – М., 2001.
2. **Петрушанский, М. Г.** К вопросу определения первого слоя половинного ослабления рентгеновского излучения / М. Г. Петрушанский // *Медицинская техника.* – 2009. – №5. – С. 16 – 18.
3. *Изделия медицинские электрические. Часть 1. Общие требования безопасности. 3. Общие требования к защите от излучения в диагностических рентгеновских аппаратах: ГОСТ Р 50267.0.3–99 (МЭК 60601–94).* – М., 2000.
4. **Петрушанский, М. Г.** Требования к контролю и методы определения суммарной фильтрации пучка рентгеновского излучения рентгенодиагностических аппаратов / М. Г. Петрушанский // *Медицинская техника.* – 2009. – №1. – С. 18 – 21.
5. *Аппараты рентгеновские медицинские. Общие технические условия: ГОСТ 26140–84.* – М., 1990.
6. **Петрушанский, М. Г.** Сравнительный анализ требований государственных стандартов к величинам суммарной фильтрации пучка рентгеновского излучения рентгенодиагностических аппаратов / М. Г. Петрушанский // *Медицинская техника.* – 2011. – № 5. – С. 11 – 14.
7. **Петрушанский, М. Г.** К определению эффективной энергии смешанного пучка рентгеновского излучения / М. Г. Петрушанский, Е. А. Корнев // *Медицинская техника.* – 2006. – №2. – С. 46 – 49.
8. **Петрушанский, М. Г.** Расчет коэффициента пропускания тормозного рентгеновского излучения тестовым фильтром / М. Г. Петрушанский // *Медицинская техника.* – 2008. – №6. – С. 27 – 30.
9. **Петрушанский, М. Г.** Экспериментальная проверка метода спектрального преобразования для измерения параметров излучателей рентгенодиагностических аппаратов / М. Г. Петрушанский // *Альманах клинической медицины.* – 2008. – №17–1. – С. 366 – 367.

ПРОЯВЛЕНИЕ ГЕОМЕРИЧЕСКОЙ ФАЗЫ БЕРРИ В ДВУХСПИНОВЫХ СИСТЕМАХ

Пичугина Е.С.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Квантовые системы описываются комплексными волновыми функциями $\Psi(r_i, t)$, с возможными фазовыми множителями типа $e^{i(\omega t + \varphi)}$ [1]. Однако, наличие фазового множителя не влияет на средние значения физических величин, рассчитанных с помощью этих волновых функций. Эволюция квантовомеханической системы, описываемой гамильтонианом H , изменяет волновую функцию, ее фазу, зависящую от времени t . В работах М. Берри [2] было показано, что в пределе адиабатического изменения параметров, общее изменение фазы волновой функции $(\omega t + \varphi)$ квантовомеханической системы, после возвращения к начальным значениям, может отличаться от изменения динамической фазы ωt . Выяснилось, что при медленной циклической эволюции волновая функция системы $\Psi(r_i, t)$ приобретает фазовый множитель, содержащий, кроме тривиальной динамической фазы, дополнительную фазу, называемую, топологической или геометрической фазой Берри. Эта величина не зависит от продолжительности эволюции, а определяются геометрическими (топологическими) свойствами пространства измеряющихся параметров системы. Понятие фазы Берри изначально было введено для квантовой системы, изолированной от внешнего мира.

После пионерской работы Берри было опубликовано много работ, посвященных теоретическим и математическим аспектам эффектов геометрической фазы в различных идеализированных системах и результаты этих работ описаны в обзорах [2, 5, 8,]. Относительно небольшое число работ было посвящено изучению эффектов геометрической фазы в спиновых системах. Примерами таких работ являются эксперименты по спиновому резонансу в слабомодулированном магнитном поле [3], в ядерных квадрупольных резонансных спектрах медленно вращающихся образцов [4], а также в нейтронной оптике [5].

Интерес к эффектам геометрической фазы Берри в спиновых системах диктуется несколькими обстоятельствами. Во-первых, известно много физических и химических систем, поведение которых управляется действием спиновых правил отбора [6]. Во вторых, известно много красивых и полезных магнитных и спиновых эффектов, происхождение которых определяется динамикой систем, состоящих из двух или нескольких электронных спинов [7]. В третьих, спиновые системы являются уникальным объектом для изучения новых эффектов геометрической фазы [8, 10], поскольку допускают ее экспериментальную регистрацию.

Своим происхождением спиновые эффекты обязаны действию двух фундаментальных физических законов – принципу Паули и закону сохранения углового момента, который выступает как закон сохранения суммарного спина

в элементарных актах многих физико-химических процессах, таких как электрон-дырочная рекомбинация, рекомбинация заряженных частиц-электронов и ионов, рекомбинация свободных радикалов и др. Рекомбинация с образованием диамагнитной частицы, например, образование молекулярного водорода H_2 из двух атомов H возможна лишь в том случае, если электронные спины встречающихся атомов водорода находятся в суммарном синглетном состоянии с антипараллельной ориентацией [9]

$$|S\rangle = 2^{-1/2} |a_1\beta_2 - \beta_1a_2\rangle \quad (1)$$

В работе [10] показано, что изменение фазы вектора состояния (1) одного из электронных спинов такой коррелированной пары эквивалентно ее переходу в когерентную суперпозицию синглетного и триплетного состояний. Такой переход, очевидно, изменяет вероятность спинзависимой рекомбинации парамагнитных частиц. Этот пример показывает, что, используя свойства геометрической фазы Берри, можно управлять вероятностями элементарных актов различных физико-химических процессов и использовать эти эффекты и в химических реакциях, и в полупроводниковой спинтронике.

В нашей предыдущей работе [10] рассмотрены эффекты фазы Берри для различных замкнутых траекторий спиновой эволюции, которая в парах парамагнитных частиц эквивалентна синглет-триплетной конверсии. Вид траектории определяет фазу спиновой эволюции и изменяет вероятность рекомбинации радикалов. Показано, что поворот одного из спинов радикальной пары по замкнутой траектории подобен синглет триплетной конверсии. Были рассмотрены три различные траектории, представленные на рисунке 1.

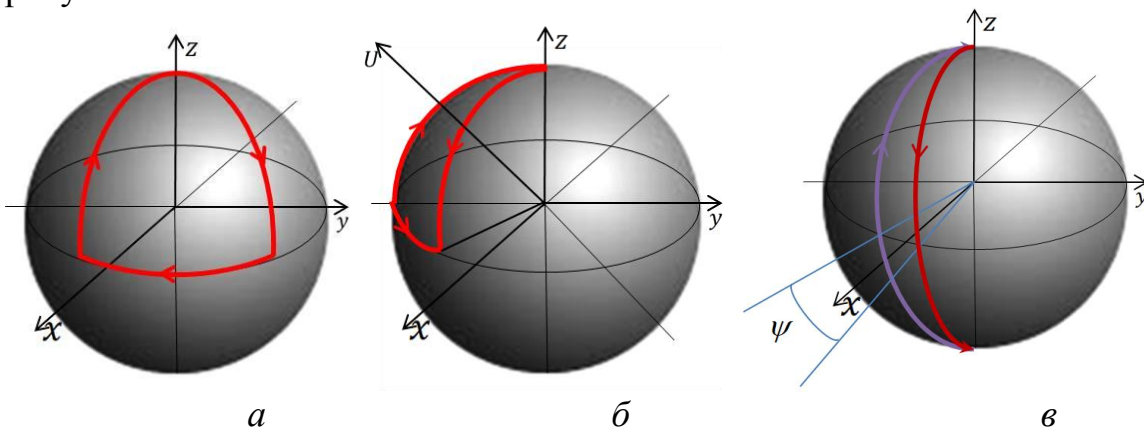


Рис. 1. Повороты спина по различным замкнутым траекториям, изменяющим мультиплетность спиновой пары: а) поворот вокруг о сей X, Z, Y на углы $(-\pi/2)_X; (-\pi/2)_Z; (-\pi/2)_Y$; б) поворот спина на углы $(-\pi/2)_X; (\varphi)_Z; (-\pi/2)_U$; в) поворот спина на углы $(\pi)_X; (-\pi)_U$.

Последовательные повороты одного из спинов так, чтобы он двигался по замкнутой траектории и возвращался в исходное состояние, переводят радикальную пару в суперпозицию синглетного и триплетного состояний:

$$|S\rangle \Rightarrow |\Psi\rangle = c_1|S\rangle + c_2|T_0\rangle$$

коэффициенты c_1 и c_2 являются тригонометрическими функциями фазы Берри, появляющейся в результате циклической эволюции одного из спинов. Таким

образом, показано, что поворот неполяризованного спина способен приводить к наблюдаемым эффектам, если этот спин изначально является партнером коррелированной спиновой пары. Первые две траектории трудно реализуемы в реальных экспериментах, т.к. поворот вокруг оси x связан с техническими трудностями поворота только одного спина. Поворот спина по траектории $(\pi)_x; (-\pi)_y$ реализуем в реальных экспериментах с помощью радиочастотных импульсов. Изменения вероятности рекомбинации $W_2 = \text{Cos}^2\varphi_1 / 2$ при поворотах спина типа 1δ и $W_3 = \text{Cos}^2\varphi_2$ при поворотах спина типа 1ϵ по замкнутым траекториям позволяет, в принципе, экспериментально определять величину геометрической фазы Берри.

Цели данной работы: *a)* показать существование замкнутых траекторий, для которых фаза Берри равна нулю и, следовательно, возможно эффективное «выключение» геометрической фазы; *б)* продемонстрировать возможность «обращения» спиновой эволюции, эквивалентной «обращению времени»; *в)* продемонстрировать новые возможности фазового управления магнитными и спиновыми эффектами.

Легко показать, что знак фазы Берри зависит от направления обхода замкнутой траектории: обход по часовой стрелке, наблюдаемый с внешней стороны сферы Пуанкаре, приводит к положительному знаку этой фазы, обход в противоположном направлении (против часовой стрелки) к отрицательному знаку. Таким образом, комбинируя замкнутые траектории с чередующимися направлениями обхода, можно получить суммарную траекторию, для которой суммарная фаза Берри равна нулю. Один из возможных примеров такой траектории приведен на рис. 2.

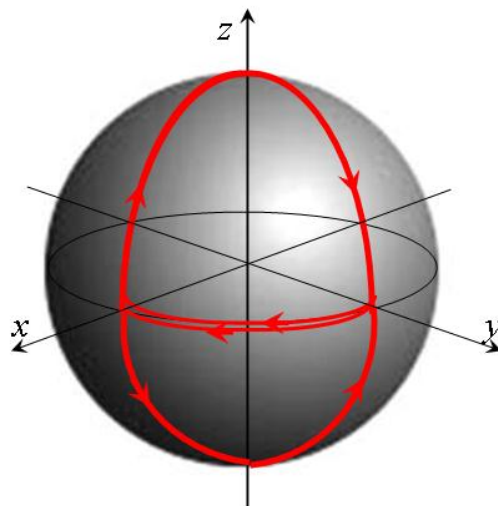


Рис.2. Суммарная замкнутая траектория, для которой геометрическая фаза Берри $\varphi = 0$.

Эта траектория начинается с «северного полюса», находящегося на оси OZ , и состоит из следующих элементов: поворот на угол $\pi/2$ вокруг оси OX , поворот на угол $-\pi/2$ вокруг оси OZ , затем поворот вокруг оси OY на угол $\pi/2$, поворот вокруг оси OX на угол $\pi/2$, поворот на угол $-\pi/2$ вокруг оси OZ и

поворот вокруг оси OY на угол $\pi/2$, этим поворотам соответствуют последовательные действия операторов:

$$R_i = R_y(-\pi/2)R_z(-\pi/2)R_x(\pi/2)R_y(\pi/2)R_z(-\pi/2)R_x(\pi/2),$$

Результат расчета показывает, что результирующий оператор равен единичному, для которого фазовый множитель, фаза Берри, равен нулю $\varphi = 0$.

Очевидно, что такие траектории позволяют осуществить топологическое выключение геометрической фазы.

Зависимость знака геометрической фазы Берри от направления обхода позволяет использовать ее для компенсации эффектов динамической фазы $\varphi_d = \omega t$. Например, выбрать траекторию обхода так, чтобы фазовый сдвиг, обусловленный геометрией траектории, был равен $\varphi_g = -\omega t$ и отсутствовал суммарный фазовый эффект в момент времени t .

Эффекты геометрической фазы можно использовать для «обращения» динамической эволюции двухспиновой системы во времени. Для этого необходимо выбрать геометрию траектории так, чтобы геометрическая фаза удовлетворяла условию $\varphi_g < -\omega t$. Тогда в момент времени t суммарная фаза эволюции $\omega t + \varphi_g = \omega(\tau - \varphi_g / \omega) = \omega \tau'$, где $\tau' < 0$ и соответствует «отрицательному» течению времени t . Обращение динамической эволюции можно интерпретировать как обращение времени, в течение которого эволюционирует физическая система.

Результаты и выводы:

1. Движение неполяризованного спина по замкнутой траектории изменяет состояние спин-коррелированной пары в результате изменения геометрической фазы.
2. Выбор траектории спиновой эволюции позволяет выключать и включать эффекты геометрической фазы Берри в спин-зависимых процессах.
3. Эффекты геометрической фазы позволяют осуществлять обращение эволюции квантовых спиновых систем, эквивалентное «обращению времени».

Список литературы

1. **А. Мессиа.** *Квантовая механика. Том 2.* М.: 1979.
2. **Berry M. V.** // *Proc. Roy. Soc. Ser. F.* 1984. V. 392. P. 45; *Sci. American.*
3. **Moody J., Shapere L.** // *Phys. Rev. Ser. D.* 1987. V. 35. P. 2597.
4. **Туско R.** // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. P. 22841.
5. **В.И. Бондарчук, Л.С. Давтян, Д.А. Корнеев** «Эффекты геометрической фазы в нейтронной оптике», *УФН*, Том 166, №2, 1996.
6. **А.Л. Бучаченко, Р.З. Сагдеев, К.М. Салихов** «Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях», *Новосибирск, Наука*, 1978.
7. **А.Л. Бучаченко** «Магнитные эффекты в химических реакциях», *Успехи химии*, 1976, т.45.
8. **В.К. Игнатович** «Фаза Берри для Нейтрона», *УФН*, Том 183, № 6, 2013.

9. *Pichugina E, Kultaeva A, Berdinskiy V // Spin selective recombination as the source of hyperfine excitation in hydrogen atoms. Effects of magnetic field. Book of abstracts 9 th Meeting "NMR I heterogeneous systems" 9-13 July, 2012. Saint Petersburg, Russia.*

10. *Пичугина Е.С. «Геометрическая фаза Бери в спин-зависимых системах» // Всероссийская научно-методическая конференция «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры», 30.01-1.02 2013, г. Оренбург.*

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И БИОСОВМЕСТИМОСТЬ ИЗДЕЛИЙ ИЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ТИТАНА ДЛЯ ЧЕЛЮСТНО – ЛИЦЕВОЙ ХИРУРГИИ

Рогова Т.Ф., Клевцова Н.А., Арсланова Г.С., Матчин А.А., Носов Е.В.
Оренбургский государственный университет,
Оренбургская государственная медицинская академия,
г. Оренбург

Целью данной работы является установление зависимости механического поведения медицинских изделий из обычного и наноструктурированного титана от условий нагружения и определение биосовместимости титановых имплантатов.

Введение


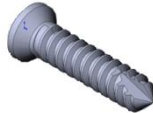
Как известно, технология РКУП-конформ способствует повышению механических свойств. Так твердость титана повышается примерно в 1,3 раза, а такие прочностные характеристики как пределы прочности и текучести увеличиваются примерно в 1,5 раза [1,2].

Процесс наноструктурирования позволил миниатюризировать пластины для остеосинтеза за счет того что предел прочности титана в исходном состоянии составляет 700 Мпа, а наноструктурированном – 1020. Данная миниатюризация позволила изменить размеры пластин следующим образом. Размеры пластин представлены в таблице 1, а шурупов – в таблице 2.

Таблица 1 – Размеры пластин из обычного и наноструктурированного титана

Вид пластины	Длина, мм	Ширина в центральной части, мм	Ширина у отверстий, мм	Толщина, мм	Диаметр отверстий, мм
Пластина из обычного титана	46,4	3,0	4,4	0,9	2,0
Мини пластина из наноструктурированного титана	46,4	3,0	4,4	0,6	1,7

Таблица 2 – Размеры шурупов из обычного и наноструктурированного титана

Вид шурупа	Длина, мм	Диаметр, мм	Общий вид
Шуруп из обычного титана	9,50	2,00	
Мини шуруп из титана с СМК	7,56	1,60	

Данная миниатюризация пластин, в результате которой уменьшается толщина пластины и диаметр отверстия для крепления шурупов, позволяет увеличить контактную площадь между изделием и фиксируемой костью, обеспечивая более качественное крепление. Уменьшение размеров шурупов для крепления пластин, в свою очередь, позволило уменьшить площадь повреждения костной ткани при фиксации изделия.

Ряд усталостных испытаний позволил установить, что усталостная прочность мини-пластин из наноструктурированного титана марки Grade 4 в 5,8 раз выше прочности промышленных пластин из обычного титана [3]. Результаты усталостных испытаний представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты усталостных испытаний

Изделие	Пластины из обычного титана	Мини пластины из титана с СМК
Н, число циклов до разрушения пластин	$(1,76 \pm 0,47) \cdot 10^4$	$(1,05 \pm 0,18) \cdot 10^5$
Время до разрушения образцов, мин	12,6	73,2

Материалы и методики исследования

В качестве исследуемого материала использовали промышленные пластины из титан марки Grade 4 (0,05%N₂; 0,1%С₂; 0,015%Н₂; 0,5%Fe; 0,4% О₂) в исходном состоянии ($d_{cp}=40\text{мкм}$) и мини-пластины из титана марки Grade 4 в субмикроструктурном состоянии после РКУП-конформ, 200° С, 6 проходов ($d_{cp}=300\text{ нм}$). Для определения биосовместимости использовали шурупы из титана в исходном и наноструктурированном состоянии.

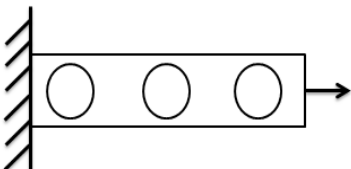
1. Моделирование распределения напряжений в пластинах титана с использованием программы Ansys.

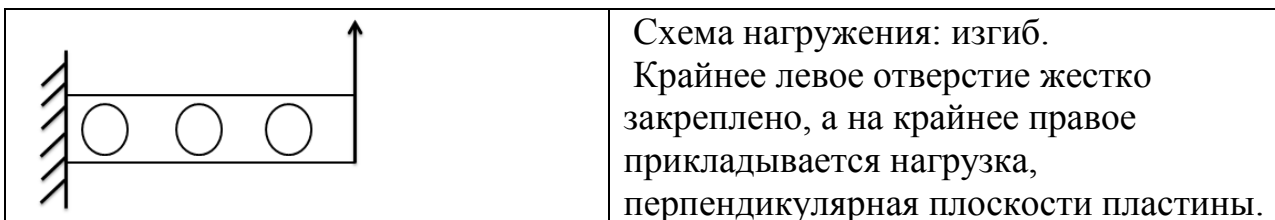
2. Испытания на биосовместимость титана Grade 4.

Методика моделирования статических напряжений, в мини-пластинах при разных видах нагружения

Для определения качества миниатюризованных пластин был проведен численный эксперимент с помощью программы Ansys. Моделируемые схемы нагружения показаны в таблице 4.

Таблица 4 – Схемы нагружения пластин

Схема нагружения	Описание
	Схема нагружения: растяжение. Крайнее левое отверстие жестко закреплено, а на крайнее правое прикладывается нагрузка, распределяющаяся вдоль плоскости пластины.



Исследование биосовместимости

Экспериментальная апробация наноструктурированных титановых изделий была выполнена на 5 половозрелых кроликах породы Шиншилла в возрасте 6 месяцев, содержащихся на стандартном рационе питания. Все эксперименты осуществлялись с соблюдением требования приказа МЗ СССР за № 755 от 12.08.87 об обеспечении правил гуманного обращения с животными.

Под эфирным рауш-наркозом у животных формировали отверстие в теле нижней челюсти с помощью бормашины глубиной 3-4 мм и диаметром 1,5 мм, как показано на рисунке 1.



Рисунок 1 – а) Просверливание кости бормашиной;
б) Отверстие для имплантата

С правой стороны устанавливали имплантат из наноструктурированного титана марки Grade 4, а с левой стороны из обычного титана той же марки, что изображено на рисунке 2.

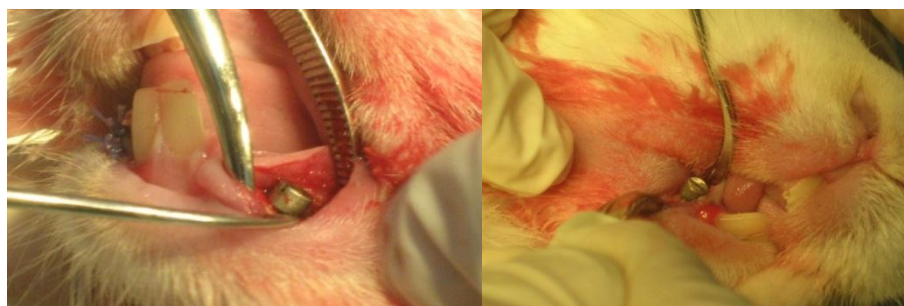


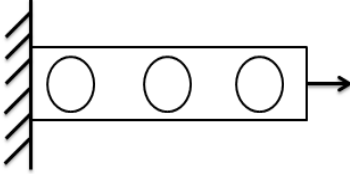
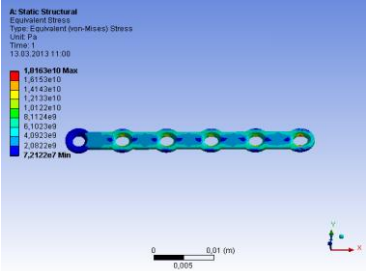
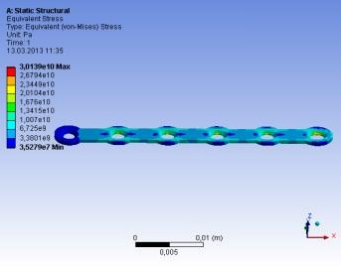
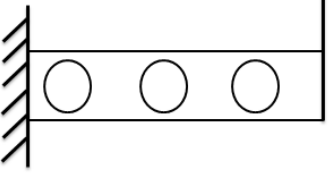
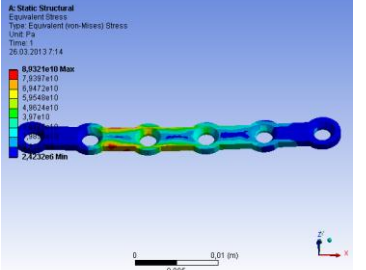
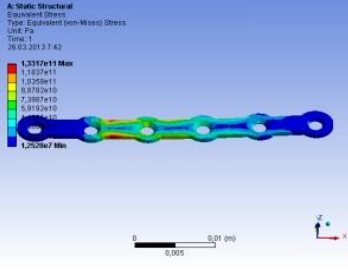
Рисунок 2 – Установленные имплантаты:
а) правая сторона – наноструктурированный титан марки Grade 4,
б) левая сторона – обычный титан той же марки

Результаты экспериментов и их обсуждение

Для определения качества миниатюризованных пластин были проведены численные эксперименты с помощью программы Ansys. Распределение полей

напряжений при моделировании различных типов нагружения пластины показано в таблице 5.

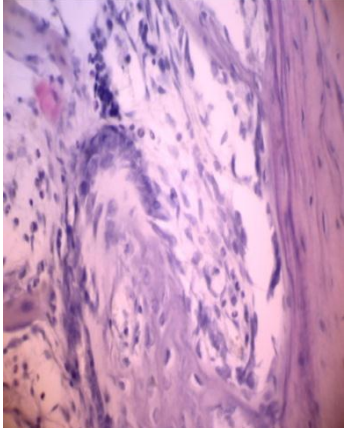
Таблица 5 – Результаты моделирования схем нагружения на растяжение и изгиб

Схема нагружения	Титан Grade 4 в исходном состоянии	Титан Grade 4 после РКУП
<p>Растяжение</p> 		
<p>Изгиб</p> 		

Данная модификация пластин, а именно уменьшение толщины пластины и диаметра отверстий для шурупов, не приводит к искажению полей напряжения при разных видах нагрузки, а так же не вызывает возникновения новых зон с повышенной концентрацией напряжений.

Через 3 месяца с момента операции экстирпировали (фрагменты нижней челюсти из зоны имплантации (с соблюдением правил гуманного обращения с животными). Полученный материал подвергали однотипной гистологической обработке (окраска парафиновых срезов гематоксилином Майера и эозином, иммуноцитохимическая идентификация экспрессии про- и антиапоптотических генов – p53, BCL-2). Были получены сведения о реактивных изменениях костных структур альвеолярного отростка в области титанового имплантата. Результаты гистологических исследований представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Результаты гистологических исследований

Гистологический срез	Описание
	<p>В краевой зоне отмечены явления неоостеогенеза с формированием балочных структур, включающих остеобласты, минерализуемый оссеомукоид, остециты и сосуды микроциркуляции.</p>
	<p>Отмечены участки резорбции костных структур со скоплением остеокластов.</p>
	<p>Наблюдаются явления репаративного остеогенеза с новообразованием преостеобластов, отвечающих за формирование костных матриц. При этом резорбционные полости заполняются соединительной тканью, содержащей клетки фибробластического ряда, волокна и «пришлые клетки» (гранулоциты, лимфоциты), минерализуемый оссеомукоид, остециты и сосуды микроциркуляции.</p>

Выводы

1. Численное моделирование напряжений показало, что уменьшение толщины пластины и диаметра отверстий для шурупов, не приводит к искажению полей напряжения при разных видах нагрузки, а также не вызывает возникновения новых зон с повышенной концентрацией напряжений.

2. После проведения операции для определения биосовместимости титановых имплантатов за кроликами велись динамические наблюдения. Раны слизистых оболочек над вживленным титаном зажили первичным

натяжением без признаков нагноения; местные воспалительные реакции в полости рта и в зоне операции были минимальными.

3. Результаты гистологических исследований показали, что костная ткань в зоне имплантации развивается без отклонений, а иммуноцитохимическая идентификация позволила установить отсутствие опухолеобразования и атрофии клеток.

Список литературы:

1. Валиев Р.З., Семенова И.П., Латыш В.В., Щербаков А.В., Якушина Е.Б. наноструктурный титан для биомедицинских применений: новые разработки и перспективы коммерциализации // Российские нанотехнологии, 2008.- № 9-10.- С. 106-115.

2. Клевцов, Г.В. Кинетика усталостного разрушения титана в субмикроструктурном состоянии / Г.В. Клевцов и др. // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2012. – №9. – С. 123–125.

3. Кашапов М.Р., Клевцова Н.А., Иштеряков В.И., Рогова Т.Ф., Клевцов Г.В. Миниатюризация пластин из титана Grade 4, за счет формирования субмикроструктурной структуры. Всероссийская научно-методическая конференция: «Вопросы фундаментальной и прикладной физики». – 30 января -1 февраля 2013. Г. Оренбург, Россия: ОГУ, 2013.- С. 1076-1080.

Работа выполнена по Государственному контракту от «11» апреля 2011 г. №16.513.11.3018 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса на 2007-2013 годы».

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОРИСТОЙ МАТРИЦЫ АНОДИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ

Русинов А.П., Мухин А.А.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Бурное развитие микроэлектроники и информационных технологий, в последние десятилетия, обусловлено во многом миниатюризацией элементной базы. В связи с этим огромный интерес представляют наноразмерные системы, составленные из нескольких компонентов: «полупроводник-диэлектрик», «полупроводник-металл», «металл-диэлектрик». В некоторых работах за такими системами закрепилось название композитные.

На основе матрицы анодированного оксида алюминия возможна разработка технологии сравнительно простого получения новых типов композитных наноструктур и метаматериалов. Так анодные оксидные пленки нашли широкое применение в различных областях науки и техники, например, для формирования наноразмерных структур в электронных, магнитных и фотонных приборах [1] и поэтому являются предметом интенсивного изучения [2]. Комбинация уникальной пористой структуры с высокой температурной, механической и химической стабильностью делает пленки анодированного оксида алюминия привлекательным материалом для различных применений.

В нашей работе рассмотрена методика получения упорядоченной композитной наноструктуры «металл-диэлектрик» основанная на электролитическом заполнении пор оксидного слоя металлом (медь) и дальнейшей модификацией полученной наноструктуры.

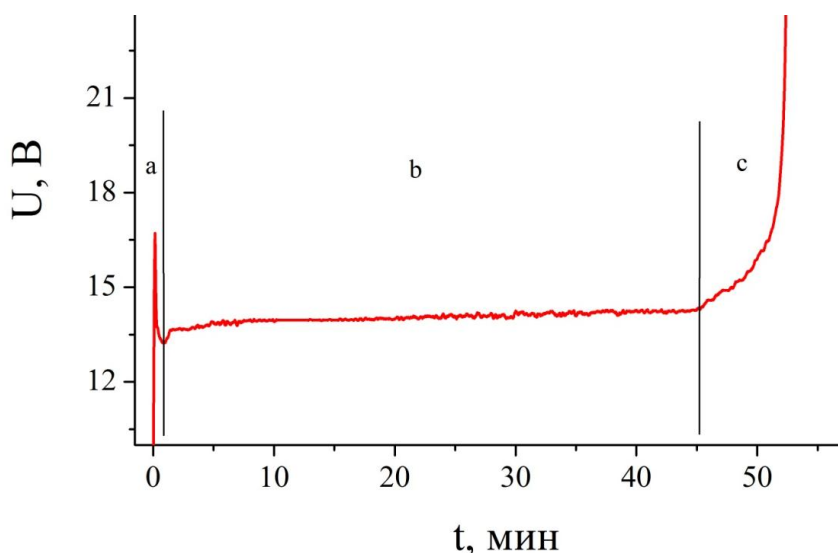


Рисунок 1 – Зависимость напряжения анодирования от времени при постоянной плотности тока $j=1,5 \text{ А/дм}^2$

В качестве исходного материала для получения оксидного слоя использовалась алюминиевая фольга с процентным содержанием основного вещества не менее 99,5 % и толщиной 40 мкм. Далее образцы подвергались

рекристаллизационному отжигу при температуре 450 °С, проходили химическую очистку в щелочном растворе и химическую полировку в смеси кислот. Анодирование проводилось в водном растворе серной кислоты концентрации 20% (по массе) при заданной температуре. Плотность тока анодирования варьировалась в пределах от $j=0,5$ А/дм² до $j=5$ А/дм². Напряжение на анодной ячейке при постоянной плотности тока изменяется со временем (рисунок 1), при этом на графике можно выделить некоторые характерные участки: а – образование барьерного оксидного слоя и зарождение пор, б – рост пористого оксидного слоя, с – истончение оставшегося слоя металла, рост его эффективного сопротивления и образование сквозной матрицы оксида алюминия.

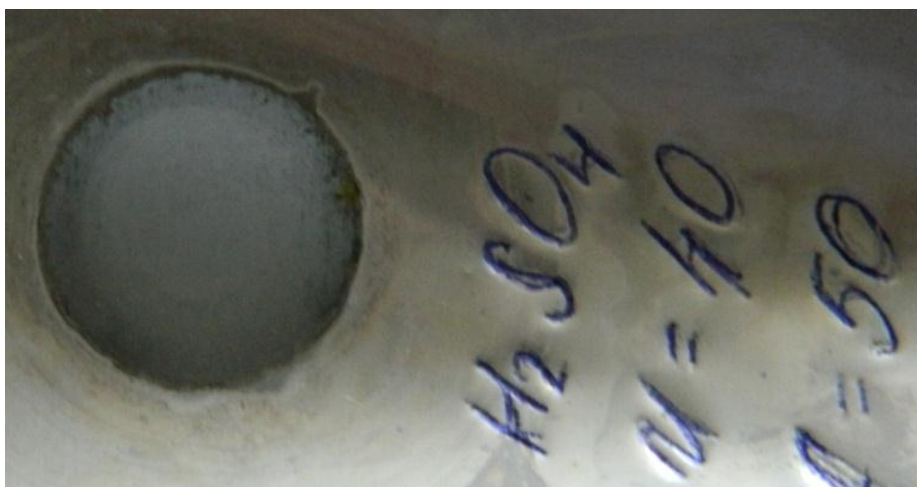


Рисунок 1 – Фотография образца алюминиевой фольги проанодированной насквозь при $I=50$ мА, $U=40$ В, $t=45$ мин

Наиболее качественные образцы пористых матриц получались при токе анодирования в 1,5 А/дм² при этом за время $t=45$ минут алюминиевая фольга анодировалась насквозь и образовывалась сплошная матрица оксида. Как видно на рисунке 2 данная матрица является оптически прозрачной средой, что позволяет при исследовании ее характеристик использовать фотометрические методы.

Образцы сплошного пористого оксидного слоя за счет высокой впитывающей способности можно использовать в качестве матрицы для заполнения молекулами органических красителей, макромолекулами полимеров и т.д. Полученные наносистемы могут использоваться, например, в качестве чувствительных элементов для газоанализаторов [3].

Заполнение пористой матрицы оксида алюминия металлом представляет собой более сложную задачу. Для ее решения наиболее подходящей методикой является электролитическое осаждение металла из солевого раствора. Однако для ее применения важен электрический контакт между анодом, на котором происходит осаждение металла, и электролитом. Очевидно, что матрица оксида, полученная при сквозном анодировании алюминия, не может использоваться в данной методике, так как является фактически диэлектриком. Чтобы данную методику заполнения пор можно

было использовать, пористую оксидную матрицу необходимо получать при неполном, частичном анодировании алюминиевой фольги. Экспериментально было подобрано время частичного анодирования – 35 минут, при этом доля прореагировавшего металла составляет примерно 70-80 процентов.

В качестве электролита использовался 15% водный раствор CuSO_4 , с добавлением серной кислоты для увеличения электропроводности и этилового спирта для улучшения адгезии металла к пористой матрице.

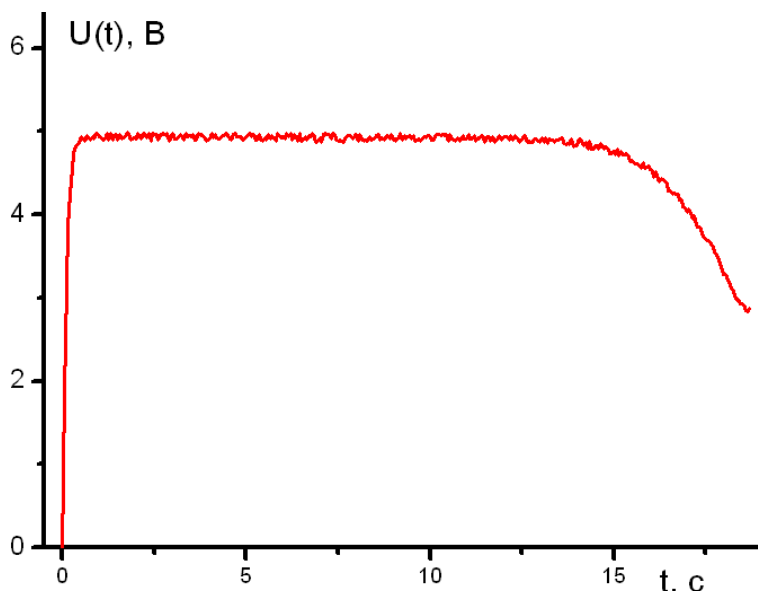


Рисунок 3 – Зависимость напряжения от времени при электролизе меди в порах оксидной матрицы. Плотность тока $j=0,75 \text{ А/дм}^2$

Далее экспериментально подобрано оптимальное значение тока электролиза – $0,75 \text{ А/дм}^2$ (при более высоких плотностях нарушается адгезия металла к пористой матрице) в этом случае заполнение пор металлом длится примерно 15-20 секунд. На рисунке 3 приведена зависимость напряжения от времени при электролизе металла в порах, из графика видно, что в течение первых 15 секунд напряжение остается практически постоянным, незначительно снижаясь со временем, в дальнейшем напряжение значительно уменьшается. По нашему мнению начальный период данного графика отвечает осаждению металла в порах, а последующее падение напряжения, обусловленное уменьшением удельного сопротивления матрицы, связано с увеличением площади осаждения металла вследствие заполнения пор и началом формирования сплошной металлической поверхности по всей поверхности оксида. Данные выводы подтверждаются и структурным анализом анодированных матриц при более длительных временах электролиза. Так при времени электролиза металла порядка 30-60 секунд визуально видно появление медных островков на оксидной матрице (см. рисунок 4а), при более длительной экспозиции – 3-5 минут осажденный слой металла становится сплошным и достигает толщины в несколько микрон (см. рисунок 4б).

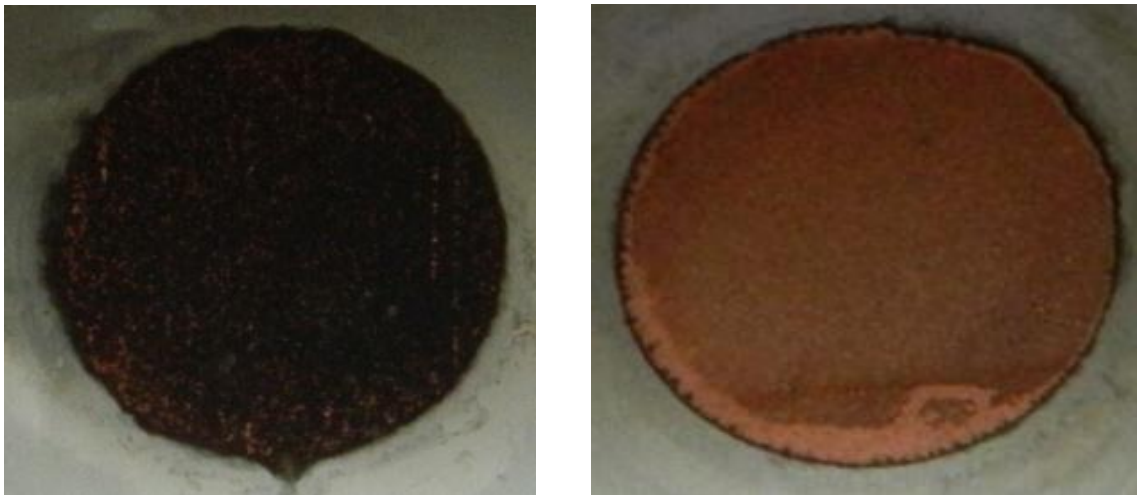


Рисунок 4 – Фотографии образцов пористого оксида алюминия при времени осаждения меди а – 45 секунд, б – 3 минуты

На основе экспериментальных данных можно оценить массу меди выделившейся в порах. При токе электролиза $I=25$ мА и времени электролиза $t=15$ с на аноде выделяется заряд $q=0,4$ Кл, зная заряд иона, молярную массу μ и плотность ρ меди имеем

$$m_{Cu} = \frac{q\mu}{2eN_A} = 1,32 \text{ мг}$$

и объем меди, равный объему пор $V_{Cu} = m_{Cu}/\rho = 1,48 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$.

Зная объем оксидного слоя V_M можно оценить пористость матрицы оксида алюминия $\eta_M = 100\% \cdot V_{Cu}/V_M = 2,8\%$, среднее число пор в матрице на 1 см^2 – $N_P = 2,16 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ и среднее расстояние между порами $L_P = 1/\sqrt{N_P} = 215 \text{ нм}$.

Полученные композитные наносистемы имеют ряд перспективных применений, например, в нашей работе предложена методика приготовления раствора медных наночастиц на основе таких систем.

Образец пористого оксида алюминия с порами заполненными металлом помещается в раствор $NaOH$ с концентрацией 250 г/л до полного растворения пористого оксидного слоя. Далее полученный раствор нейтрализуется соляной кислотой до полного выпадения в осадок соли $NaCl$. После нейтрализации раствор выдерживается в ультразвуковой ванне и центрифугируется для осаждения тяжёлых частиц примесей.

На рисунке 5 приведен спектр поглощения полученного раствора наночастиц относительно базовой линии раствора $NaOH$ нейтрализованного соляной кислотой в аналогичных пропорциях. Для того чтобы убедиться, что линия поглощения действительно принадлежит наночастицам меди по указанной выше методике был приготовлен раствор из пористого оксида алюминия без металла. Как следует из рисунка, продукты растворения оксида алюминия обладают поглощением на порядок меньшим, чем у раствора с наночастицами. Еще одним доказательством наличия медных наночастиц в растворе является качественное совпадение полученного нами спектра поглощения с литературными данными (см. рисунок 6).

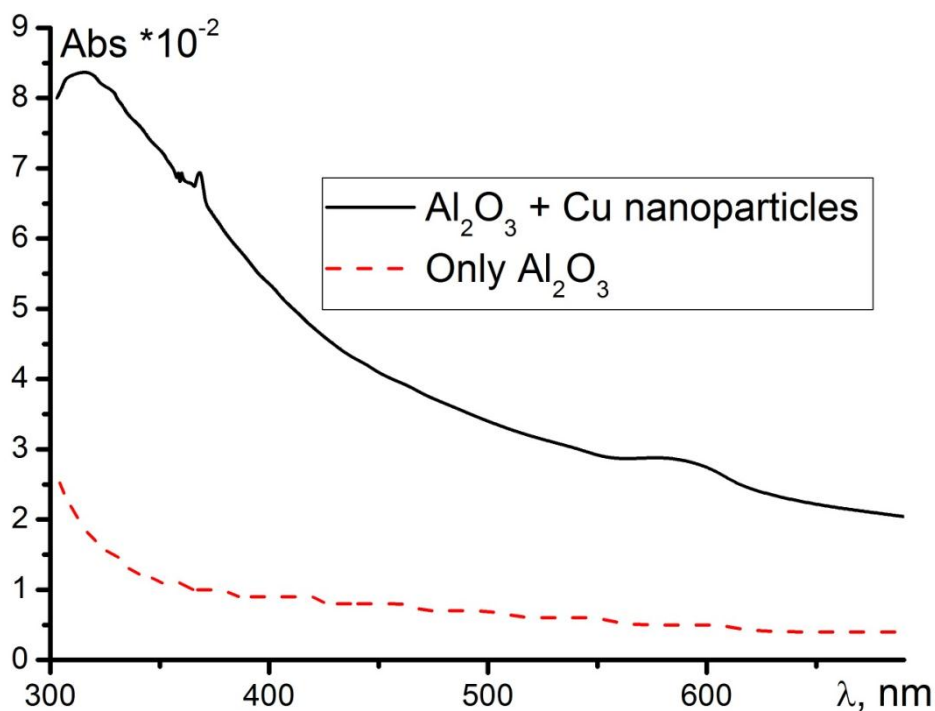


Рисунок 5 – Спектр поглощения растворов полученных гидролизом оксида алюминия с наночастицами меди и без них

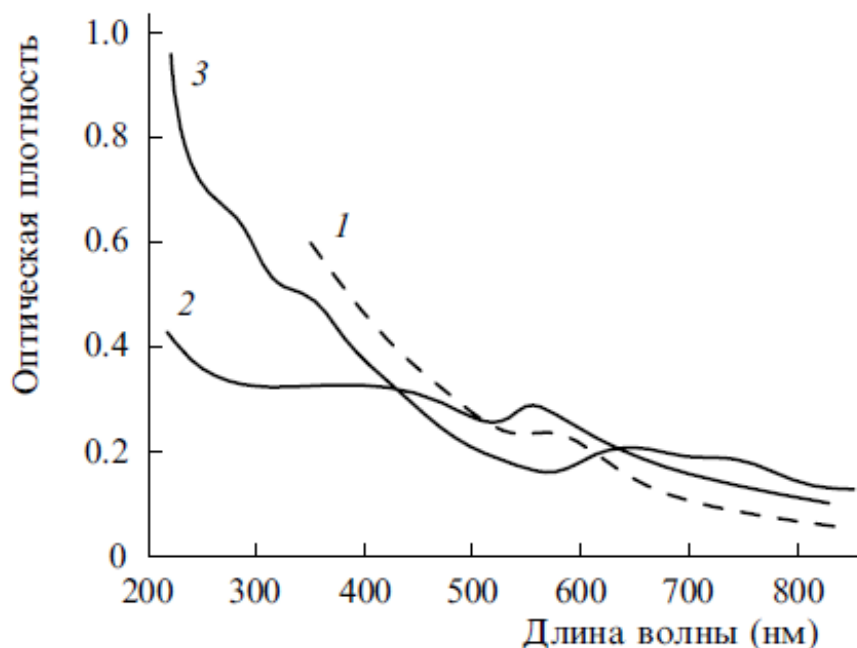


Рисунок 6 – Спектр поглощения наночастиц меди при лазерной абляции в растворах: 1 – этанола, 2 – ацетона, 3 – воды [4]

Данная методика синтеза наночастиц, несмотря на значительную трудоемкость, обладает и некоторыми преимуществами в частности она позволяет получать наночастицы меди цилиндрической формы с достаточно малой дисперсией по диаметру и длине. Использование различных сплавов алюминия, электролитов и режимов анодирования позволяет варьировать в широких пределах диаметр пор и толщину пленки, а следовательно и размеры наночастиц.

Список литературы

1. **Францевич, И.Н.** Анодные оксидные покрытия на металлах и анодная защита / И.Н. Францевич.- Киев: Наукова думка, 2005. 280 с.
2. **Delerue, C.** Nanostructures: Theory and Modelling / C. Delerue, M. Lannoo. Berlin: Springer, 2004. 304 p.
3. **Русинов, А.П.,** Синтез функциональных наносистем сквозным анодированием алюминиевой фольги / А.П.Русинов, А.А.Студеникин, З.В.Кускарбаев // Материалы Всероссийск. научно-методич. конф. Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры. Оренбургский гос. ун-т. — Оренбург: ООО ИПК «Университет», 2013. - 3335с. С.1138-1142.
4. **Казакевич, П.В.** Образование наноструктур при лазерной абляции серебра в жидкостях / П.В. Казакевич, В.В. Воронов, А.В. Симакин, и др. // Квантовая электроника. - Т.34, - №10, 2004. С. 951-957.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВОДЫ

Сычева Е.В., Манаков Н.А., Юрк А.Д.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Вода обладает рядом свойств, резко отличающих её от других жидкостей, и представляет собой еще не расшифрованную, чрезвычайно гибкую и изменчивую структуру, зависящую от малейших изменений давления, температуры, примесей и разнообразных энергетических полей [1-8]. Наличие низкоэнергетических водородных связей между молекулами воды определяет её чувствительность к внешним воздействиям [1]. В связи с этим воде приписывают различные интересные, и даже удивительные свойства, приобретаемые её в результате воздействия звуковых волн (тексты, музыка, ультразвук и т.п.), низких температур, давлений и т.д.

Несмотря на роль и значение воды в жизни людей, её физические свойства пока изучены недостаточно. В частности, слабо изучены электрические свойства различных видов воды. В соответствии с молекулярным строением вода теоретически относится к полярным диэлектрикам. Но являясь хорошим растворителем, вода, которой мы пользуемся, как правило, является достаточно хорошим проводником. Её электропроводность в зависимости от растворенных примесей может изменяться на много порядков.

В связи с этим электропроводность воды может служить удобным параметром для оценки состояния воды, в частности, степени её загрязнения и минерализации. Но для этого необходимо детальное исследование зависимостей электропроводности разных видов воды от параметров внешней среды, в частности от температуры и атмосферного давления.

В соответствии с этим объектами настоящего исследования были выбраны несколько видов воды, которые представлены в таблице 1.

Температура и удельная электропроводность воды измерялись с помощью кондуктометра СОМ 100. Погрешность измерения температуры составляла $\pm 0,1$ °С, а удельной электропроводности $\pm 2\%$ (диапазон измерений 0 – 9990 мкСм/см).

Таблица 1 - Удельная электропроводность σ исследованных видов воды при температуре 24,5°C и разном атмосферном давлении

№ п	Вода	Удельная электропроводность, мк См/см	Примечание
11	Дистиллированная	2,9 – 7,9	
22	Обессоленная	20 – 37	
43	Водопроводная	820 – 840	Центральный район г. Оренбурга
4 4	Водопроводная ржавая	860 – 940	Центральный район г. Оренбурга
65	Водопроводная	1140 – 1150	Северный район г. Оренбург
76	Из водозабора	830 – 1360	г. Оренбурга
87	«Живая вода»	480	*
98	«Живая вода» (газированная)	385	*
9 9	«Аква минерале» (газированная)	85	*
110	«Хрустальный колодец»	650	*
111	«Архыз»	288	*
112	Артезианская	3920 – 4400	пос. Кушкуль
113	Из отработанной нефтяной скважины	3070 – 3360	пос. Пономаревка Оренбургской области
114	«Святая» вода	1630 – 1820	Вода, освященная в храме
115	Раствор NaCl (3%) в дистиллированной воде	7100 – 7600	
116	Раствор NaCl (0,25%) в дистиллированной воде	610 – 650	

* Измерения σ проводились без выдержки воды в открытом объеме.

На рисунке 1 показана зависимость удельной электропроводности артезианской воды в цикле «нагрев – охлаждение».

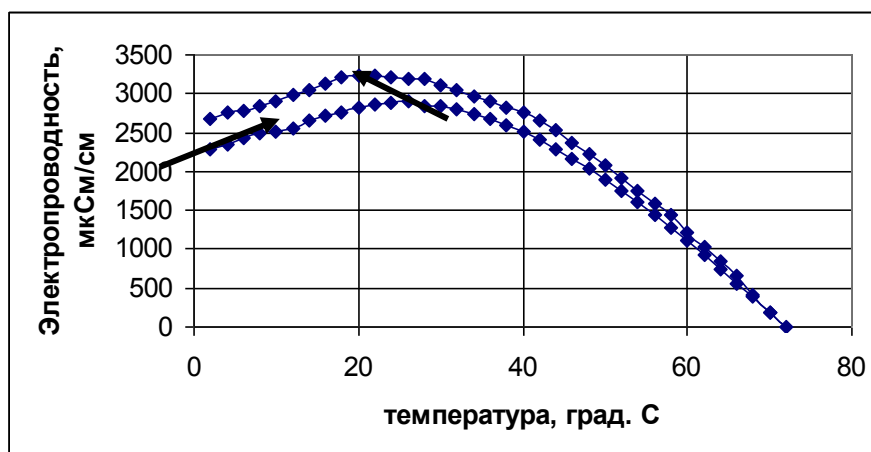


Рисунок 1 - Температурная зависимость удельной электропроводности артезианской воды в цикле «нагрев – охлаждение»

Качественно аналогичные зависимости мы наблюдали для всех исследованных видов воды. Температурные зависимости снимались в «динамическом» режиме, то есть измерения проводились при непрерывном изменении температуры.

Уменьшение электропроводности с повышением температуры примерно от 20°C качественно соответствует аналогичным зависимостям для проводников, но в отличие от них, имеет нелинейный характер. При понижении температуры примерно от 20°C наблюдается уменьшение электропроводности. Уменьшение электропроводности при низких температурах можно связать с повышением концентрации растворенных в воде газов. Как раз в этой области температур резко увеличивается растворимость газов в воде, особенно кислорода [2]. Влияние растворенного в воде газа на её электропроводность можно видеть по результатам измерения электропроводности при разном атмосферном давлении (Таблица 2).

Таблица 2 - Удельная электропроводность некоторых видов воды при температуре 24,5°C и разном атмосферном давлении

Вода	σ , мкСм/см 766 мм рт. ст.	σ , мкСм/см 750 мм рт. ст.
Дистиллированная	2,9	3,9
Обессоленная	22	37
Водопроводная ржавая	884	935
Из водозабора	965	1360
Артезианская	2720	3200
Раствор NaCl (3%) в дистиллированной воде	7060	7590

Изменение удельной электропроводности по мере дегазации сильно газированной воды «Аква минерале» показано на рисунке 2.

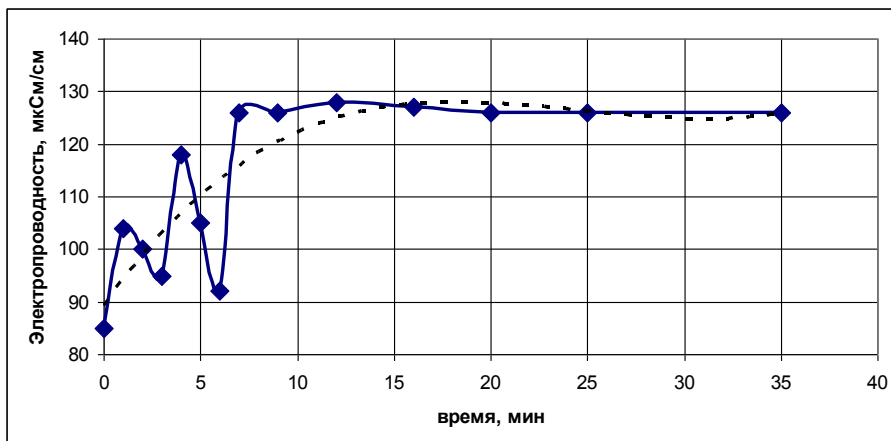


Рисунок 2 - Зависимость удельной электропроводности газированной питьевой воды «Аква минерале» от времени выдержки на воздухе (пунктиром показан тренд изменения удельной электропроводности)

Как видно из зависимости на рисунке 2, быстрое увеличение электропроводности в результате выделения газа происходит в первые 10 – 15 минут. Скачки электропроводности связаны с оседанием на электродах кондуктометра пузырьков газа.

В результате нагрева концентрация газов в воде уменьшается и при охлаждении восстанавливается постепенно. Поэтому кривая зависимости электропроводности при охлаждении идет выше, чем при нагреве (Рисунок 1).

В результате нагревания и последующего охлаждения воды в герметически замкнутом объеме кривые зависимости σ от температуры совпадают (Рисунок 3).

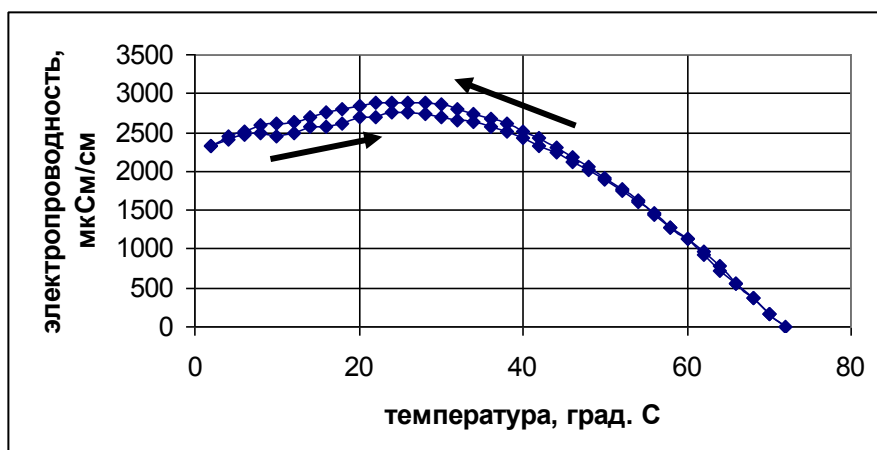


Рисунок 3 - Зависимость удельной электропроводности артезианской воды в цикле нагрев – охлаждение (вода в герметически замкнутом объеме)

Результаты проведенных исследований позволяют сделать следующие выводы:

1. Вода, используемая нами, как правило, является достаточно хорошим проводником.

2. Удельная электропроводность реальной воды в отличие от обычных проводников имеет немонотонную зависимость от температуры с максимумом при $(20 \pm 4) ^\circ\text{C}$.

3. Немонотонная зависимость удельной электропроводности воды от температуры обусловлена изменением растворимости газов в воде. При низких температурах уменьшение электропроводности связано с повышением концентрации растворенных газов. Уменьшение электропроводности воды при высоких температурах определяется влиянием теплового движения молекул воды, затрудняющего упорядоченное движение ионов.

4. Величина удельной электропроводности воды является хорошим индикатором степени её очистки от различных примесей.

Список использованной литературы

1. **Шаталов, В. М.** Дезгазация биожидкостей как механизм биологического действия слабых электромагнитных полей / В. М. Шаталов // *Біофізичний вісник*. – 2009. – Вып. 23 (2). – С. 92–99.

2. **Аликберова, Л.Ю.** Общие свойства растворов / Л.Ю. Аликберова, Н.С. Рукк. – М.: МИТХТ, 2012.

3. **Ввозная, Н.Ф.** Химия воды и микробиология / Н.Ф. Ввозная. – М.: Высшая школа, 1979. – 340 с.

4. **Букатый, В.И.** Измерение физико-химических характеристик воды при различных физических воздействиях с учетом переходных процессов / В.И. Букатый, П.И. Нестерюк // *Ползуновский вестник*. – 2010. – № 2. – С. 60-64.

5. **Маленков, Г.Г.** Структура и динамика жидкой воды / Г.Г. Маленков // *Журнал структурной химии*. – 2006. – Т. 47. – С. 5-35.

6. **Саркисов, Г.Н.** Структурные модели воды / Г.Н. Саркисов. // *Успехи физических наук*. – 2006. – Т.176, №8. – С. 833-845.

7. **Акопян, С.Н.** Исследования удельной электропроводности воды при воздействии постоянного магнитного поля, электромагнитного поля и низкочастотных механических колебаний / С.Н. Акопян, С.Н. Айрапетян. – *Биофизика*. – 2005. – Т. 50. – Вып. 2. – С. 265-269.

8. **Бецкий, О.В.** Необычные свойства воды в слабых электромагнитных полях / О.В. Бецкий, Н.Н. Лебедева, Т.И. Котровская. // *Биомедицинская радиоэлектроника*. – 2003. – №1. – С. 37-44.

ОТРАЖАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ СНЕЖНОГО ПОКРОВА

Трофимова Е.Б.

Бузулукский гуманитарно-технологический институт (филиал) ОГУ,
г. Бузулук

Альbedo снега A и его поглощающая способность являются одними из важнейших факторов, определяющих климатологические изменения системы «атмосфера – подстилающая поверхность». Даже сравнительно небольшое уменьшение альbedo снега может привести к возрастанию поглощенной им радиации и, как следствие, оказать существенное влияние на протекание гидрологических процессов (изменить сроки и интенсивность процесса таяния снега). Кроме того, высокое значение альbedo является одной из причин уменьшения температуры воздуха в нижней тропосфере.

В настоящее время созданы математические модели, которые позволяют вычислять распределение водности снежного покрова по высоте горного бассейна и её изменение во времени. Наиболее простые варианты этих моделей используют при вычислении водности снега данные только о температуре воздуха и осадках. Вместе с тем возникает практическая необходимость в определении водности снежного покрова в зависимости от ориентации и крутизны горных склонов. Здесь должен сказываться радиационный эффект, т.е. нужен учет количества поступающей и отраженной радиации.

Однако в настоящее время не имеется практических способов расчета величин отраженной радиации, что затрудняет переход к более точным моделям расчета распределения водности снежного покрова в горных бассейнах.

Характеристикой, выражающей долю отраженной радиации, является коэффициент отражения (альbedo) снежного покрова.

Отражающая способность снега, прежде всего, определяется физическими свойствами его верхнего слоя (5-10 см). Отражение от поверхности снега складывается из зеркального, диффузного и отражения радиации из толщи снега. Говоря об альbedo снега, будем подразумевать суммарное альbedo, так как в настоящее время большинство измерений альbedo снега дают возможность судить лишь о суммарном его значении. Установлено, что величины альbedo снежного покрова в основном зависят от величины поверхности снежинок, содержащихся в единице объема. С уменьшением этой поверхности значения альbedo падают. Наибольшую поверхность раздела имеет сухой, свежавыпавший снег. После снегопадов значения альbedo колеблются от 0,85 до 0,95. Со временем под действием внешних факторов, в основном температуры воздуха и солнечной радиации, состояние снега меняется. Происходит перекристаллизация, обламывание, обтаивание и смерзание кристаллов снега, его уплотнение. Все это уменьшает поверхность раздела и ведет, следовательно, к уменьшению альbedo снежного

покрова. В начальный момент времени эти изменения оказываются более значительными, чем в последующий.

В период таяния величина альбедо закономерно уменьшается при уменьшении высоты снежного покрова. К концу снеготаяния значения альбедо снега приближаются к значениям альбедо льда. Плавное уменьшение альбедо нарушается снегопадами, во время которых значения альбедо резко возрастают.

Такой скачкообразный характер изменения альбедо снега во времени сильно затрудняет создание достаточно простых и сравнительно надежных способов его расчета.

В работе сделана попытка построить модель расчета альбедо A снежного покрова по данным о температуре воздуха и суммарной солнечной радиации.

Расчет основан на следующих положениях:

в период снегопадов альбедо скачкообразно возрастает до величин альбедо свежеснежного покрова A_0 . Величина альбедо свежеснежного покрова принимается постоянной;

в дни без снегопадов, когда поток тепла направлен из толщи снега или равен нулю, альбедо принимается равным альбедо снега предыдущего дня;

в остальные дни изменение альбедо принимается пропорциональным теплоток в снег, который в свою очередь зависит от температуры воздуха, суммарной солнечной радиации и альбедо. Кроме того, предполагается, что значения альбедо снега ограничены снизу величинами альбедо льда.

Дифференциального уравнение, описывающее изменение альбедо снежного покрова можно записать в виде

$$A = A_0 \text{ для периода снегопада;}$$

$$\frac{dA}{dt} = -b * (A - \alpha) * \Pi * \varphi(\Pi);$$

где,
$$\varphi(\Pi) = \begin{cases} 1 \text{ для } \Pi > 0; \\ 0 \text{ для } \Pi < 0; \end{cases}$$

A_0 – альбедо свежеснежного покрова; α – альбедо льда; Π – теплоток, поступающий в снег может быть рассчитан по упрощенной формуле, предложенной в [1].

$$\Pi = 1,8 \Theta + 0,088 (1-A) S,$$

здесь Θ – средняя суточная температура воздуха; S – суточная сумма суммарной солнечной радиации.

Значения параметров α и b могут быть определены по методу наименьших квадратов из условия минимума функции

$$F = \int_{T_1} \left[\frac{dA}{dt} + (A - \alpha) * b * \Pi \right]^2 dt$$

где T_1 – период, в течении которого отсутствовали снегопады.

Величину A_0 можно принять равной среднему значению альбедо свежеснежного покрова.

Ход среднесуточного альбедо в течении времени залегания снега может быть рассчитан по конечно-разностному уравнению

$$A_{i+1} = \begin{cases} A_0, & \text{для периода снега} \\ A_i - (A_i - \alpha) * b * \Pi_{i+1} * \varphi(\Pi_{i+1}) \end{cases}$$

Предлагаемая модель дает возможность для пунктов, где отсутствуют актинометрические наблюдения.

Во-первых, рассчитать приближенное значение суммарной радиации.

Во-вторых, приближенно рассчитать отражающую способность снега среднюю за сутки.

Список литературы

Денисов, Ю.М. Схема расчета гидрографа стока горных рек - Гидрометеиздат, Л., 1965.

ТУШЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ЛЮМИНОФОРА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ НАНОПРОВОЛОКОЙ

Чмерева Т.М., Дмитриев А.Д.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Оптические свойства металлических наноструктур служат в последние годы объектом повышенного внимания исследователей, так как на этих свойствах может базироваться работа устройств нано- и молекулярной электроники. Особую актуальность имеют разработки наносенсоров и наноизлучателей, основанных на гашении флуоресценции органических молекул или квантовых точек проводящими нанообъектами [1]. Кроме того, одной из важных проблем является совершенствование флуоресцентных микроскопов за счет введения наноантенн, влияющих на скорость безызлучательной передачи энергии между молекулой на острие иглы и молекулой люминофора на образце [2]. В работах [3, 4] предложен новый подход к детектированию флуоресценции, базирующийся на взаимодействии электронно-возбужденных молекул люминофора с полем поверхностных плазмонов тонких проводящих пленок. В результате этого взаимодействия возникает поверхностное плазмонно-связанное излучение (surface plasmon-coupled emission (SPCE)), которое представляет собой процесс, обратный поверхностному плазмонному резонансу. По мнению автора [3] SPCE может использоваться в различных биологических и медицинских сенсорах. В работах [5, 6] экспериментально показано, что близко расположенная от серебряной нанопроволоки квантовая точка может передать энергию возбуждения поверхностным плазмонам. В результате этого возникает свечение концов проволоки. Поэтому система «квантовая точка – нанопроволока» может служить наноизлучателем, размер которого меньше длины волны генерации.

В данной работе в рамках квазистатического приближения проведено теоретическое исследование скорости передачи энергии от молекулы люминофора к проводящей нанопроволоке, получена зависимость скорости переноса от параметров системы, показано сокращение на один - два порядка времени жизни синглет-возбужденного состояния молекулы люминофора при близком ее расположении от поверхности нанопроволоки.

В квантовомеханическом подходе для расчета скорости передачи энергии от возбужденной молекулы люминофора или квантовой точки к проводящему объекту необходимо представить потенциал электрического поля, возникающего вследствие коллективных электронных возбуждений проводника и окружающей его среды, во вторичном квантовании.

Рассмотрим систему, состоящую из металлической нанопроволоки, размещенной в полупроводниковой матрице, как наиболее общий случай. Предположим, что невозмущенное состояние электронного газа в металле характеризуется однородной концентрацией n . Дипольный момент единицы объема проводника, возникающий при смещении электронов на величину u

под действием электрического поля напряженности $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$ равен $\mathbf{P}_e = -ne\mathbf{u}$ и удовлетворяет следующей системе уравнений

$$\begin{cases} \ddot{\mathbf{P}}_e = -\frac{\omega_{pl}^2}{4\pi} \nabla\varphi, \\ \Delta\varphi = -\frac{4\pi\rho}{\varepsilon_\infty^{(1)}}, \end{cases} \quad (1)$$

где ω_{pl} - плазменная частота, $\varepsilon_\infty^{(1)}$ - не зависящая от частоты часть диэлектрической проницаемости металла, описывающая вклад ионного остова, $\rho = -\text{div}\mathbf{P}_e$ - плотность заряда.

В случае монохроматического поля $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ решение первого уравнения системы (1) записывается в виде

$$\mathbf{P}_e = \frac{\omega_{pl}^2}{4\pi\omega^2} \nabla\varphi. \quad (2)$$

В полупроводнике вектор поляризации \mathbf{P}_e удовлетворяет системе уравнений

$$\begin{cases} \frac{\ddot{\mathbf{P}}_e}{\gamma} = -\frac{\omega_T^2}{\gamma} \mathbf{P}_e - \nabla\varphi, \\ \Delta\varphi = \frac{4\pi \text{div}\mathbf{P}_e}{\varepsilon_\infty^{(2)}}, \end{cases} \quad (3)$$

где $\omega_T^2 = \kappa/m^*$ - собственная частота колебаний слабосвязанных электронов, m^* - эффективная масса электрона, κ - коэффициент квазиупругой силы, $\gamma = n_0 e^2 / m^*$ - величина, аналогичная квадрату плазменной частоты, n_0 - концентрация квазисвободных электронов в полупроводнике, $\varepsilon_\infty^{(2)}$ - не зависящая от частоты часть диэлектрической проницаемости полупроводника.

Решение первого уравнения системы (3) для монохроматического поля имеет вид

$$\mathbf{P}_e = \frac{\gamma}{\omega^2 - \omega_T^2} \nabla\varphi. \quad (4)$$

Системам уравнений (1) и (3) соответствует следующий гамильтониан [7]

$$\begin{aligned} H = & \int_{r < R} \left(\frac{4\pi}{\omega_{pl}^2} \frac{\dot{\mathbf{P}}_e^2}{2} + (\mathbf{P}_e \cdot \nabla\varphi) - \frac{\varepsilon_\infty^{(1)}}{8\pi} (\nabla\varphi)^2 \right) d^3r + \\ & + \int_{r > R} \left(\frac{\dot{\mathbf{P}}_e^2}{2\gamma} + \frac{\omega_T^2}{2\gamma} \mathbf{P}_e^2 + (\mathbf{P}_e \cdot \nabla\varphi) - \frac{\varepsilon_\infty^{(2)}}{8\pi} (\nabla\varphi)^2 \right) d^3r. \end{aligned} \quad (5)$$

Если металлическая нанопроволока находится в диэлектрической матрице с проницаемостью ε_d , выражение для гамильтониана упрощается

$$H = \int_{r < R} \left(\frac{4\pi}{\omega_{pl}^2} \frac{\dot{\mathbf{P}}_e^2}{2} + (\mathbf{P}_e \cdot \nabla \varphi) - \frac{\varepsilon_\infty^{(1)}}{8\pi} (\nabla \varphi)^2 \right) d^3r + \int_{r > R} \left(-\frac{\varepsilon_d}{8\pi} (\nabla \varphi)^2 \right) d^3r. \quad (6)$$

Системы уравнений (1), (3) описывают коллективные возбуждения электронной подсистемы металла или полупроводника: как объемные, так и поверхностные плазмонные колебания. В случае поверхностных плазмонных колебаний не возникает объемной плотности заряда, и потенциал электрического поля удовлетворяет уравнению Лапласа $\Delta \varphi = 0$, решение которого в цилиндрической геометрии записывается в виде

$$\varphi(r, \alpha, z) = \sum_{k_z, n} e^{i(k_z z + n\alpha)} \begin{cases} A_{k_z, n}(t) I_n(kr), & r < R, \\ B_{k_z, n}(t) K_n(kr), & r > R. \end{cases} \quad (7)$$

где k_z - z -проекция волнового вектора, $k = |k_z|$ - продольное волновое число, R - радиус цилиндра, $I_n(x)$ и $K_n(x)$ - функции Бесселя мнимого аргумента порядка n . Для коэффициентов $A_{k_z, n}(t)$ и $B_{k_z, n}(t)$ предполагается гармоническая зависимость от времени.

На поверхности цилиндра потенциал должен удовлетворять следующим граничным условиям

$$\varphi(r)|_{r \rightarrow R-0} = \varphi(r)|_{r \rightarrow R+0} \quad \text{и} \quad \varepsilon_m(\omega) \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} \Big|_{r \rightarrow R-0} = \varepsilon_s(\omega) \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} \Big|_{r \rightarrow R+0}, \quad (8)$$

где $\varepsilon_{m(s)}(\omega)$ - диэлектрическая проницаемость металла (полупроводника).

Функцию $\varepsilon_m(\omega)$ можно записать, используя уточненную модель Друде-Лоренца [8]

$$\varepsilon_m(\omega) = \varepsilon_\infty^{(1)} - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2}. \quad (9)$$

Как известно, диэлектрическая проницаемость полупроводника может быть записана в виде

$$\varepsilon_s(\omega) = \varepsilon_\infty^{(2)} + \frac{4\pi\gamma}{\omega_T^2 - \omega^2}, \quad (10)$$

где ω_{LT} - частота продольно-поперечного расщепления экситона, а величина γ выражается через ω_T и ω_{LT} следующим образом $\gamma = \varepsilon_\infty^{(2)} \omega_T \omega_{LT} / (2\pi)$ [7].

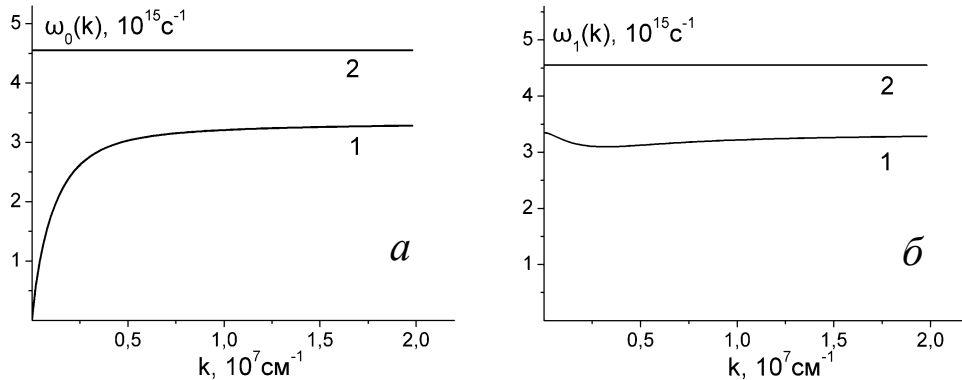
Подстановка потенциала (7) в граничные условия (8) с диэлектрическими проницаемостями (9) и (10) приводит к следующему уравнению

$$\left(\varepsilon_{\infty}^{(1)} - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2} \right) (I_{n-1}(kR) + I_{n+1}(kR)) = - \left(\varepsilon_{\infty}^{(2)} + \frac{4\pi\gamma}{\omega_T^2 - \omega^2} \right) (K_{n-1}(kR) + K_{n+1}(kR)), \quad (11)$$

решив которое, можно получить закон дисперсии плазмонных мод $\omega_n(k)$. Если средой, окружающей нанопроволоку, служит диэлектрик с проницаемостью ε_d , закон дисперсии имеет вид [9]

$$\omega_n^2(k) = \omega_{pl}^2 \left(\varepsilon_{\infty}^{(1)} + \varepsilon_d \frac{I_n(kR) K_{n-1}(kR) + K_{n+1}(kR)}{K_n(kR) I_{n-1}(kR) + I_{n+1}(kR)} \right)^{-1}. \quad (12)$$

На рисунке 1 представлены законы дисперсии $\omega_n(k)$ плазмонных мод, полученные из уравнения (11). В расчетах были использованы следующие параметры модели: $\varepsilon_{\infty}^{(1)} = 9.8$, $\hbar\omega_{pl} = 9.1$ эВ [8], $\varepsilon_{\infty}^{(2)} = 6.8$, $\hbar\omega_T = 3$ эВ, $\hbar\omega_{LT} = 1.5$ мэВ [7], $R = 5$ нм. Как видно из рисунка, каждая плазмонная мода имеет две ветви. Зависимость частоты от волнового числа в одной ветви $\omega^{(1)}(k)$ (кривая 1) качественно подобна случаю «металл-диэлектрик» [8], а для другой ветви $\omega^{(2)}(k)$ (кривая 2) эта зависимость чрезвычайно слабая, причем отсутствует зависимость и от номера моды n .



ис. 1. Закон дисперсии поверхностных плазмонов в металлической проволоке, находящейся в полупроводнике: $a - n = 0$, $b - n = 1$

Подставляя выражения для векторов поляризации в металле (2) и полупроводнике (4) в гамильтониан (5) и вычисляя интегралы, получаем

$$H = LR \sum_{k_z, n} k I_n(kR) \times \left[\dot{A}_{k_z, n} \dot{A}_{-k_z, -n} \left(\frac{\omega_{pl}^2}{8\omega_n^4(k)} (I_{n+1}(kR) + I_{n-1}(kR)) + \frac{\pi\gamma}{2(\omega_T^2 - \omega_n^2(k))^2} \frac{I_n(kR)}{K_n(kR)} (K_{n+1}(kR) + K_{n-1}(kR)) \right) + A_{k_z, n} A_{-k_z, -n} \left(\frac{\omega_{pl}^2}{8\omega_n^2(k)} (I_{n+1}(kR) + I_{n-1}(kR)) + \frac{\gamma\omega_n^2(k)}{2(\omega_T^2 - \omega_n^2(k))^2} \frac{I_n(kR)}{K_n(kR)} (K_{n+1}(kR) + K_{n-1}(kR)) \right) \right].$$

Выразим коэффициенты $A_{k_z, n}$ через операторы рождения $a_{-k_z, -n}^+$ и уничтожения $a_{k_z, n}$ поверхностного плазмона

$$A_{k_z, n} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\hbar}{B\omega_n(k)}} (a_{k_z, n} + a_{-k_z, -n}^+),$$

где введено следующее обозначение

$$B = LRk I_n(kR) \left(\frac{\omega_{pl}^2}{8\omega_n^4(k)} (I_{n+1}(kR) + I_{n-1}(kR)) + \frac{\pi\gamma}{2(\omega_T^2 - \omega_n^2(k))^2} \frac{I_n(kR)}{K_n(kR)} (K_{n+1}(kR) + K_{n-1}(kR)) \right).$$

Тогда гамильтониан принимает вид

$$\hat{H} = \sum_{k_z, n} \hbar\omega_n(k) (a_{k_z, n}^+ a_{k_z, n} + 1/2).$$

Теперь можно записать потенциал поля поверхностных плазмонов во вторичном квантовании

$$\varphi(r, \alpha, z) = \sum_{k_z, n} \frac{\sqrt{\hbar} e^{i(k_z z + n\alpha)} (a_{k_z, n} + a_{-k_z, -n}^+)}{2\sqrt{B\omega_n(k)}} \begin{cases} I_n(kr), & r < R, \\ \frac{I_n(kR)}{K_n(kR)} K_n(kr), & r > R. \end{cases}$$

В случае системы «металл-диэлектрик» для потенциала получается следующее выражение [9]

$$\varphi(r, \alpha, z) = \sum_{k_z, n} \frac{\sqrt{2\hbar\omega_n^3(k)} e^{i(k_z z + n\alpha)} (a_{k_z, n} + a_{-k_z, -n}^+)}{\sqrt{Lk R \omega_{pl}^2 I_n(kR) (I_{n+1}(kR) + I_{n-1}(kR))}} \begin{cases} I_n(kr), & r < R, \\ \frac{I_n(kR)}{K_n(kR)} K_n(kr), & r \geq R. \end{cases} \quad (13)$$

Рассмотрим электронно-возбужденную молекулу органического люминофора, размещенную в непосредственной близости от проводящей нити. Скорость передачи энергии от молекулы к нити с рождением плазмона моды n и волновым числом k_z определяется золотым правилом Ферми

$$dU = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_D^0 | n_{k_z, n} + 1 | (-\mathbf{P}_D \cdot \mathbf{E}) | n_{k_z, n} | \Psi_D^1 \rangle \right|^2 \delta(E_D^1 - E_D^0 - \hbar\omega_n(k)), \quad (14)$$

где \mathbf{P}_D - оператор дипольного момента молекулы донора энергии, \mathbf{E} - напряженность поля поверхностных плазмонов, $\Psi_D^{0(1)}$ и $E_D^{0(1)}$ - волновая функция и энергия основного (возбужденного) состояния молекулы, $|n_{k_z, n}\rangle$ и $|n_{k_z, n} + 1\rangle$ - волновые функции состояний с n и $n + 1$ плазмонами с проекцией волнового вектора k_z .

Чтобы определить полную скорость переноса энергии необходимо выражение (14) просуммировать по конечным состояниям и усреднить по начальным состояниям системы. Конечные состояния характеризуются квантовыми числами n и k_z для поверхностного плазмона и энергиями колебательных состояний основного термина молекулы донора. Усреднение по начальным состояниям необходимо проводить с функцией $g(E_D^1)$ распределения населенностей колебательных состояний возбужденного электронного термина донора. Таким образом, выражение для скорости переноса принимает вид

$$U = \frac{2\pi}{\hbar} \int \sum_{k_z, n} \left| \langle \varphi_D^0 | n_{k_z, n} + 1 | (-\mathbf{P}_D \cdot \mathbf{E}) | n_{k_z, n} | \varphi_D^1 \rangle \right|^2 \delta(E_D^1 - E_D^0 - \hbar\omega_n(k)) \times \quad (15)$$

$$\times S^2(E_D^1, E_D^0) dE_D^0 g(E_D^1) dE_D^1,$$

где $S(E_D^1, E_D^0)$ - интеграл перекрытия колебательных волновых функций молекулы, $\varphi_D^{0(1)}$ - электронная волновая функция основного (возбужденного) состояния молекулы.

Проведя интегрирование в (15), получим

$$U = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{k_z, n} \left| \langle \varphi_D^0 | n_{k_z, n} + 1 | (-\mathbf{P}_D \cdot \mathbf{E}) | n_{k_z, n} | \varphi_D^1 \rangle \right|^2 G_D(\omega_n(k)), \quad (16)$$

где $G_D(\omega) = \hbar \int S^2(E_D^1, E_D^1 - \hbar\omega) g(E_D^1) dE_D^1$ - функция распределения по частотам переходов молекуле люминофора.

Вычислив напряженность поля, как градиент потенциала (13), для матричного элемента, входящего в (16), получим следующее выражение

$$\langle \varphi_D^0 | n_{k_z, n} + 1 | (-\mathbf{P}_D \cdot \mathbf{E}) | n_{k_z, n} | \varphi_D^1 \rangle = -\frac{|P_D|_{01}}{2\omega_{pl}} \frac{\sqrt{2\hbar\omega_n^3(k)I_n(kR)} k e^{-i(k_z z + n\alpha)}}{\sqrt{LRK_n^2(kR)(I_{n+1}(kR) + I_{n-1}(kR))}} \times$$

$$\times [(K_{n+1}(kr_D) + K_{n-1}(kr_D)) \sin \theta_D \cos \alpha_D + i(K_{n+1}(kr_D) - K_{n-1}(kr_D)) \sin \theta_D \sin \alpha_D +$$

$$+ 2i \operatorname{sgn}(k_z) K_n(kr_D) \cos \theta_D],$$

где $|P_D|_{01} = \langle \varphi_D^0 | P_D | \varphi_D^1 \rangle$ - матричный элемент дипольного момента перехода в молекуле, r_D - расстояние от молекулы до оси цилиндра, θ_D - угол между дипольным моментом \mathbf{P}_D и осью цилиндра z , α_D - угол между проекцией \mathbf{P}_D на плоскость перпендикулярную z и осью r , проходящей через молекулу, как показано на рисунке 2.

Заменяя суммирование по k_z в (16)

интегрированием $\sum_{k_z} \rightarrow L/(2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} dk_z$ и

усредняя по всем ориентациям дипольного момента \mathbf{P}_D , окончательно для скорости передачи энергии с молекулы люминофора на проводящую нить получим

$$U = \frac{2|P_D|_{01}^2}{3\hbar R\omega_{pl}^2} \int_0^{\infty} \left\{ \frac{\omega_0^3(k)I_0(kR)G_D(\omega_0(k))}{K_0^2(kR)I_1(kR)} [K_1^2(kr_D) + K_0^2(kr_D)] + \right.$$

$$+ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\omega_n^3(k)I_n(kR)G_D(\omega_n(k))}{K_n^2(kR)(I_{n+1}(kR) + I_{n-1}(kR))} [(K_{n+1}(kr_D) + K_{n-1}(kr_D))^2 +$$

$$\left. + (K_{n+1}(kr_D) - K_{n-1}(kr_D))^2 + 4K_n^2(kr_D)] \right\} k dk \quad (17)$$

На рисунке 3 представлены результаты расчетов скорости переноса энергии по формуле (17) с различным количеством членов в сумме. Функция распределения по частотам переходов молекуле люминофора $G_D(\omega)$ выбиралась лоренцевой с параметрами $\omega_D = 5 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ и $\gamma_D = 0.5 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, отвечающими за положение максимума и полуширину линии. Величины,

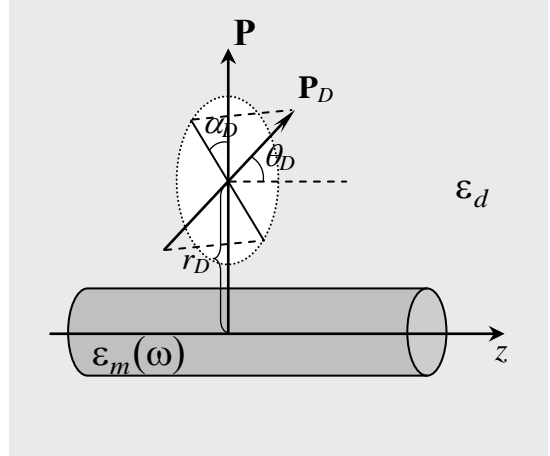


Рис. 2. Геометрия задачи

характеризующие металл и окружающую среду, принимались равными $\epsilon_{\infty}^{(1)} = 9.8$, $\hbar\omega_{pl} = 9.1$ эВ, $\epsilon_d = 1.5$. Из рисунка видно, что увеличение числа членов в сумме формулы (17) приводит к заметному возрастанию скорости переноса вплоть до $n = 10$, дальнейшее увеличение числа слагаемых в сумме несущественно влияет на результат. Зависимость скорости переноса энергии от радиуса цилиндра изображена на рисунке 4. Снижение скорости с ростом радиуса объясняется падением напряженности поля плазмонов с уменьшением кривизны поверхности.

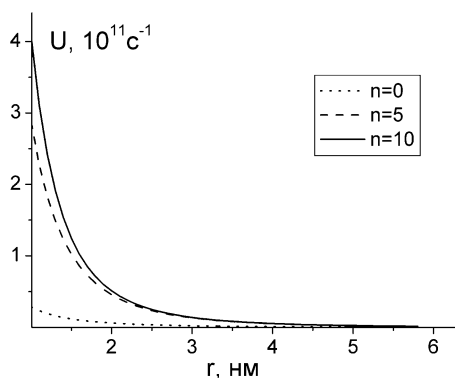


Рис. 3. Зависимость скорости переноса энергии от расстояния между молекулой и поверхностью цилиндра. Радиус цилиндра $R = 5$ нм

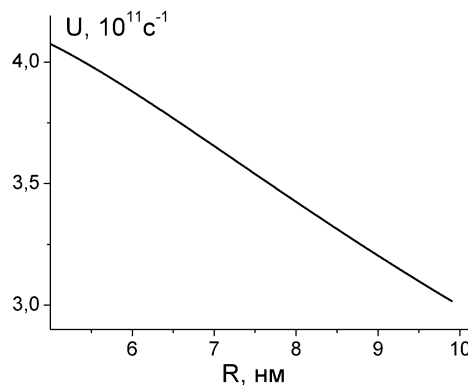


Рис. 4. Зависимость скорости переноса энергии от радиуса цилиндра при постоянном расстоянии между молекулой и поверхностью цилиндра $r = 1$ нм

Таким образом, проведенные расчеты показывают, что при близком (несколько нанометров) расположении молекулы люминофора от поверхности металлической нанопроволоки скорость передачи энергии электронного возбуждения от молекулы к проволоке составляет около 10^{11} с⁻¹. Это соответствует времени жизни возбужденного состояния люминофора 0.01 нс, что примерно на два порядка меньше времени жизни изолированной молекулы.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки России (Госзадание Министерства, проект № 1.3.11).

Список источников литературы

1. **Achermann, M.** *Exciton-Plasmon Interactions in Metall-Semiconductor Nanostructures* / M. Achermann // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2010. - V.1. - P. 2837-2843.
2. **Kucherenko, M.G.** *Possibilities of Improving the Characteristics of the Scanning Near-Field Optical Microscope due to the Plasmon-Resonance Increase of the*

- Nonradiative Energy Transfer Rate / M.G. Kucherenko, D.A.Kislov, T.M.Chmereva // Nanotechnologies in Russia. – 2012. - V. 7. - Nos. 3–4. - P. 196–204.*
3. **Lakowich, J.R.** *Radiative decay engineering 3. Surface Plasmon-coupled directional emission / J.R. Lakowich // Analytical Biochemistry. – 2004. - V. 324. - P. 153-169.*
4. **Gryczynski, I.** *Surface-Plasmon-Coupled Emission of Quantum Dots / I. Gryczynski, J. Malicka, W Jiang, H. Fischer, W. C. W. Chan, Z. Gryczynski, W. Grudzinski, and J. R. Lakowicz // J.Phys.Chem. B. - 2005. -V. 109. - P. 1088-1093.*
5. **Akimov, A. V.** *Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots / A. V. Akimov, A. Mukherjee, C. L. Yu, D. E. Chang, A. S. Zibrov, P. R. Hemmer, H. Park, M. D. Lukin // Nature Letters. - 2007. -V. 450. - P. 402-406.*
6. **Fedutik, Y.** *Exciton-Plasmon-Photon Conversion in Plasmonic Nanostructures / Y. Fedutik, V.V. Temnov, O. Schops, and U. Woggon // Phys. Rev. Lett. – 2007. - V. 99. - P. 136802.*
7. **Sugakov, V. I.** *Localized exciton states with giant oscillator strength in quantum well in vicinity of metallic nanoparticle / V. I. Sugakov and G. V. Vertsimakha // Phys. Rev. B. – 2010. –V. 81. - P. 235308.*
8. **Климов, В.В.** *Наноплазмоника : монография / В.В. Климов. -М.: Физматлит, - 2009. - 480 с. – ISBN 978-5-9221-1030-3*
9. **Chmereva, T.M.** *Influence of Conducting Nanocylinder on Resonance Energy Transfer in Donor–Acceptor Pair of Molecules / Chmereva T.M., Kucherenko M.G. // Optics and Spectroscopy. – 2011. - V. 110. - No. 5. - P. 767–774.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕМАТИЧЕСКОГО КОЭФФИЦИЕНТА ВЯЗКОСТИ ВОДЫ ПРИ НАЛИЧИИ ПРИМЕСЕЙ

Якупов Г. С.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

В данной работе ставилась задача провести серию экспериментов по измерению кинематической вязкости воды, с целью:

1) обнаружение влияния на кинематическую вязкость воды растворенных в ней солей с различной концентрацией в малых дозах (до 0,5%);

2) установление корреляции электропроводности воды при концентрациях растворенных солей (1, 3, 10%) со значениями кинематической вязкости;

3) изменение относительной кинематической вязкости воды от процентного содержания примесей (от 1 до 10%).

Принадлежности: пипетка, секундомер, исследуемая жидкость, соединительный шланг, груша, вискозиметр, йодированная соль NaCl.

Теория метода измерения. Для определения коэффициента вязкости жидкости используется закон Пуазейля для ламинарного течения по капиллярам

$$q = \frac{\pi r^4}{8l\eta} \Delta p, \quad (1)$$

где l – длина капилляра,

r – его радиус,

Δp – разность давлений на концах капилляра,

q – объем жидкости, потекшей через капилляр в единицу времени,

η – коэффициент вязкости.

Пользуясь этим выражением можно определить коэффициент вязкости, но удобнее пользоваться выражением для определения относительного коэффициента вязкости (отношение вязкости исследуемой жидкости к значению вязкости дистиллированной воды). Обозначим t_0 время истечения дистиллированной воды по капилляру вискозиметра, тогда объем жидкости Q равен:

$$Q = q_0 t_0 = \frac{\pi r^4 \Delta p_0 t_0}{8l\eta_0}. \quad (2)$$

Обозначим t_1 время истечения воды с растворенным в ней NaCl. Тогда объем жидкости Q равен

$$Q = q_1 t_1 = \frac{\pi r^4 \Delta p_1 t_1}{8l\eta_1}. \quad (3)$$

Разделив второе уравнение на первое, получим

$$1 = \frac{\Delta p_1 t_1 \eta_0}{\Delta p_0 t_0 \eta_1} \quad (4)$$

Откуда находим

$$\eta_1 = \eta_0 \frac{t_1 \Delta p_1}{t_0 \Delta p_0} \quad (5)$$

Так как жидкость вытекает из капилляра под действием силы тяжести, то можно считать

$$\frac{\Delta p_1}{\Delta p_0} = \frac{d_1}{d_0}, \quad (6)$$

где $\frac{d_1}{d_0}$ - отношение плотностей жидкостей. Но кинематическая вязкость определяется соотношением

$$\frac{\eta}{d} = \nu \quad (7)$$

Тогда выражение

$$\nu_1 = \nu_0 \frac{t_x}{t_0} \quad (8)$$

Преобразуем полученное выражение к виду

$$\frac{\nu_x}{\nu_0} = \frac{t_x}{t_0} \quad (9)$$

Вычтем из левой и правой части 1, получим выражение

$$\frac{\nu_x}{\nu_0} - 1 = \frac{t_x}{t_0} - 1 \quad (10)$$

Из последнего выражения составим процентное отношение кинематической вязкости исследуемой жидкости

$$\frac{\nu_x - \nu_0}{\nu_0} \cdot 100\% = \frac{t_x - t_0}{t_0} \cdot 100\% \quad (11)$$

По полученной формуле построим график зависимости отличия ν_x от ν_0 в процентах при изменении концентрации исследуемой воды от 1 г до 5 г.

Экспериментальное подтверждение выбранного метода при исследовании кинематической вязкости дистиллированной воды по сравнению с образцами воды при наличии в них различных примесей (кальций, магний, натрий, калий, сульфаты и другие).

Таблица 1. Влияние на кинематическую вязкость воды ($\text{мм}^2/\text{с}$) растворенных в ней солей с различной концентрацией в малых дозах (до 0,5%) при температуре 25°C.

Вода (образцы)	\bar{t} , с	Δt , с	ε , %	ν	$\Delta \nu$	Результат измерения
Дистиллированная вода	10,980	0,104	0,95	1,158	0,010	(1,158±0,010)
Артезианская вода (п. Ростоши 1)	11,170	0,108	0,97	1,178	0,011	(1,178±0,011)
Природная питьевая столовая вода «Vodel» (негазированная)	11,270	0,120	1,06	1,187	0,013	(1,187±0,013)
Вода «Уральский сталевар» (искусственно минерализованная)	11,350	0,109	0,96	1,195	0,011	(1,195±0,011)
«Живая вода» (ООО «Национальная водная компания» состав 2)	10,95	0,106	0,97	1,155	0,011	(1,155±0,011)

Выводы по результатам исследования:

- предложенный метод определения изменения относительной кинематической вязкости различных образцов воды при наличии минеральных солей по отношению к кинематической вязкости дистиллированной воды позволяет установить наличие примесей от 0,5 г до 1 г в выбранных образцах воды;
- образцы воды «Vodel» и «Уральский сталевар», содержащие от 1 до 2 г минеральных примесей дают отличие показаний кинематической вязкости от кинематической вязкости дистиллированной воды и «Живой воды», которая прошла очистку от примесей;
- дальнейшие исследования будут проводиться с образцами дистиллированной воды при растворении в них поваренной соли 1, 2, 3, 4, 5 г в пределах до 10% примесей в дистиллированной воде.

Цель исследования:

1) обнаружение влияния примесей на кинематическую вязкость с последующим построением градировочного графика, по которому в случае линейной зависимости, можно определять отклонение процентного содержания примесей в сторону увеличения или уменьшения по отношению к дистиллированной воде, в соответствии с формулой (11);

2) Сопоставление результатов кинематической вязкости с электропроводностью различных образцов воды с концентрацией соли 1, 3, 10%.

Недостатками традиционных методов измерения вязкости жидкости по скорости истечения жидкости через капилляр являются:

- 1) измерение объема вытекшей воды с помощью мензурки, точность которой определяется ценой деления, что менее точно по сравнению с измерением времени секундомером (0,1 или 0,01 с);
- 2) в предлагаемой в данной работе формулы не присутствует плотность исследуемой жидкости для определения которой требуется также мензурка и весы, тогда как плотность измеряется более точно ареометром и если необходимо, определить вязкость жидкости, то нужно взять произведение кинематической вязкости на плотность жидкости;
- 3) предлагаемый метод измерения относительной кинематической вязкости подходит не только для воды, но и для измерения вязкости любых жидкостей (например, водные растворы спирта, бензина, керосина, молока и др.).

Таблица 2. Влияние на кинематическую вязкость воды ($\text{мм}^2/\text{с}$) растворенных в ней солей с различной концентрацией в малых дозах (до 0,5%) при температуре 20°C.

Вода (образцы)	\bar{t} , с	Δt , с	ε , %	ν	$\Delta \nu$	Результат измерения
Дистиллированная вода	11,41	0,10	0,91	1,20	0,01	(1,20±0,01)
Артезианская (с. Пономаревка)	11,82	0,13	1,10	1,24	0,01	(1,24±0,01)
Артезианская (пос. Кушкуль)	11,69	0,11	0,92	1,23	0,01	(1,23±0,01)
«Святая вода» (2010, Никольский собор)	11,79	0,12	1,05	1,24	0,01	(1,24±0,01)
«Святая вода» (2013, Никольский собор)	12,15	0,12	0,97	1,28	0,01	(1,28±0,01)

Выводы:

- вязкость дистиллированной воды в таблице 2 при температуре 20°C отличается от вязкости дистиллированной воды в таблице 1 при температуре 25°C не более чем на 3-4 %;
- вязкость артезианской воды в таблице 1 отличается от вязкости артезианской воды в таблице 2 на 5-6 % из-за разности температур, при которых проводились измерения;
- проведенные измерения показывают, что вязкость дистиллированной воды, приведенной в таблицах 1 и 2 меньше вязкости различных образцов воды с примесями;

- изменение кинематической вязкости воды с температурой приводит к тому, что любые измерения с образцами вод должны начинаться с измерения вязкости дистиллированной воды при данных условиях (температура, давление, влажность) на момент измерения;
- при измерении кинематической вязкости воды при наличии примесей NaCl от 1 г до 10 г необходимо проводить все измерения при одних и тех же условиях в один и тот же день без длительных промежутков между измерениями в течение которых могут поменяться условия окружающей среды.

Список литературы

1. Иверонова, В.И. Физический практикум: учебник. М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1962. – 956 с.