

Секция 11

«ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ И ФИЗИКО- ТЕХНИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ»

СОДЕРЖАНИЕ

ТУШЕНИЕ ФЛЮОРЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ КЛАСТЕРАМИ ЭНДОМЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВ Алиджанов Э.К., канд. физ.-мат. наук, доцент, Лантух Ю.Д., канд. физ.-мат. наук, доцент, Летута С.Н., д-р физ.-мат. наук, профессор, Никиян А.Н., канд. физ.-мат. наук, доцент, Пашкевич С.Н., канд. физ.-мат. наук, доцент, Раздобреев Д.А., канд. хим. наук.....	2456
КОМПЕТЕНТНОСТНЫЙ ПОДХОД К ПРОЦЕССУ ОБУЧЕНИЯ ФИЗИКЕ В УНИВЕРСИТЕТСКОМ ОБРАЗОВАНИИ Белокопытова О.Г., канд. пед. наук, Цветкова Е.В.	2465
СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ БИОЛОГИЧЕСКОЙ СОВМЕСТИМОСТИ МЕДИЦИНСКИХ ИМПЛАНТАТОВ Каныгина О.Н., д-р физ.-мат. наук, профессор, Стрекаловская А.Д., канд. биол. наук, доцент, Бакаев А.А., Хайбулин Н.Р.	2470
МОЩНЫЕ ОПТОПАРЫ НА БАЗЕ ЛАМП Кири́н И.Г., д-р техн. наук, профессор.....	2475
УСТРОЙСТВО ВВОДА ИЗЛУЧЕНИЯ ОТ НЕКОГЕНТНОГО ИСТОЧНИКА СВЕТА В СВЕТОД ОСВЕТИТЕЛЬНОГО КАНАЛА МЕДИЦИНСКОГО ЭНДОСКОПА Кири́н И.Г., д-р техн. наук, профессор	2480
ЧЕТЫРЕХФОТОННЫЙ ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ ГЕНЕРАТОР НА АТОМАРНЫХ ПАРАХ КАЛИЯ Кири́н И.Г., д-р техн. наук, профессор.....	2484
УВЕЛИЧЕНИЕ ПОГЛОЩАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЯ В СОЛНЕЧНЫХ ЯЧЕЙКАХ ГРЕТЦЕЛЯ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ Кислов Д.А., к.ф.-м.н.	2490
РАСЧЕТ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ, АТОМАРНЫХ КЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА И МОЛЕКУЛЫ АНТОЦИАНИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕСТАЦИОНАРНОЙ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ Кручинин Н. Ю., канд. физ.-мат. наук	2498
КОНФОРМАЦИОННАЯ СТРУКТУРА ПОЛИФЕНИЛЕНВИНИЛЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ Кручинин Н. Ю., канд. физ.-мат. наук, Кучеренко М. Г., д-р физ.-мат. наук, профессор	2503
АНАЛИЗ УСВОЕНИЯ КЛЮЧЕВЫХ ПОНЯТИЙ КУРСА ФИЗИКИ В САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЕ СТУДЕНТА-БУДУЩЕГО ИНЖЕНЕРА Кучеренко М.А., к.п.н.....	2508
ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРОВОДЯЩЕГО ЗАМАГНИЧЕННОГО НАНОЦИЛИНДРА С ЭКСИТОНОГЕННОЙ ОБОЛОЧКОЙ Кучеренко М.Г., д-р. физ.-мат. наук, профессор, Воронцов А.А.....	2514

РАСЧЕТ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛЯ В РЕГУЛЯРНЫХ РЕШЕТКАХ ИЗ КОМПОЗИТНЫХ НАНОЭЛЕМЕНТОВ С АКТИВИРОВАННЫМИ ПЛАЗМОННЫМИ МОДАМИ Кучеренко М.Г., д-р физ.-мат. наук, профессор, Русинов А.П., канд. физ.-мат. наук, доцент, Кислов Д.А., канд. физ.-мат. наук	2523
ПОГЛОЩЕНИЕ ЭНЕРГИИ ЭКСИТОНОГЕННЫМ СЛОЕМ ШАРОВОГО НАНОКОМПОЗИТА И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-КОМПОЗИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Кучеренко М.Г., д.ф.-м.н., профессор, Теренина Л.В.....	2532
СПЕКТРЫ МАГНИТНОГО КРУГОВОГО ДИХРОИЗМА СЛОИСТЫХ НАНОЧАСТИЦ С ФЕРРО- И ДИАМАГНИТНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ Кучеренко М.Г., д-р физ.-мат. наук, профессор, Чмерева Т.М., д-р. ф.-м.н., доцент, Воронцов А.А.....	2542
СПЕКАНИЕ КЕРАМИКИ ИЗ ПРИРОДНЫХ ГЛИН ОРЕНБУРЖЬЯ Кушнарева О.П., Анисина И.Н., канд. техн. наук, Каныгина О.Н., д-р физ.-мат. наук	2551
ТУШЕНИЕ ЗАМЕДЛЕННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ В ТКАНЯХ ПРИ ФОТОДИНАМИЧЕСКОМ ЭФФЕКТЕ Летута С.Н., д-р физ.-мат. наук, профессор, Пашкевич С.Н., канд. физ.-мат. наук, доцент, Ишемгулов А.Т., Алиджанов Э.К., канд. физ.-мат. наук, Лантух Ю.Д., канд. физ.-мат. наук, доцент, Раздобреев Д.А., канд. хим. наук	2557
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМА ОСВЕЩЕНИЯ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ФОТОСИНТЕЗА Манаков Н.А., д-р физ.-мат. наук, профессор, Влацкая Е.Ф.	2566
ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НА МИКРОМАГНЕТИЗМ НАНОЧАСТИЦ Манаков Н.А. - д.ф.-м.н. профессор, Чакак А.А. - доцент.....	2571
БИБЛИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В ОБЛАСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОПОГРАФИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОВЕРХНОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АНОДНЫХ ПЛЁНОК МЕТОДОМ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЙ ГРАДАЦИИ Найда В. В.	2577
БИБЛИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАБОТ ПО ТЕМЕ «ПОЛУЧЕНИЕ АНОДНОГО ОКСИДА В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ (NAOH) И СВОЙСТВА АНОДНЫХ ПЛЕНОК» Найда В. В.	2581
СИНТЕЗ И СТАБИЛИЗАЦИЯ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА ДЛЯ НАНОРЕАКТОРОВ НА ОСНОВЕ Al_2O_3 И СИЛОХРОМА С-80 Неясов П.П., Алимбеков И.Р.	2585
ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ОРГАНИЧЕСКОГО ПОЛУПРОВОДНИКА MEN-PPV ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ И В УСЛОВИЯХ НИЗКОГО ВАКУУМА Пеньков С.А., Кучеренко М.Г., доктор физ.-мат. наук, профессор	2594

О ДВУХ НЕ ПОДТВЕРДИВШИХСЯ ГИПОТЕЗАХ (МОДЕЛЬ АТОМА ТОМСОНА; КЛАССИЧЕСКИЙ РАДИУС ЭЛЕКТРОНА)	
Расовский М.Р., к.ф.-м.н, доцент, Климова Т.В., к.п.н.,.....	2599
ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ЖИЗНИ СТУДЕНТОВ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНИЧЕСКИХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ Рачинских А.В., Стрекаловская А.Д., канд. биол. наук, доцент	2603
РАЗРАБОТКА УНИВЕРСАЛЬНОЙ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ УСТАНОВКИ ИЗМЕРЕНИЯ УГЛОВЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ Русинов А.П., канд. физ.-мат. наук, доцент, Кислов Д.А., канд. физ.-мат. наук, Налбандян В.М.	2606
ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ЭВОЛЮЦИЮ ЦВЕТОВЫХ ПАРАМЕТРОВ АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКИ Савинкова Е.С., Макаров В.Н.	2613
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ БИНАРНОЙ СМЕСИ КСАНТЕНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В БИОПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ Тихонов Г.А., Лантух Ю.Д., к. ф.-м. н, доцент, Чайченко К.В.....	2620
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ВЯЗКОСТЬ ВОДНО- ГЛИНИСТЫХ СУСПЕНЗИЙ Цветкова Е.В.	2626
БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ КВАНТОВОЙ ТОЧКИ К ПЛОСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПРОВОДНИКА Чмерева Т.М., д-р физ.-мат. наук, доцент, Кучеренко М.Г., д-р физ.-мат. наук, профессор, Зарипова О.Ф.	2631
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОНЯТИЯ СИММЕТРИИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ФИЗИКИ В СРЕДНЕЙ ШКОЛЕ Якупов Г. С.	2640

ТУШЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ КЛАСТЕРАМИ ЭНДОМЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВ

Алиджанов Э.К., канд. физ-мат. наук, доцент,
Лантух Ю.Д., канд. физ-мат. наук, доцент,
Летута С.Н., д-р физ-мат. наук, профессор,
Никиян А.Н., канд. физ-мат. наук, доцент,
Пашкевич С.Н., канд. физ-мат. наук, доцент,
Раздобреев Д.А., канд. хим. наук
Оренбургский государственный университет

Введение

Актуальность изучения релаксации фотовозбуждений в органических донорно-акцепторных (ДА) системах связана с поиском путей повышения эффективности органических солнечных элементов. В качестве акцепторной компоненты органического объемного гетероперехода солнечного элемента обычно используют фуллерены и их производные [1]. В последние годы интерес проявляется к эндоэдральным металлофуллеренам как эффективным компонентам ДА систем. Проводятся многочисленные спектральные и кинетические исследования окислительно-восстановительных реакций с переносом заряда при фотовозбуждении таких ДА-систем [2]. Представляется важным исследовать фотофизические характеристики модельной донорно-акцепторной системы, состоящей из нанокластеров эндометаллофуллеренов лантаноидов (ЭМФ) и молекул органических люминофоров. Ожидается, что высокая динамическая поляризуемость кластеров ЭМФ окажет существенное влияние на фотоиндуцированные процессы переноса энергии (заряда) между донорной и акцепторной компонентами системы органический люминофор - $M@C_{82}$. Эффективность протекания таких фотоиндуцированных процессов можно оценивать по эффективности тушения фотолюминесценции молекул акцептора в присутствии тушителя [3,4]. Молекулы ЭМФ, в отличие от простых фуллеренов, обладают значительными собственными дипольными моментами (3-4 D). ЭМФ хорошо растворяются в полярных растворителях, таких как диметилсульфоксид (ДМСО) и диметилформамид (ДМФА). В растворителе молекулы ЭМФ формируют устойчивую систему кластеров при незначительных концентрациях (10^{-7} – 10^{-6} M), вероятно, за счет вандерваальсовых взаимодействий. Процесс формирования кластеров ЭМФ достаточно подробно исследовался в водных растворах $Gd@C_{60}[C(COOH)_2]_{10}$ и $Gd@C_{60}(OH)_x$ [5]. В работе [6] показано, что распределение кластеров ЭМФ в ДМФА по размерам имеет монодисперсный характер и характеризуется средними значениями гидродинамического радиуса $R \approx 100$ нм с фрактальной размерностью $D = 1.95$.

С целью выявления возможной спектральной селективности процесса тушения в качестве донорной компоненты были выбраны соединения, люминесцирующие в различных спектральных диапазонах. Процесс формирования

кластеров ЭМФ в исследуемом растворе контролировался с помощью динамической корреляционной спектроскопии.

Материалы и методы

Исследуемое соединение $Gd@C_{82}$ было синтезировано методом электродугового испарения композитных графитовых стержней в атмосфере гелия с последующей двухстадийной экстракцией растворителями различной химической природы. При этом содержание ЭМФ в ДМФА-экстракте, по данным масс-спектрометрии, составляло 99%, а пустые фуллерены практически не регистрировались [7].

В качестве донорной компоненты использовали красители эозинY (ЭО), акридиновый оранжевый (АО) и полиароматическое соединение – перилен (ПЕ), спектральный диапазон люминесценции которых приходится на область от 400 до 600 нм. Структурные формулы исследуемых компонент ДА системы представлены на рисунке 1.

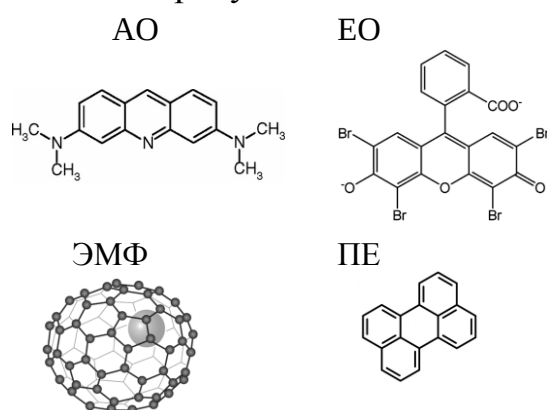


Рис 1 Структурные формулы исследуемых систем.

В таблице 1 приведены значения энергии локализации НОМО – ЛОМО молекулярных орбиталей ДА-компонент относительно уровня вакуума.

Таблица 1

	IP (eV) (НОМО)	EA (eV) (ЛОМО)	Источник
ПЕ	-6.9	-4.1	[8]
АО	-5.6	-3.1	[9]
ЕО	-5.73	-3.4	[10]
$Gd@C_{82}$	-6.19	-3.2	[11]

IP- энергия ионизации, EA – сродство к электрону.

Из приведенных данных следует, что процесс формирования комплексов с переносом электрона с люминофора на ЭМФ маловероятен.

Растворы $M@C_{82}$ и органических люминофоров в ДМФА готовились с концентрацией $C \approx 10^{-4}$ М. В дальнейшем концентрация этих растворов уменьшалась путем добавления растворителя. Измерения спектров электронного поглощения и люминесценции проводили на спекрофлюориметре CM2300 при спектральной ширине щелей 2 нм. Оптическая плотность растворов в максимуме спектра поглощения люминофора поддерживалась на уровне 0.5-0.7 при

толщине кюветы 10 мм. Люминесценция возбуждалась светом длиной волны $\lambda_{Ex} = 350$ нм для ПЕ, $\lambda_{Ex} = 400$ нм для АО и $\lambda_{Ex} = 500$ нм для ЭО. Для исследования тушения флуоресценции люминофоров кластерами ЭМФ готовили смеси растворов ЭМФ и люминофоров в ДМФА. Концентрация люминофоров в смеси поддерживалась постоянной $C_D \approx 10^{-5}$ М, а концентрация ЭМФ варьировалась в пределах $C_A = 0 \div 10^{-5}$ М.

Результаты и их обсуждение

Эффективность фотоиндуцированного переноса энергии (заряда) в донорно-акцепторных системах изучалась по тушению люминесценции молекул органических люминофоров эндометаллофуллеренами.

На рисунке 2 представлена эволюция спектров оптической плотности растворов исследуемых органических люминофоров в процессе их допирования ЭМФ.

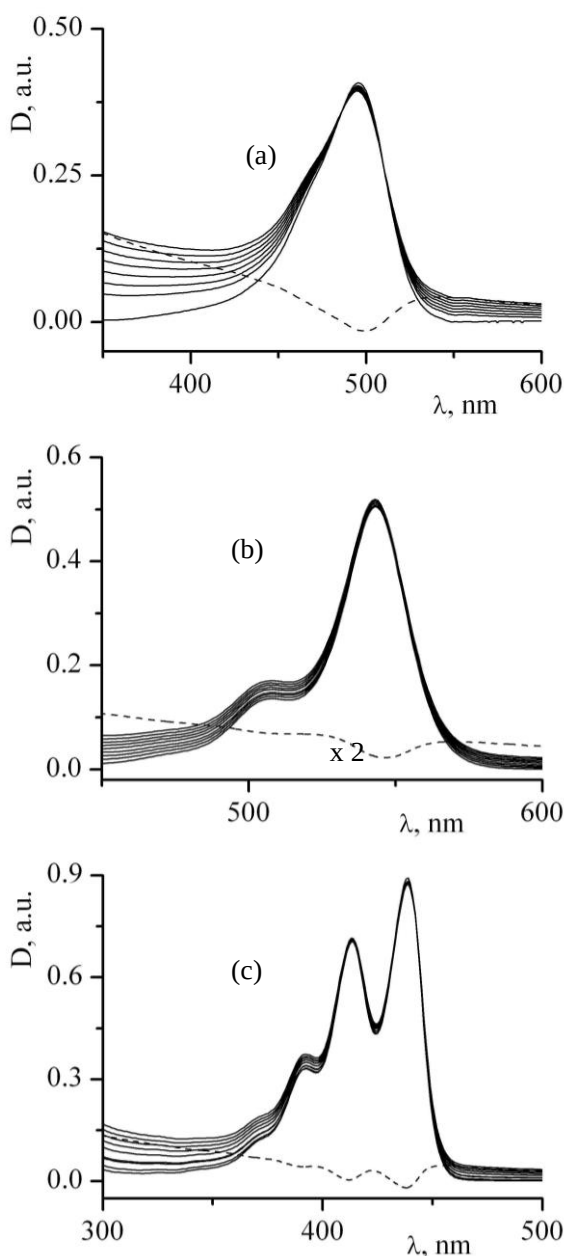


Рис. 2 Эволюция спектров оптической плотности растворов (а) - АО, (б) – ЕО, (с) - РЕ, в процессе их допирования эндометаллофуллереном до концентрации $C \approx 10^{-5}$ М. Пунктирной линией показана разность между первой и последней кривой в каждой серии.

Отсутствие смещения максимумов по длинам волн в представленной серии спектров свидетельствует об отсутствии химического связывания органических люминофоров с ЭМФ [12]. В области максимумов поглощения люминофоров при добавлении ЭМФ наблюдается эффект «просветления» смесей. Это отчетливо видно на разностных кривых (рисунок 2, пунктирные кривые), которые получаются путем вычитания из спектров смесей с максимальной концентрацией ЭМФ спектров чистых растворов люминофоров.

Одновременно измерялись спектры люминесценции ЭО, АО, ПЕ в ДМФА в процессе их допирования ЭМФ. Допирование растворов люминофоров эндометаллофуллеренами $Gd@C_{82}$ сопровождалось эффективным тушением их

люминесценции. При нагреве исследуемых смесей интенсивность тушения люминесценции возрастала, что подтверждало преимущественно динамический характер процесса тушения.

На рисунке 3 представлены Штерн-Фольмеровские зависимости тушения люминесценции растворов (1)-ЭО, (2)-АО, (3)-ПЕ от уровня допирования ЭМФ.

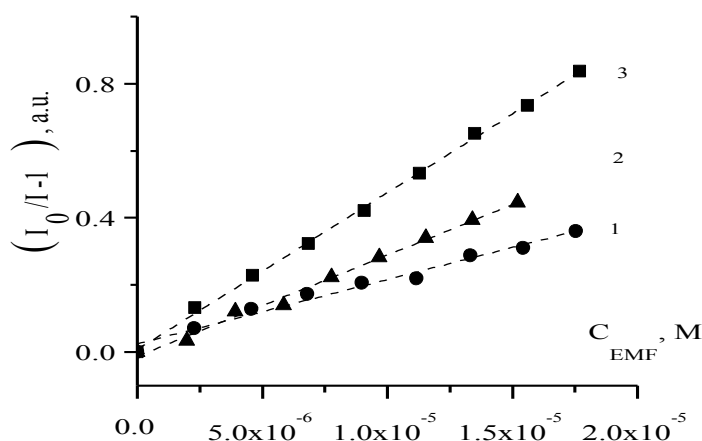


Рис.3. Штерн – Фольмеровские зависимости тушения люминесценции (1) эозина, (2) перилена, (3) акридинового оранжевого кластерами ЭМФ.

Экспериментальные зависимости удовлетворительно аппроксимируются линейными функциями с угловыми коэффициентами, значения которых сведены в таблицу 2. Используя литературные данные о времени жизни синглетного возбужденного состояния люминофоров, были рассчитаны константы скорости тушения для соответствующих ДА смесей. Результаты численных оценок также сведены в таблицу 2. Обращает на себя внимание необычно высокие значения полученных констант скорости тушения люминесценции.

Предельно допустимые значения константы скорости диффузионно-контролируемого процесса тушения можно оценить, используя уравнение Смолуховского:

$$k_d = 4\pi D_i R_i, \quad (1)$$

где D_i и R_i - эффективные значения коэффициента диффузии и молекулярного радиуса реагентов соответственно.

Вязкость диметилформамида почти совпадает с вязкостью воды. Коэффициент диффузии большинства органических красителей в водных растворах имеет порядок $D \approx 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$. Эффективный молекулярный радиус реагентов можно принять равным $R \approx 1 \text{ нм}$. Тогда получим $k_d \approx 7.5 \cdot 10^9 \text{ М}^{-1}\text{сек}^{-1}$, что на три порядка меньше полученных экспериментально значений k_b .

В растворах с высокой вязкостью значительный вклад в процесс тушения люминесценции ДА систем может давать дистанционный резонансный перенос энергии возбуждения. Проведем оценку эффективности резонансного переноса энергии в исследуемых ДА системах согласно теории Ферстера. Скорость резонансного переноса энергии с донора (органический люминофор) на акцептор (эндометаллофуллерен) непосредственно зависит от величины интеграла пере-

крытия нормированного спектра люминесценции люминофора и спектра десятичной молярной экстинкции тушителя [13]:

$$J = \int_0^{\infty} F_D(\nu) \varepsilon_A(\nu) \nu^{-4} d\nu \quad (2),$$

Экспериментальные спектры молярной экстинкции ДМФА раствора (1)-ЭМФ и нормированные спектры люминесценции ДМФА растворов (2)- ПЕ, (3)-АО и (4)-ЭО приведены на рисунке 4. Соответствующие интегралы перекрытия полученных спектров, рассчитывались путем численного интегрирования экспериментальных кривых и сведены в таблицу 2.

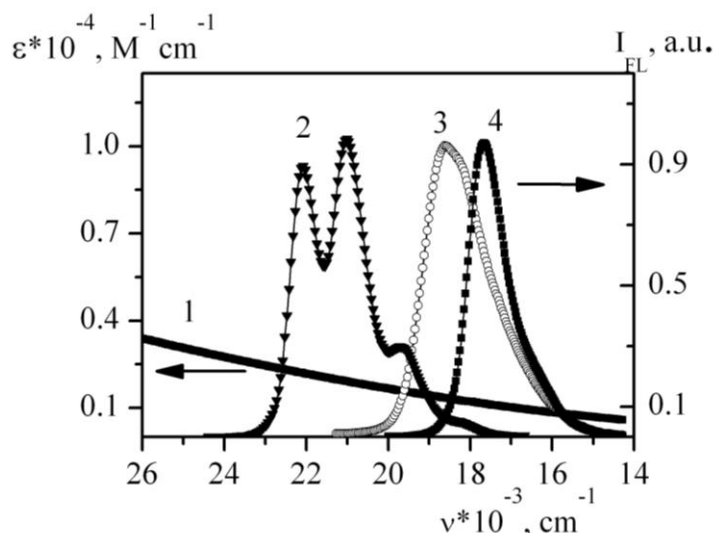


Рис.4. Спектр десятичной молярной экстинкции раствора (1)-Gd@C₈₂ и спектры ФЛ растворов (2) перилена, (3) акридинового оранжевого, (4) эозина в ДМФА.

Исходя из полученных значений интегралов перекрытия, были рассчитаны значения Ферстеровских радиусов резонансного переноса энергии для трех типов ДА смесей,

$$R_F^6 = 5,86 \cdot 10^{-25} \frac{q_0}{n^4} J \quad (3).$$

При расчетах использовались литературные данные по значению коэффициента преломления ДМФА $n_d = 1.4305$, а также по квантовому выходу (q_0) и времени затухания люминесценции молекул донора (τ_0) в отсутствии тушителя (таблица 2).

Таблица 2

Люми- нофор	$J \cdot 10^{14},$ $M^{-1}cm^6$	$\tau_{0,9}$ $10^{-9} s$	q_0	$R_F,$ $\text{\AA}$	$K_{SF} \cdot 10^{-4}$ M^{-1}	$k_b \cdot 10^{-12}$ $M^{-1} \cdot s^{-1}$	$k_F \cdot 10^{-10}$ $M^{-1} \cdot s^{-1}$	k_b/k_F $\cdot 10^2$
ЭО	1.19	2.7 ^[14]	0.67 ^[18]	32.2	1.9	7.0	2.37	2.95
АО	1.15	3.2 ^[15]	0.2 ^[19]	26.2	4.6	14	1.67	8.38
ПЕ	0.97	6.3 ^[16]	0.94 ^[20]	32.9	3.0	4.7	1.98	2.37

Согласно теории резонансного переноса энергии для ДА растворов [17], в случае медленной диффузии реагентов

$$\frac{R_F^3}{R_i^2 \sqrt{D\tau_0}} \gg 1,$$

дистанционный перенос энергии в системе превалирует над столкновительным. В этом случае скорость резонансного переноса энергии определяется следующим выражением:

$$k_F \approx 4\pi 0.676 (D\tau_0)^{\frac{3}{4}} R_F^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\tau_0} \quad (4).$$

Используя расчетные значения Ферстеровских радиусов (таблица 2), была проведена оценка константы скорости резонансного переноса энергии k_F для растворов исследуемых люминофоров. Полученные значения k_F также сведены в таблицу 2. Расчетные значения k_F на порядок больше оценки константы скорости диффузионно-контролируемого (столкновительного) тушения k_d , однако, по-прежнему на два порядка меньше экспериментальных значений k_b .

Высокое значение константы скорости переноса энергии можно объяснить в рамках процесса статического тушения. Но в этом случае должно наблюдаться заметное ослабление тушения при нагреве раствора. Возможно, имеет место комбинированный процесс статического и динамического тушения. Однако литературные данные по константам статического тушения в аналогичных ДА системах [18] имеют значения на порядок меньше полученных нами.

По нашему мнению, аномально большую эффективность тушения люминесценции органических молекул можно объяснить чрезвычайно высокой динамической поляризуемостью кластеров ЭМФ, которые выступают в качестве тушителей. Электронная поляризуемость фуллереновых молекул достаточно подробно исследовалась теоретически с применением современных полуэмпирических методов [19]. Показано, что величина поляризуемости линейно растет с увеличением числа атомов углерода для высших фуллеренов. Также была проведена оценка частотной зависимости поляризуемости фуллеренов в области 1064 нм без учета резонансных эффектов. В квазистатическом приближении сферическая проводящая наночастица размером $R \ll \lambda$ характеризуется следующим значением динамической поляризуемости [20]:

$$\alpha_l = R^{2l+1} \frac{\varepsilon_{(\omega)} - \varepsilon_2}{\varepsilon_{(\omega)} + \varepsilon_2 (l+1)/l},$$

где l – порядок мультиполя, $\varepsilon_{1(\omega)}$ и ε_2 диэлектрические проницаемости материала частицы и среды соответственно, R – радиус частицы. Для $l = 1$ имеет место дипольное приближение. При выполнении условия Фрелиха $\text{Re}[\varepsilon_{1(\omega)}] = -\varepsilon_2 [(l+1)/l]$ ее поляризуемость может испытывать гигантское резонансное усиление. В результате величина наведенного дипольного (мультипольного) момента значительно увеличивается, что должно приводить к увели-

чению скорости **Ферстеровского** резонансного переноса энергии. В работах [21, 22] для эндодральной фуллереновой молекулы методами квантовой механики также была показана возможность гигантского локального усиления поля падающей внешней электромагнитной волны за счет динамической поляризации делокализованных электронов фуллереновой оболочки, что подтверждает нашу гипотезу.

Заключение

Показано, что допирование ДМФА растворов органических люминофоров эндометаллофуллеренами лантаноидов сопровождается эффективным тушением их люминесценции с константами скорости тушения, на несколько порядков превосходящих теоретические оценки.

Наблюдаемый эффект высокоэффективного тушения люминесценции молекул органических люминофоров кластерами ЭМФ связывается с их высокой динамической поляризуемостью. Высокая эффективность тушения люминесценции доноров энергии кластерами ЭМФ указывает на перспективы использования таких наноструктур в качестве акцепторной компоненты полимерного объемного гетероперехода.

Список литературы

1. L.J. Koster, V.D. Mihailetschi, P.W. Blom. (2006) *Ultimate efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. Appl. Phys. Lett.*, 88 (9): 093511—3.
- 2 13. Popov Alexey A., Yang Shangfeng, and Dunsch Lothar. (2013) *Endohedral Fullerenes, Chem. Rev.*, 113(8): 5989–6113.
3. Antoniadis H., Hsieh B. R. (1995) *Photoluminescence studies on poly(1,4-phenylene 1'-phenyl vinylene) doped with fluorenylidene malononitrile. Chem. Phys. Lett.*, 238 (4-6): 301-7.
4. Arkhipov V. I., Emelianova E. V., Bassler H. (2004) *Quenching of excitons in doped disordered organic semiconductors. Phys. Rev. B.*, 70 (20): 205205.
5. Sitharaman Balaji, Bolskar Robert D., Rusakova Irene, and Wilson Lon J., (2004) *Gd@C60[C(COOH)2]10 and Gd@C60(OH)x: Nanoscale Aggregation Studies of Two Metallofullerene MRI Contrast Agents in Aqueous Solution. Nano Lett.*, 4(12): 2373-2378.
6. И.Е. Кареев, В.П. Бубнов, Э.К. Алиджанов, С.Н. Пашкевич, Ю.Д. Лантух, С.Н. Летута, Д.А. Раздобреев. (2016) *Кластерообразование эндодральных металлофуллеренов с Y, Gd, Ho в растворе и на поверхности твердого тела. ФТТ*, , 58 (9): 1859-1863
7. Bubnov V.P., Laukhina E.E., Kareev I.E., Koltover V.K., Prokhorova T.G., Yagubskii E.B., Kozmin Y.P. (2002) *Endohedral Metallofullerenes: A Convenient Gram-Scale Preparation. Chem. Mater.*, 14: 1004-1008.
8. Huzak M., Hajgaty B., Deleuze Benchmark M.S. (2012) *Theoretical study of the ionization energies, electron affinities and singlet–triplet energy gaps of azulene, phenanthrene, pyrene, chrysene and perylene. Chemical Physics* 406: 55–64.

9. Zhengyi Sun, Yiqiang Zhan, Shengwei Shi and Mats Fahlman. (2014) Energy level alignment and interactive spin polarization at organic/ferromagnetic metal interfaces for organic spintronics. *Organic electronics*, 9 (15): 1951-1957.
10. Sandrine Hazebroucq, Fre'de'ric Labat, Daniel Lincot, and Carlo Adamo (2008) Theoretical Insights on the Electronic Properties of Eosin Y, an Organic Dye for Photovoltaic Applications. *J. Phys. Chem. A*, 112: 7264–7270.
11. Shigeru Nagase and Kaoru Kobayashi. (1994) The Ionization Energies and Electron Affinities of Endohedral Metallofullerenes $M@C_{82}$ ($M = Sc, Y, La$): Density Functional Calculations. *J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN.*: 1837 – 1838.
12. Л.В. Левшин, А.М. Салецкий. Оптические методы исследования молекулярных систем. М: Издательство МГУ, 1994, 320с.
13. Lakowicz J. R., (2006) *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer, 3rd ed.,: 954.
14. Penzkofer A., Beidoun A., Speiser S. (1993) Singlet excited-state absorption of eosin Y. *Chem. Phys.* 170: 139-148.
15. Miyoshi Norio, Hara Kiyoaki, Yokoyama Issei, Tomita Giiti and Fukuda Masaru. (1988) Fluorescence lifetime of acridine orange in sodium dodecyl sulfate premicellar solutions. *Photocheminfray and Photobiology*, 47(5): 685-688.
16. Holmes A. S., Birch D. J. S., and Salthammer T. (1993) Quenching of Perylene Fluorescence by Co^{2+} Ions in Dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC) Vesicles. *Journal of Fluorescence*, 3(2): 77-84.
17. Gösele U., Hauser M., Klein U.K.A., Frey R. (1975) Diffusion and long-range energy transfer. *Chem. Phys. Lett.*, 34: 519-522.
18. Julio R. Pinzon, Diana C. Gasca, Shankara G. Sankaranarayanan, Giovanni Bottari, Tomas Torres, Dirk M. Guldi, and Luis Echegoyen. Photoinduced Charge Transfer and Electrochemical Properties of Triphenylamine Ih-Sc₃N@C₈₀ Donor-Acceptor Conjugates. (2009) *J. AM. CHEM. SOC.*, 131, 7727–7734.
19. Alparone Andrea, Librando Vito, Minniti Zelica. (2008) Validation of semiempirical PM6 method for the prediction of molecular properties of polycyclic aromatic hydrocarbons and fullerenes. *Chemical Physics Letters*, 460: 151–154.
20. V. V. Klimov, (2008) Nanoplasmonics. *Usp. Fiz. Nauk*, 51: 839-844.
21. M. Ya Amusia, A. S. Baltenkov, Chernysheva L. V. (2008) Giant resonances of endohedral atoms. *Pis'ma v ZhETF*, 87(4): 230-233.
22. M. Ya. Amusia, and A. S. Baltenkov (2006) Effect of plasma oscillations of C₆₀ collectivized electrons on photoionization of endohedral noble-gas atoms. *Phys. Rev. A*, 73: 062723(1-4)

КОМПЕТЕНТНОСТНЫЙ ПОДХОД К ПРОЦЕССУ ОБУЧЕНИЯ ФИЗИКЕ В УНИВЕРСИТЕТСКОМ ОБРАЗОВАНИИ

Белокопытова О.Г., канд. пед. наук,

Цветкова Е.В.

Оренбургский государственный университет

Высшее учебное заведение является специализированной школой, где для получения выбранного направления или специальности надо познавать всеобщие законы развития природы, общества и мышления, изучать многие науки и умело использовать связи между ними.

Педагоги, должны понимать, что выпускают из университета не только бакалавра или специалиста, какой-то отрасли народного хозяйства, но и человека, одной из отличительных черт которого является достаточно развитое мировоззрение.

Решая повседневные узкоспециальные задачи вузовской работы, нам – преподавателям, необходимо одновременно со студентами строго продуманно развивать у них определенные взгляды, убеждения, идеалы, ценности и т.д. Многое в этом деле зависит от педагога, хотя обучение не односторонний процесс, а студент не только объект, но и субъект, действующий активно, самостоятельно и, что очень важно, творчески.

Преподаватель, прежде всего, стремится вызвать интерес к изучаемой науке и к процессу познания вообще. Физика – очень сложная наука, которая взаимосвязана со многими изучаемыми в университете предметами. Поэтому мы считаем, что одной из обязанностей преподавателя является то, что он должен показывать связь рассматриваемого вопроса с тем или другим разделом своей науки, а также изученных ранее других областей познания. И на наш взгляд, только тогда появляется у студентов интерес и более объективное и осознанное суждение по рассматриваемой теме.

Правильное взаимоотношение преподавателя и студента, продуманная организация учебного процесса способствуют развитию логичности мышления у студентов, воспитывают вкус к изучаемым наукам, развивают естественнонаучное мировоззрение и предпосылки для его реализации в поведении будущих бакалавров и специалистов. Какой бы ни был опытный преподаватель, он обязан продумывать каждое свое занятие. Методы обучения и воспитания не должны отставать от времени, а умение их совершенствовать – один из главных признаков творчества педагога.

Мы считаем, что содержание дисциплины физики должно способствовать тому, чтобы процесс обучения был динамичным и систематизированным, чтобы на каждом занятии проходило активное действие всех познавательных способностей и эмоциональных чувств студентов, а усвоение знаний способствовало всестороннему их развитию. Для этого мы специально отбираем и систематизируем учебный материал, постепенно увеличиваем объем сложных понятий и теорий, требующих активного внимания, памяти, наблюдательности,

мышления. Для самостоятельной работы студентов нами предусмотрены много различных наблюдений, экспериментальных, конструктивных и графических работ, разных расчетов, построений и т.д., значительно усиливающих развитие познавательных интересов и способностей обучающихся.

Ректор МГУ В.А. Садовничий по проблеме естественнонаучного образования в высшей школе России сказал, что эталонность университетов как вузов, где взаимодействие учебы и науки наиболее тесно, не может реализовываться автоматически. Поэтому важнейшей стороной деятельности университета является подготовка кадров преподавателей естественнонаучного цикла для вузов страны. Неверно к этой работе привлекать специалистов без базового образования – инженер не может обучать инженеров. Преподаватель должен иметь большой запас прочных знаний по предмету, должен быть профессионалом [9].

В последние годы, с учетом требований современности, основным подходом в образовании является компетентностный. Компетентностный подход – это подход, акцентирующий внимание на результате образования, причем в качестве результата рассматривается не сумма усвоенной информации, а способность человека действовать в различных проблемных ситуациях. Набор этих ситуаций зависит от типа (специфики) образовательного учреждения.

Компетентностный подход – это подход, при котором результаты образования признаются значимыми за пределами системы образования. Такой подход в определении целей и содержания образования не является совершенно новым. Ориентация на освоение умений, способов деятельности и, более того, обобщенных способов действия была ведущей в работах таких отечественных педагогов и психологов, как М.Н. Скаткин, И.Я. Лернер, В.В. Краевский, Г.П. Щедровицкий, В.В. Давыдов и др.

Компетентностный подход не приравнивается к знаниево-ориентированному компоненту, а предполагает целостный опыт решения жизненных проблем, выполнения профессиональных и ключевых функций, социальных ролей, компетенций [4].

Основными постулатами компетентностного подхода на сегодняшний день являются:

1. Усиление личностной направленности образования, т.е. создание ситуаций выбора, опора на интересы и потребности студентов и активизация студентов в процессе обучения, это значит, что студент должен сам искать, исследовать, строить своё знание;

2. Обучение решению социально значимых и жизненно важных задач путем освоения новых видов и способов деятельности.

3. Ориентация на саморазвитие личности. Создание условий для проявления самостоятельности и творчества студентов в решении задач, а также дать возможность увидеть свой собственный рост, свои достижения. Особое место следует уделять самоанализу, самооценке, рефлексивной деятельности студентов.

Таким образом, цель образования – это предполагаемый результат, а диагностика достижения целей – диагностика результатов. И если, раньше каждый

преподаватель, готовясь к занятию начинал с постановки триединой цели, которая включала цели обучения, воспитания и развития. Цели обучения были направлены на формирование знаний, умений и навыков обучающихся; воспитательные – на формирование их личностных качеств, норм поведения; развивающие – на развитие познавательных способностей. То сегодня целью образования является развитие реальной компетентности обучающегося как личности, способной к самоопределению, самообразованию, саморегуляции, самоактуализации, конкурентноспособности. А знания, умения и навыки рассматриваются при этом, как средства развития личности.

Профессиональное образование традиционно строилось на основе социального заказа со стороны общества, государства, производства. В соответствии с ним формулировались цели образования, которые определяли содержание образования. Согласно стандартам нового поколения компетенции относятся к результатам образования. И если, традиционно содержание образования проектировалось от целей, то сегодня предлагают проектировать от результатов [3].

В образовательном процессе нужно учитывать, что общество в целом, и группа учеников в частности, состоит из людей не с равными способностями, едиными убеждениями, а из отдельных личностей, каждой из которых присущи свои психологические и нравственные особенности, свои интересы и склонности, свое видение действительности. И если, мы хотим прогрессивного развития нашего общества, то нужно обеспечить развитие каждой входящей в него личности [11, с.249].

Профессор В.Г.Разумовский утверждает, что для реализации образовательно-воспитательных задач учебная дисциплина «Физика» одновременно и средство, и цель. Поэтому, каждому педагогу необходимо думать о том, каким образом дать свой предмет не только как естественную науку, но и как общий компонент человеческой культуры. Отсюда обращение к истории науки и техники, творчеству ученых, широкое привлечение художественной литературы, лекционные обобщения, игровые формы и прочее.

Творческая личность рождается в творческой атмосфере. При этом каждый предыдущий урок должен быть средством, обеспечивающим успех следующего [11, с.272-273].

Физика в вузе является ведущей дисциплиной естественно-научного цикла и базой для изучения большого числа естественных, инженерных и специальных дисциплин.

«...Сейчас наука становится непосредственной производительной силой общества. Физика, в одних случаях непосредственно, в других - через ряд промежуточных звеньев, так же воздействует практически на все отрасли материального производства: промышленность, сельское хозяйство, строительство, транспорт, связь. Без внедрения результатов физических исследований невозможно непрерывное совершенствование средств производства, рост производительности труда и повышение качества продукции. Научно-технический прогресс остановится, если его не будут питать фундаментальные исследования,

но, с другой стороны, зачахнет и физическая наука, если оборвать обратные связи, идущие к ней от производства...» [8, с.11].

Образование должно стать фактором индивидуального и творческого роста человека, сохранив при этом доступный и массовый характер. Изучение курса общей физики в системе высшего профессионального образования призвано помочь студентам «обрести себя» - выбрать и выстроить собственный мир ценностей, овладеть творческими способами решения научных и жизненных проблем, открыть рефлексивный мир собственного «Я», научиться управлять им. Другими словами, все это помогает любому человеку сформировать, а впоследствии и развивать целостную систему взглядов и убеждений, проявляющуюся в эмоциях, различных видах деятельности и поведении.

Одно из условий обучения и воспитания студенчества – наличие у педагога глубоких специальных знаний, соединенных с широкой эрудицией и умением ориентироваться в мировоззренческих проблемах. Этому, в частности, способствуют различные курсы повышения квалификации, проводимые в университете для преподавателей вузов и школ.

Иначе, зачем нужны преподаватели вузу? Существует масса других более богатых источников информации, например, библиотеки и компьютеры, во много раз превосходящие по своей емкости объем знаний преподавателя. Но, как справедливо заметил С.Д.Смирнов, «вуз служит не только, может быть, не столько для передачи специальных знаний, сколько для развития и воспроизводства специального культурного слоя, важнейшим элементом которого является и сам специалист. Специалиста, как представителя определенной культуры, характеризует не только определенный набор знаний и умений, но и определенное мировоззрение, жизненные установки и ценности, особенности профессионального поведения и т.п. Поэтому он не только передает студенту знания и профессиональные умения, а приобщает его к определенной культуре, и чтобы эта культура развивалась и воспроизводилась, необходимы живые люди, живое человеческое общение» [10, с.150]. Здесь уместно вспомнить слова К.Д. Ушинского: «Только личность может действовать на развитие и определение личности, только характером можно образовать характер» [13, с.64].

Вообще, нужно сказать, что какими бы не были формы и методы работы с учениками, успех образовательного процесса зависит от взаимопонимания преподавателя и его студентов.

Роль преподавателя – не столько давать ответы, сколько ставить проблемы, побуждая студентов переосмысливать, проверять или систематизировать привычные формы миропонимания.

Академик Г.С.Ландсберг указывал, что «преподавание не может быть, конечно, исчерпывающим, однако его необходимо строить таким образом, чтобы в дальнейшем учащийся мог и должен был бы доучиваться, но никогда не был бы вынужден переучиваться».

Список литературы:

1. Амонашвили, Ш.А. Педагогический поиск / Ш.А. Амонашвили; сост. И.Н. Баженова. – 3-е изд., с испр. и доп. – М. : Педагогика, 1989. – 115 с.
2. Белокопытова, О.Г. Здоровьесберегающая составляющая при взаимодействии преподавателя и студента в процессе изучения физики : IX межвузовский сборник научных трудов «Актуальные проблемы развития среднего и высшего образования» / О.Г. Белокопытова ; Челябинск: «Край Ра», 2013. – С. 129-134.
3. Корчагин, Е.А. Компетентностный подход и традиционное представление о высшем образовании // Высшее образование в России, 2016. № 11 – С. 47-54.
4. Мединцева И. П. Компетентностный подход в образовании / Педагогическое мастерство: материалы II Междунар. науч. конф. (г. Москва, декабрь 2012 г.). — М.: Буки-Веди, 2012.
5. Наумова, О.Г. Развитие естественнонаучного мировоззрения студентов в университетском образовании : авт. дисс. ... канд. пед. наук : 13.00.01 / О.Г. Наумова. – Оренбург : Оренбургский государственный университет, 2008. – 23 с.
6. Наумова, О.Г. Технологии обучения физике применяемые в университетском образовании : сборник трудов всероссийской научно-практической конференции «Современные проблемы математического и физического образования в школе и вузе» / О.Г. Наумова ; Стерлитамакская государственная педагогическая академия. – Стерлитамак : СГПА, 2006. – С. 250-255.
7. Педагогика : учебное пособие для студентов пед. уч. заведений / В.А. Сластенин, И.Ф. Исаев, Е.Н. Шиянов. - 4-е изд. – М. : Школьная пресса, 2002. – 512 с.
8. Пологрудов, В.А. Вопросы методики преподавания физики в вузе : пособие для студентов и преподавателей / В.А. Пологрудов. – Кемерово : Кемеровский государственный университет, 1979.- 124 с.
9. Садовничий, В.А. Роль университетов в формировании естественнонаучного образования // Высшее образование в России. – 1993. - № 1 – С. 38-44.
10. Смирнов, С.Д. Педагогика и психология высшего образования: от деятельности к личности : учеб. пособие для студ. высш. пед. учеб. заведений / С.Д. Смирнов. – М. : Издательский центр «Академия», 2003. – 304 с.
11. Урок физики в современной школе : творческий поиск учителей : кн. для учителя / Сост. Э.М. Браверман ; под ред. В.Г. Разумовского. – М. : Просвещение, 1993. – 288 с.
12. Усова, А.В. Формирование у школьников научных понятий в процессе обучения / А.В. Усова. - М. : Педагогика, 1986. – 176 с.
13. Ушинский, К.Д. Избранные педагогические сочинения / К.Д. Ушинский. - М. : Педагогика, 1974. - Т.1. – 584 с.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ БИОЛОГИЧЕСКОЙ СОВМЕСТИМОСТИ МЕДИЦИНСКИХ ИМПЛАНТАТОВ

**Каныгина О.Н., д-р физ.-мат. наук, профессор,
Стрекаловская А.Д., канд. биол. наук, доцент,
Бакаев А.А., Хайбулин Н.Р.**

Оренбургский государственный университет

Различные виды имплантации в настоящее время приобрели огромную популярность: никого уже не впечатляют приборы для стимулирования клапанов сердца, нервов, а также операции по замещению утраченных зубов, повреждённых суставов и костей. С развитием медицины стало возможным также и сокращение списка противопоказаний к имплантации: например, если несколько лет назад человеку, страдающему сахарным диабетом запрещалось проводить операции по имплантации зубов, то сегодня, при соблюдении некоторых условий, такая операция становится возможной. Однако, несмотря на резкий скачок в развитии медицины в последние годы, она всё ещё не достигла того уровня, когда процесс имплантации не будет нести в себе никакого риска как при самой операции, так и в послеоперационный период. Различного рода осложнения, связанные с имплантацией, случаются и в настоящее время, а развитие регенеративной ортопедии и травматологии, а также большой интерес людей к данным отраслям медицины, делает необходимым как можно быстрее решить уже найденные проблемы.

Имплантат, находясь в такой сложноорганизованной биологической системе, как организм человека, подвергается различного рода физико-химическим и механическим воздействиям.

Введение имплантата в организм, сопровождается нарушением живой ткани, вызывающим ряд местных и общих изменений. Эти процессы, фактически, являются защитной реакцией организма на попадание в него постороннего тела, проявляющейся в тенденции к заращению и регенерации утраченных структур. Такой ответ естественен для организма человека и может быть вызван не только чужеродными имплантатами, но и естественными причинами, например, образующимися при травмах гематомами, осколками костей и т.п. Помимо этого, на поведение имплантата в организме существенное влияние оказывает его динамическое взаимодействие с окружающими тканями.

Имплантированный материал и живой организм при контакте подвержены взаимному влиянию, которое обычно несёт с собой негативные последствия, при которых возникает утрата функциональности и имплантат приходится менять. Степень и характер этого воздействия определяется совокупностью физико-химических свойств самого материала, структурой и массой имплантата, а также силой ответных физиологических и биохимических реакций организма человека.

Материалы для создания имплантатов должны быть устойчивы к биодеградации, однако же, обратные требования предъявляются к материалам, пред-

назначенным для временного функционирования в организме, такие как: шовные нити, полимерные носители лекарственных веществ и другие. В таком случае, материалы должны обладать контролируемой биологической деструкцией с образованием и удалением из организма биологически безопасных продуктов распада и постепенным замещением их естественными тканями[1].

Все ныне существующие имплантаты, какими бы они современными и эффективными не были, не исключают возникновение разного рода факторов и связанных с ними реакций самого живого организма, влияющих и проявляющихся при его непосредственном функционировании. Основные явления, свойства, ответы и непосредственные взаимосвязи в системе «имплантат-живой организм» показаны на следующей иллюстрации.



Рисунок 1 – Схема классификации факторов, влияющих на организм при имплантации и реакций организма на имплантируемый материал.

Некоторыми критериями биологической совместимости являются: отсутствие токсического, иммуногенного действия, генотоксического и канцерогенного эффекта; биологически совместимые материалы не должны вызывать развитие местной воспалительной реакции и нарушать функцию тканей, провоцировать развитие инфекционных заболеваний, при этом они должны также обеспечивать сохранность своих функциональных характеристик в течение всего срока службы.

Неотъемлемой реакцией на хирургическое вмешательство является воспаление тканей. Воспаление начинается как отклик организма на оперативное вмешательство и нахождение в тканях чужеродного тела — имплантата. Обычно оно продолжается до 10 дней, но иногда бывает более длительной. На этой стадии в своем единстве проявляются основные защитные реакции организма — альтерация, экссудация и пролиферация.

Для альтерации в зоне постановки имплантата наиболее характерны разнообразные биохимические и морфологические изменения, вызываемые вазоактивными и хемотаксическими веществами. В силу этого во время альтерации наступают дистрофические изменения клеток и межклеточного вещества, которые ведут к быстрой адсорбции протеинов на поверхности имплантата.

Экссудация и усиление отека в зоне повреждения, как правило, развиваются вследствие повышения проницаемости сосудов. Отек играет защитную роль, но прогрессивно увеличивает кровяное давление в венулах и осмотическое давление в околосоудистых тканях. Это влияет на миграцию лейкоцитов в очаг повреждения. При имплантации они сосредотачиваются в костномозговых пространствах, а так же между костью и поверхностью имплантата. При благоприятном течении раневого процесса уже на 3-й день после постановки имплантата восстанавливается кровообращение в зоне хирургического повреждения тканей.

В завершающей стадии воспаления (стадии регенерации) происходит образование ткани, мало отличающейся от исходной, или образование соединительной ткани более плотной структуры.

В зависимости от характера биологической совместимости материалов, имплантаты принято делить на биотолерантные, биоинертные и биоактивные.

Биотолерантные и биоинертные материалы, находясь в организме, адсорбируют на своей поверхности протеины плазмы крови и волокна фибрина, образующие затем слой фиброзной ткани, ограничивающий плотность формирующихся структур биотканей на поверхности материала и не обеспечивающий высокой стабильности функционирования изделия в биосреде.

Биоактивные материалы оказывают наиболее благоприятное влияние на биосреду. На поверхности таких материалов адсорбируется тонкий слой белковых структур, через который обеспечивается физико-химическая связь материала со средой. За счет протекания биоэлектрохимических реакций происходит деструкция имплантата, которая приводит к прорастанию биоструктур окружающей среды в разрушенных областях.

Существует ряд экспериментальных и клинических данных о так называемых окисленных имплантатах, которые покрыты устойчивой оксидной пленкой. При этом свойства поверхности имплантата при покрытии различными оксидами титана и остеointеграционный механизм окисленного имплантата остаются малоизученными[2].

Механические свойства имплантатов должны быть близки к свойствам окружающей костной ткани. Имплантат должен быть настолько плотно зафиксирован в костной ткани, насколько этого требуют статические и динамические нагрузки. Упругие деформации имплантата должны стимулировать остеогенез оперированной костной ткани. Однако в случае развития несовместимости с биологической тканью эти условия достижимыми не являются за счет образования вокруг имплантата мягкой фиброзной капсулы. Тем не менее, керамика в сравнении с титаном считается более инертным материалом для локальной и системной реактивности организма человека.

Поскольку имплантаты интегрированы в костно-мышечную систему организма, они не только сами находятся под воздействием постоянно возникающих статических, циклических и спонтанных механических нагрузок, но и передают воздействие на окружающую костную ткань. По этим и многим другим причинам перспективным является развитие отрасли электронной имплантологии. Самими имплантатами будут являться электронные приборы, вживленные в организм человека. Технология электронных имплантатов связана, прежде всего, с миниатюрной электроникой и беспроводными коммуникациями.

Уже сегодня есть пациенты, которые используют имплантированные устройства, работающие совместно с мобильным приложением для того, чтобы контролировать течение болезни или даже ее лечить. Например, бионическая поджелудочная железа, которая проходит тестирование в Бостонском университете США имеет микро-сенсор на имплантированной в тело иголке, который передает на смартфон данные об уровне сахара в крови. А компания Stimwave Technologies разработала крошечное устройство-нейростимулятор для снятия болей в спине и ногах. Оно представляет собой беспроводной имплантат со встроенным чипом и электродами. Он вводится в организм с помощью обычной иглы и используется для нейростимуляции необходимых зон. Компания Boston Scientific разработала имплантируемый нейростимулятор мозга Vercise, который предназначен для лечения людей с тремором (хроническое дрожание), включая эссенциальный тремор. Австралийская компания Bionic Vision разработала прототип имплантируемого бионического глаза для пациентов, страдающих потерей зрения из-за неизлечимой болезни - пигментного ретинита. Это небольшое устройство напоминает видеокамеру, объектив которой расположен на специальных очках, а изображение передается с помощью имплантируемого устройства через зрительный нерв прямо в мозг. Пациентам с глубокой потерей зрения имплантируются в супрахориоидальное пространство глаза многоканальные электроды. Операция позволяет людям существенно улучшить их возможность ориентации среди различных объектов и способность определения вида предметов на столе[3].

Эти и многие другие примеры доказывают нам то, насколько перспективным является создание электронных имплантатов, но проблему биологической совместимости имплантатов можно решить и альтернативными путями: созданием новых конструкционных материалов и модифицированием покрытий имплантатов. Разработка новых материалов медицинского назначения требует немалых финансовых и временных затрат. Поэтому второе направление представляется более перспективным, поскольку будут использоваться материалы, имеющие уже подтвержденные характеристики прочности, биологической совместимости и имеющие уже отлаженные процессы производства. По этой причине исследования необходимы будут только для определения физико-химических, механических и медико-биологических свойств поверхности, которая должна обладать высокими остеоиндуктивными и остеоконструктивными свойствами, защищать материал от агрессивных жидкостей организма[4].

Благодаря достижениям генной инженерии и операций с клеточными структурами стали доступны новые возможности в сфере имплантологии. Организация материала на наноуровне сделала осуществимым «заселение» имплантируемого биоматериала клетками, которые были бы способны в среде организма образовывать ткань, естественную для нее. Имплантат же, в ходе функционирования, будет растворяться, а также включаться в обменные процессы клеток. Уже проведены успешные исследования влияния гена BDNF на восстановление слухового нерва с помощью использования кохлеарных имплантатов, а с развитием биоинженерных технологий станет возможным создание костной ткани естественным биологическим путем с использованием стволовых клеток[5]. Например, можно будет создать зубные зачатки, которые будут естественно прорасти после имплантации.

Таким образом, биологическая совместимость материалов, которые используются в медицине, призвана обеспечивать максимальную функциональность имплантируемых конструкций. Различные осложнения, развивающиеся при малой биологической совместимости, приводят к потере функциональности в зоне имплантации и нестабильной работы самого имплантата. Выполняемые для решения возникших проблем операции на сегодняшний день являются своего рода паллиативом и не в полной мере решают проблему несовместимости организма человека с имплантируемыми структурами. Стоит также отметить низкую экономическую эффективность при стандартном подходе к имплантации, без учета индивидуальной биологической совместимости. По этим и другим причинам необходимо рассматривать альтернативные способы имплантации: развивать рынок электронных имплантатов, исследовать возможность внедрения генной и клеточной инженерии в процесс их функционирования, что значительно повысит эффективность применения имплантатов в медицине и решит проблему индивидуальной несовместимости, ведь от успехов в области создания биоматериалов напрямую зависит здоровье человека.

Список литературы

1. Т. Г. Волова, Е. И. Шишацкая, П. В. Миронов: *Материалы для медицины, клеточной и тканевой инженерии [Электронный ресурс] : электрон. учеб. пособие / Т. Г. Волова, Е. И. Шишацкая, П. В. Миронов. - 212 с.*
2. *Бюллетень сибирской медицины, 2015, том 14, № 4. - 113 с.*
3. С. А. Головин: *11 имплантированных устройств, которые скоро будут у вас в теле. – Режим доступа: <https://www.ferra.ru/ru/health/review/mHealth-Implants/>. – 23.01.2015*
4. Gill P., Munroe N., Pulletikurthi C., Pandya S., Haider W. *Effect of manufacturing process on the biocompatibility and mechanical properties of Ti30Ta alloy. Journal of Materials Engineering and Performance, 2011, no. 20 (4-819-820 с.*
5. Кирпичев И.В., Маслов Л.Б., Коровин Д.И. *Актуальные междисциплинарные проблемы применения современных пористых имплантатов для замещения костных дефектов. // Современные проблемы науки и образования. – 2016. – № 1. - 3 с.*

МОЩНЫЕ ОПТОПАРЫ НА БАЗЕ ЛАМП

**Кирин И.Г., д-р техн. наук, профессор
Оренбургский государственный университет**

Оптопары широко используются в различных радиоэлектронных устройствах [1,2]. Например, резистивная оптопара, состоящая из источника света, фотопреобразователя и корпуса, между которыми имеется оптическая связь и обеспечена гальваническая развязка используется в аналоговых и цифровых электронных устройствах. В качестве фотопреобразователя в этих оптопарах используется фоторезистор или полупроводниковый резистор. Источником света в резистивной оптопаре может служить сверхминиатюрная лампочка накаливания. Эти устройства обладают низкой выходной мощностью из-за использования источника света с малой мощностью и фотопреобразователя, рассчитанного на преобразования светового излучения малой мощности и низкой электрической прочности из-за малого расстояния между источником света и фотопреобразователем.

Области использования оптопар могут быть значительно расширены если будет увеличена ее мощности и электрической прочности [5-8].

В составе такого рода оптопар могут быть использованы шаровые лампы, дуговые лампы, трубчатые лампы. Конструкции такого рода оптопар имеют особенности. Эти особенности вытекают из того, что лампы имеют широкую диаграмму направленности, что создает сложности в реализации конструкций оптопар обеспечивающих минимальные потери энергии и минимальные габариты. Для решения этой проблемы в состав оптопар включается оптическая система. Роль этой системы - обеспечить такую освещенность фотоэлементов оптопары, при которой достигается максимальное значение КПД фотоэлектрического преобразования излучения лампы, минимальные габариты и необходимая электрическая прочность между источником излучения и фотоэлементами оптопары [3,9]. В качестве оптических систем рассматриваемых оптопар могут быть использованы зеркально-линзовые системы, если в составе оптопары используется шаровые лампы. В том случае если используется дуговые лампы, то оптимальными являются оптические системы с параболическими зеркалами. В том случае если в составе рассматриваемых оптопар используются трубчатые лампы, то оптимальной является конструкция оптопары с коаксиальным расположением лампы и фотоэлементов [9].

Учитывая изложенные выше подходы, созданы высокоэффективные компактные оптопары с достаточно высокой электрической прочностью между лампой и значительной выходной мощностью [5,6,7]

На рис. 1. представлена оптопара с катадиоптрической линзой [5]. Оптопара содержит источник света в виде шаровой ксеноновой лампы 1, фотопреобразователь в виде батареи солнечных элементов 5 и корпус 4 в виде трубы из диэлектрического материала, на внешней боковой поверхности которого име-

ются распределители потенциала. В состав оптопры входят сферическое зеркало 2 и линза с катадиоптрической насадкой 3.

Зеркало 2 и линза 3 с катадиоптрической насадкой расположены на одной оптической оси, совпадающей с осью корпуса 4, выполненного в виде трубы, в одном торце которого расположена линза 3 с катадиоптрической насадкой, а во втором торце батарея солнечных элементов 5, а лампа 1 расположена между сферическим зеркалом 2 и линзой 3 с катадиоптрической насадкой.

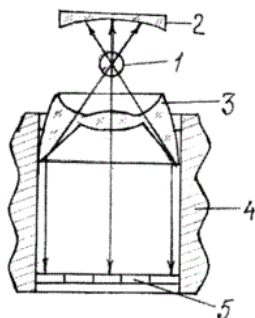


Рис.1. Оптопара с катадиоптрической линзой.

1-ксеноновую лампу, 2-зеркало, 3-линза с катадиоптрической насадкой, 4-корпус, 5-батарею солнечных элементов.

При отсутствии электрического тока через шаровую ксеноновую лампу 1 на выходе батареи солнечных элементов 5 отсутствует электрический ток. При прохождении электрического тока через шаровую ксеноновую лампу 1 оптическое излучение от нее поступает на батарею солнечных элементов 5. В батарее солнечных элементов 5 световое излучение преобразовывается в электрический ток и через выводы батареи солнечных элементов передается далее потребителю.

При мощности ксеноновой лампы 150 Вт, при КПД преобразовании излучения лампы солнечными элементами $\sim 70\%$ [8], мощность электрического тока на выходе оптопары может быть ~ 80 Вт с учетом потерь, возникающих при передаче оптического излучения от шаровой ксеноновой лампы к батарее солнечных элементов.

На рис. 2 показана оптопара с шаровой лампой [6].

Устройство содержит шаровую лампу 1, сферическую отражающую поверхность 2, линзу с эллипсоидальной поверхностью 3, корпус, выполненный в виде полого изолятора 4 с распределителями потенциалов 6, батарею солнечных элементов 5. Стрелками показан ход световых лучей.

При отсутствии напряжения на шаровой лампе 1 электрический ток на выходе батареи солнечных элементов 5 отсутствует. При поступлении напряжения на шаровую лампу 1 ее излучение, сконцентрированное сферическим зеркалом 2 и линзой с эллипсоидальной поверхностью 3, выходит из нее в виде квазипараллельного пучка, и, пройдя через корпус, выполненный в виде полого изолятора 4 с распределителями потенциалов 6, попадает на батарею солнечных элементов 5. В батарее солнечных элементов 5 световое излучение преоб-

разовывается в электрический ток и через выводы батареи солнечных элементов передается далее потребителю.

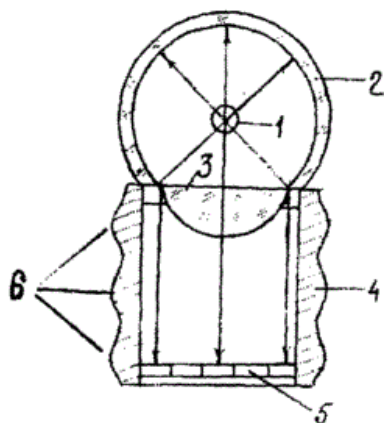


Рис . 2 Оптопара с шаровой лампой.

1-шаровую лампу, 2-сферическую отражающую поверхность, 3-линзу с эллипсоидальной поверхностью, 4-корпус выполненный в виде полого изолятора с распределителями потенциалов 6, 5-батарею солнечных элементов.

При практической реализации устройства, например при использовании в качестве источника излучения в составе оптопары шаровой ксеноновой лампы ДКсШ 200 мощностью 200 Вт, при КПД преобразования излучения лампы солнечными элементами $\sim 70\%$ [8], с учетом потерь, возникающих при передаче оптического излучения от шаровой ксеноновой лампы к батарее солнечных элементов, мощность электрического тока на выходе оптопары может быть ~ 160 Вт.

На рис. 3 показана оптопара с повышенной электрической прочностью [7]. Эта оптопара содержит шаровую ксеноновую лампу 1; сферический корпус 2; линзу 3; полый изолятор 4; сферическую зеркально отражающую поверхность 5; поворотное зеркало 6; цилиндрический корпус 7; батарею солнечных элементов 8. Оба корпуса 2 и 7 имеют отверстия в боковой поверхности в виде кругов и соединенных между собой с помощью полого изолятора 4. Шаровая ксеноновая лампа 1 расположена в центре сферического корпуса 2. В торце полого изолятора 4, обращенного к шаровой ксеноновой лампе 1, расположена линза 3. В одном торце цилиндрического корпуса 7 расположена сферическая отражающая поверхность 5, а во втором торце батарея солнечных элементов 8. Ось полого изолятора 4 совпадает с осями сферического корпуса 2 и шаровой ксеноновой лампы 1 и перпендикулярна оси цилиндрического корпуса 7, совпадающей с осями сферической отражающей поверхности 5 и батареи солнечных элементов 8, и на их пересечении расположено поворотное зеркало 6, обращенное к сферической зеркальной отражающей поверхности 5. Внутренние поверхности полого изолятора 4, обоих корпусов 2 и 7 имеют зеркальное покрытие, шаровая ксеноновая лампа 1, батарея солнечных элементов 8 оптически связаны между собой через линзу 3, поворотное зеркало 6 и сферическую отражающую поверхность 5. Стрелками показан ход световых лучей.

При отсутствии напряжения на шаровой ксеноновой лампе 1 электрический ток на выходе батареи солнечных элементов 8 отсутствует. При поступлении электрического тока на шаровую ксеноновую лампу 1 оптическое излучение от нее поступает на батарею фотоэлементов 8. В батарее солнечных элементов 8 световое излучение преобразовывается в электрический ток и через выводы батареи солнечных элементов передается далее потребителю.

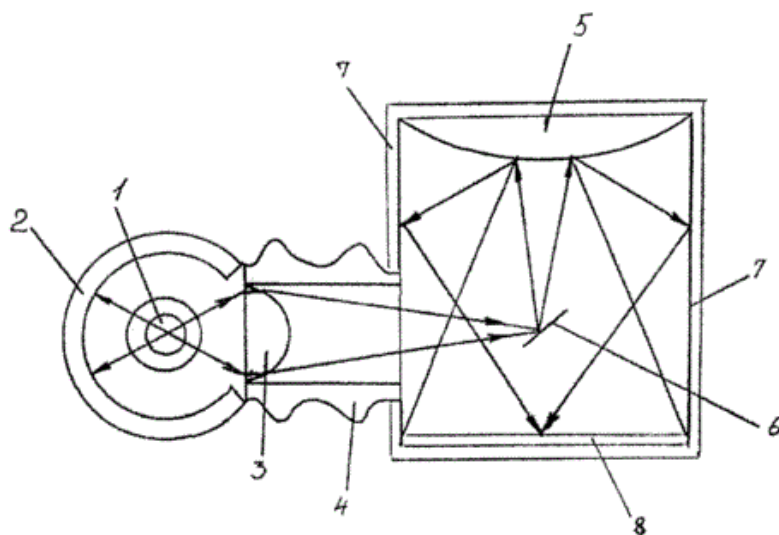


Рис. 3 Оптопара с повышенной электрической прочностью.

1-шаровую ксеноновую лампу; 2-сферический корпус; 3-линзу; 4-полый изолятор; 5-сферическую зеркально отражающую поверхность; 6-поворотное зеркало; 7-цилиндрический корпус; 8-батарею солнечных элементов.

Оптопара обладает высокой электрической прочностью благодаря ее конструкции в которой увеличивается расстояние между источником излучения, в качестве которого используется шаровая ксеноновая лампа 1, и ее фотопреобразователем, в качестве которого используется батарея солнечных элементов 8.

При мощности шаровой ксеноновой лампы 150 Вт, при КПД преобразовании излучения лампы солнечными элементами $\sim 70\%$ [8], мощность электрического тока на выходе оптопара может ~ 90 Вт с учетом потерь, возникающих при передаче оптического излучения от шаровой ксеноновой лампы к батарее солнечных элементов.

В составе рассмотренных выше оптопар в качестве солнечных элементов, прежде всего, могут быть использованы многослойные структуры, обеспечивающие каскадное преобразование оптического излучения [2, 3, 8, 9]. Для этих целей могут быть использованы трех- и четырехкомпонентные соединения элементов III и V групп периодической системы. Кроме того, могут быть использованы гетероструктуры с вариозной базой, когда на выходе создается широкозонное окно, соответствующее максимальной ширине спектра преобразовываемого излучения, а база имеет переменное по глубине значение ε_g (благодаря плавному изменению состава, уменьшающегося по мере углубления). Такие структуры можно получить, используя двойные, тройные и четвертные

соединения на базе компонент, входящих в состав GaAs. Таким образом, по сравнению с прототипом заявленная оптопара обладает более высокой выходной мощностью и более высокой электрической прочностью.

Список литературы

1. Иванов В.И. Полупроводниковые оптоэлектронные приборы: Справочник / В.И. Иванов, А.И. Аксенов, А.М. Юшин - 2-е изд. перераб. и доп. - Москва: Энергоатомиздат, 1989. - 448 с.
2. Кирин И.Г. Фотозлектронные трансформаторы: монография / И.Г. Кирин – Москва.: Университетская книга, 2013. - 136 с.
3. Kirin I. G. Photovoltaic transformers for capture //Электричество. -1994. - N7. - С. 30-35.
4. Кирин И.Г. Электрические изоляторы со световодам / И.Г. Кирин – Москва: Энергоатомиздат, 1994. – 32с.
5. Патент 2627565 Российской Федерации. Оптопара с катадиооптической линзой. / Кирин И.Г.; заявл 11.07.16; опубл. 08.08.17, Бюл N22.
6. Патент 2618964 Российской Федерации. Оптопара с шаровой лампой / Кирин И.Г.; заявл 10.03.16; опубл. 11.05.17, Бюл N 14.
7. Патент 2633934 Российской Федерации. Оптопара / Кирин И.Г.; заявл 11.07.16; опубл. 19.10.17, Бюл N29.
8. Кирин И.Г. Потери энергии в источниках вторичного электропитания с системами гальванической развязки «Источник оптического излучения - фотозлектрический преобразователь» / И.Г Кирин. // Интеллект. Инновации. Инвестиции. - 2014. - N 4. - С. 153-157.
9. И.Г. Оптопары на базе ламп для фотозлектронных трансформаторов /Кирин И.Г. // Инновационные технологии и стратегии развития промышленности: сборник статей Международной научно-практической конференции (12 октября 2017г., г. Оренбург).- Уфа: ОМЕГА САЙНС, 2017.-141 с., С.47-48.

УСТРОЙСТВО ВВОДА ИЗЛУЧЕНИЯ ОТ НЕКОГЕНТНОГО ИСТОЧНИКА СВЕТА В СВЕТОД ОСВЕТИТЕЛЬНОГО КАНАЛА МЕДИЦИНСКОГО ЭНДОСКОПА

**Кирин И.Г., д-р техн. наук, профессор
Оренбургский государственный университет**

Важнейшей задачей дальнейшего совершенствования медицинских эндоскопов является уменьшение диаметров их осветительного и наблюдательного каналов [1-3]. Одним из аспектов этой проблемы связан с уменьшением диаметра осветительного канала, что в свою очередь предполагает разработку и внедрение осветительных систем медицинских эндоскопов построенных не на базе волоконных жгутов, а на базе световодов [5,6]. Соответственно возникает задача разработки таких устройств ввода излучения от некогерентных источников света в световоды которые обеспечивают на исследуемой медицинскими эндоскопами поверхности освещенности, которую создают осветительные каналы эндоскопов, построенные на базе волоконных жгутов.

Один из способов решения проблемы состоит в формировании из светового потока некогерентного источника света квазипараллельного пучка, ввод излучения этого пучка через градиентные стержневые линзы в промежуточные световоды которые далее в один [9].

На рис. 1 представлена разработанная оптическая схема такого устройства ввода излучения от некогерентного источника света в световод осветительного канала медицинского эндоскопа. Устройство рассчитано на использование галогенной лампы. Устройство содержит: 1, сферическое зеркало 2, линзу с эллипсоидальной поверхностью 3, светофильтр 4, блок градиентных стержневых линз 5, У-ветвители 6, световод 7.

В предлагаемой оптической схеме из диаграммы направленности излучения некогерентного источника света формируется квазипараллельный пучок света. С той целью предлагаемой схеме содержатся установленные на одной оптической оси и оптически связанные зеркало, источник некогерентного оптического излучения, линзу, линза имеет эллипсоидальную поверхность и установлена в боковое отверстие зеркала, выполненного в виде полого шара с внутренним зеркальным покрытием. Источник некогерентного оптического излучения расположен внутри полого шара так, что оптический центр источника некогерентного оптического излучения совпадает с центром зеркала. Далее сформированный таким образом квазипараллельный пучок света проходит через светофильтр, отсекающий ИК часть спектра, и попадает на блок градиентных стержневых линз. Далее пройдя блок стержневых линз оптическое излучения поступает в промежуточные световоды объединенные далее в один, который соединяется со световодом осветительного канала медицинского эндоскопа. В предлагаемой оптической схеме блок градиентных стержневых линз, У-ветвители и световод расположены вплотную друг за другом, а светофильтр расположен перед блоком градиентных стержневых линз.

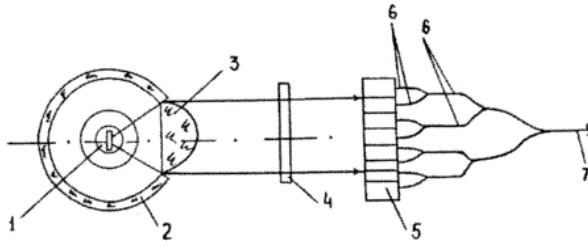


Рис.1. Оптическая схема устройства ввода излучения от некогерентного источника света в световод осветительного канала медицинского эндоскопа

1, сферическое зеркало 2, линзу с эллипсоидальной поверхностью 3, светофильтр 4, блок градиентных стержневых линз 5, Y-ветвители 6, световод 7. Стрелками показан ход световых лучей.

Коэффициент ввода излучения лампы по одному из сформированных градиентной линзой и промежуточным световодом каналу ввода некогерентного излучения в осветительный медицинский эндоскоп предлагаемой схемы, определяется соотношением [7,8, 11]:

$$\eta = \eta_s \cdot \eta_\kappa, \quad (1)$$

$\eta_s = S_B / S_\Pi$ — коэффициент ввода излучения по площади;

$$\eta_\varphi = \frac{\int_0^{\Theta_{KP}} Q_v(\Theta) \sin \Theta d\Theta}{\int_0^{\pi/2} Q_v(\Theta) \sin \Theta d\Theta} - \text{коэффициент ввода излучения по углу; } S_B — \text{площадь, поперечного сечения волокна; } S_\Pi — \text{площадь излучающей площадки диода; } Q_v(\Theta) - \text{световая энергия; } \Theta - \text{угол.}$$

Учитывая, что в предлагаемой оптической схеме использованы фоконы, при расчете коэффициента ввода излучения по углу необходимо принимать во внимание не числовую апертуру световода, а числовую апертуру фокона. Входная и выходная апертуры фокона в соответствии с теоремой Лагранжа - Гельмгольца связаны соотношением [10-12]

$$NA_{\text{вых}} = (S_1/S_2)^{1/2} NA_{\text{вх}} = \left(\frac{D_1}{D_2} \right) NA_{\text{вх}}. \quad (2)$$

При $D_1 < D_2$ апертура светового пучка на выходе фокона меньше входной. Таким образом, использование фоконов в оптической схеме позволяет расширить апертурный угол той части диаграммы направленности излучения источника света которая выделяется системой «зеркало – линза» и соответственно увеличить световой поток, поступающий в промежуточные световоды [4].

Кроме того, при расчете мощности излучения от источника света в осветительный канал медицинского эндоскопа необходимо учитывать потери энергии на поглощение в оптических элементах устройства ввода.

Таким образом, с использованием [13-15] световой лоток от лампы, поступающий по одному из каналов оптической системы может быть рассчитан по формуле

$$\Phi_{\text{ФОК}} = \frac{\Phi_{\text{л}} \pi \left(\frac{d_1}{2} \right)^2}{\omega f_1} \left(1 - \frac{l_{\text{л}}^2 - 3 \left(\frac{d_1}{2} \right)^2}{8 f_1} \right) k \frac{\pi \left(\frac{d_1}{2} \right)^2}{l_{\text{л}} d_{\text{л}} L_{1,2}^2} \tau_1 \tau_2 \times \\ \times \exp(-\alpha_1 h_1) \exp(-\alpha_B L_{1,2}) \exp(-\alpha_2 h_2); \quad (3)$$

где: $\Phi_{\text{ФОК}}$ и $\Phi_{\text{л}}$ - световые потоки лампы и на торце фокона; f_1 , d_1 - фокусное расстояние линзы, расположенной ближе к лампе и ее диаметр; $l_{\text{л}}$, $d_{\text{л}}$ - длина светящегося элемента лампы и его диаметр лампы; ω - телесный угол, под которым центр лампы виден из первой линзы; τ_1 и τ_2 - светопропускание линз; h_1 и h_2 - длина пути светового потока в линзах; α_1 и α_2 - коэффициенты поглощения стекол линз; k - коэффициент отражения сферического зеркала; α_B - коэффициент поглощения воздуха; $L_{1,2}$ - расстояние между линзами.

Поток оптического излучения Φ поступивший в световод осветительного канала медицинского эндоскопа:

$$\Phi = N \Phi_{\text{ФОК}} \quad (4)$$

где N - число стержневых линз установленных в поперечном сечении сформированного линзой и зеркалом предлагаемой оптической системы квазипараллельного пучка.

Оценки, проведенные по формуле (4) для ксеноновой лампы, показывают, что по одному из каналов оптической системы удастся ввести в световод ~85 % оптического излучения от некогерентного источника света. Таким образом, при использовании N каналов с учетом потерь при объединении промежуточных световодов в один и потерь при его сочленении со световодами волоконно-оптического канала передачи энергии можно ввести ~75% излучения лампы с учетом того что площадь поперечного сечения квазипараллельного пучка лишь частично занята площадью торцов стержневых линз.

Список литературы

1. Хацевич Т.Н. Эндоскопы : Учеб. пособие / Т.Н. Хацевич, И.О. Михайлов - Новосибирск: СГГА, 2002. -196 с.
2. Марков П.И., Кеткович А.А., Саттаров Д.С. Волоконно-оптическая интроскопия / П.И Марков, А.А Кеткович., Д.С. Сатаров - Москва: Машиностроение, Ленингр. отд., 1987. - 286 с.
3. Васильева В.И., Петровский Г.Т., Черных В.Д. Гибкие регулярные волоконные элементы для эндоскопии // Оптический журнал. - 1994. - № 12. -С. 55-57.

4. Дьяконов С.Ю., Королев А.В. Расчет оптических систем сверхтонких медицинских эндоскопов, построенных на основе градиентных элементов // Мед. техника.- 1994. - № 5. - С. 19-24.
5. Дьяконов С.Ю. Современные сверхтонкие медицинские эндоскопы на основе градиентной оптики: состояние вопроса и перспективы использования в медицинской практике // Мед. техника. 1993. № 3. С. 43-45.
6. Антонова И.В., Васин Л.Н., Клецкая М.А. и др. Особо тонкий гибкий эндоскоп для урологии // Оптический журнал. -1994. - № 12. - С. 85-87.
7. Кирин И.Г. Фотозлектронные трансформаторы / И.Г. Кирин - М.: Университетская книга. 2013. -136 с. -ISBN 978-5-98699-151-1/
8. Кирин И.Г. Устройства электропитания с использованием световодов // Электротехника . 1990. N8. С. 29-35.
9. Патент 2625633 Российской Федерации. Устройство ввода некогерентного излучения в световод / Кирин И.Г.; заявл10.03.16; опубл. 17.07.17,Бюл. N20.
10. Капани Н. Волоконная оптика / Н.Капани. - Москва: Мир, 1969.- 464 с.
11. Саттаров Д.К. Волоконная оптика / Саттаров Д.К. - Л.: Машиностроение, 1973.- 280 с.
12. Вейнберг В.Б., Саттаров Д.С. Оптика световодов / В.Б Вейнберг., Д.С. Сатаров. - Л.: Машиностроение, 1977.- 320 с.
13. Справочник конструктора оптико-механических приборов / Под ред. В.А. Панова. Л.: Машиностроение, 1980.-744 с.
14. Вычислительная оптика: Справ. / Под ред. М.М. Русинова. Л.: Машиностроение, Лен. отд., 1984. 320 с.
15. Кнорринг Г.Г. Светотехнические расчеты в установках искусственного освещения / Г.Г. Кнорринг.- Москв-Ленинград: Энергия, 1973.-351 с.

ЧЕТЫРЕХФОТОННЫЙ ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ ГЕНЕРАТОР НА АТОМАРНЫХ ПАРАХ КАЛИЯ

Кириин И.Г., д-р техн. наук, профессор
Оренбургский государственный университет

Параметрические генераторы широко используются для селективного воздействия на вещество, в частности на биологические объекты [1,2]. Как правило, для этого используются трехфотонные параметрические генераторы. Они, традиционные трехфотонные параметрические генераторы достаточно сложны, дорогостоящие [2].

В настоящей работе описан простой четырехфотонный параметрический генератор построенный на базе перестраиваемого лазера на красителе. Он может быть использован в тех случаях, когда нужна незначительная, до ~ 50 Вт мощность перестраиваемого инфракрасного (ИК) излучения. В основу работы предлагаемого параметрического генератора положен процесс четырехфотонной параметрической суперлюминесценции, экспериментально обнаруженный и исследованный в [3, 4]. Предлагаемый параметрический генератор, в основе которого лежит экспериментальная установка, использованная в [3, 4, 5, 6], состоит из импульсного лазера на красителе с перестраиваемой частотой излучения накачиваемого импульсным рубиновым лазером, кюветы с парами щелочного металла, контрольно-измерительной системы. Его оптическая схема приведена на рис. 1.

Рубиновый лазер четырехфотонного параметрического генератора представляет собой лазер с модуляцией добротности. Его резонатор образован зеркалом с коэффициентом отражения 99 % для длины волны $\lambda = 694,3$ нм (1) и плоскопараллельной пластинкой (4) с коэффициентом отражения 8%. В качестве модулятора добротности использовался просветляющийся фильтр (2). Мощность рубинового лазера составляла ~ 35 МВт, длительность импульса ~ 35 нс, угловая расходимость $\sim 20^\circ$.

Излучение рубинового лазера через фокусирующую линзу (5) с фокусным расстоянием $f = 1$ м направляется в кювету с красителем, находящуюся на расстоянии 40 см от линзы (5). Резонатор лазера на красителе образован выходным зеркалом (7) с коэффициентом отражения 40% для $\nu = 13160$ см⁻¹ и дифракционной решеткой (9). Дифракционная решетка, в составе резонатора лазера на красителе, использована в качестве одного из отражателей его резонатора для осуществления перестройки частоты и сужение линии генерации. Дополнительно сужение линии генерации достигается введением в резонатор лазера на красителе расширительной призм (8). Перестройка частоты генерации лазера на красителе осуществляется поворотом дифракционной решетки. В составе лазера на красителе использованы красители 4568 и 341, растворенные в эталоне. Они имеют низкий порог возбуждения, при сравнительно высокой эффективности преобразования ($\sim 45\%$ для красителя 4568 и 20% для красителя 341), и не теряют своих генерационных свойств после большого числа импуль-

сов накачки рубиновым лазером (~ 2000 импульсов). Область перестройки частоты излучения лазера на красителе при использовании раствора красителя 4568 составляет $13980 \div 12990 \text{ см}^{-1}$, а для красителя 341 - $12990 \div 12660 \text{ см}^{-1}$. В последнем случае для повышения мощности генерации к раствору красителя 341 необходимо подмешивать в равной концентрации раствор красителя 4568. Оптимальная концентрация красителей подбирается экспериментально. Излучение лазера на красителе линейно поляризовано, а плоскость поляризации совпадала с таковой для рубинового лазера. Выходная мощность лазера на красителе $\sim 1 \text{ МВт}$, а ширина линии генерации $\sim 0,4 \text{ см}^{-1}$, длительность импульса $\sim 35 \text{ нс}$.

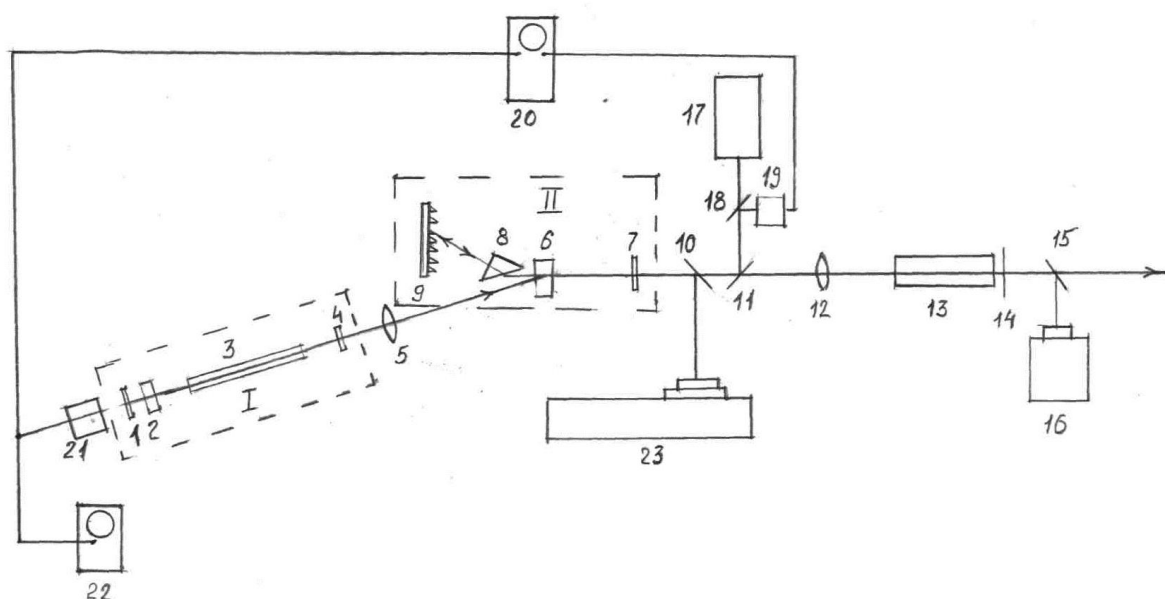


Рис. 1. Оптическая схема четырехфотонного параметрического генератора
I - рубиновый лазер, II - лазер на красителе,

1,7 - зеркала; 2 - кювета с пассивным затвором; 3 - рубиновый стержень; 4 - плоскопараллельная пластинка; 5,12 - линзы; 6- кювета с раствором красителя; 8 - расширительная призма; 9 - дифракционная решетка; 10; 11,18 - делительные пластинки из стекла; 13 - кювета с парами металлов; 14 - ИК светофильтр; 15 - делительные пластинки из KBr ; 16- ИК регистратор; 17 - ФОГ; 19; 21 - фотоэлементы ФЭК-09; 20 - осциллограф И2-7; 22- осциллограф С8-22; 23 - ДФС-8.

В составе предлагаемого четырехфотонного параметрического генератора для получения атомарных паров калия используется металлическая, нагревательная, высокотемпературная кювета, позволяющая получить давление паров щелочного металла от 5 до 100 Тор. Она (рис. 2) представляет собой цилиндрическую трубку (1) из нержавеющей стали длиной 25 см и внутренним диаметром 3 см. Оба конца трубки закрыты окнами. Входным окном (2) служит плоскопараллельная стеклянная пластинка, а выходное окно (3) из KBr . Внутри

трубки плотно к стенкам укладывается в несколько слоев сетка (4) из нержавеющей стали с размером ячейки 40 мкм, так, чтобы она покрывала область нагрева (5) и холодильников (6). Гибким шлангом кювета соединяется с вакуумным постом, с помощью которого откачивается воздух и напускается гелий (He). Перед напуском He предварительно очищается от кислорода и паров воды методом глубокого вымораживания, проходя через змеевик, помещенный в дьюар с жидким азотом. Давление He измеряется образцовым вакуумметром с точностью до 5 Тор. В центральную часть кюветы помещается предварительно очищенный щелочной металл (7). Трудность заключалась в том, чтобы успеть поместить металл до того, как он успеет окислиться на воздухе.

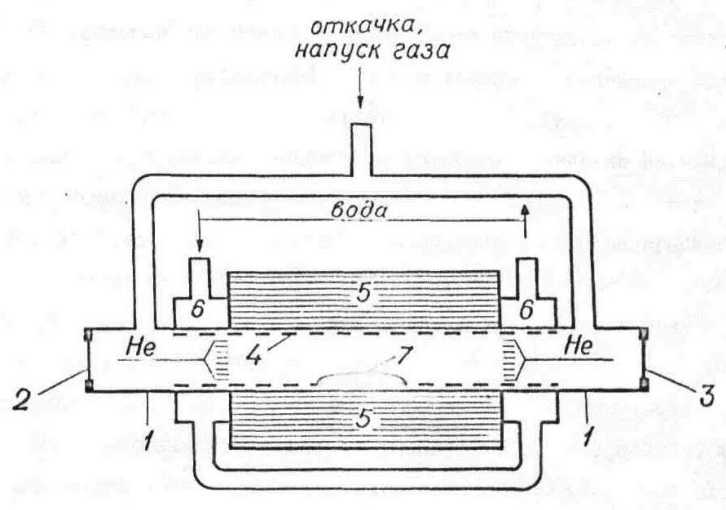


Рис.2. Металлическая кювета для получения паров щелочных металлов.

1 - цилиндрическая трубка из нержавеющей стали, 1 - стеклянное входное окно, 3 - выходное окно из KBr , 4 - сетка из нержавеющей стали, 5 - нагреватель, 6 - холодильник, 7 - щелочной металл.

Принцип действия такой конструкции кюветы состоит в следующем. При нагреве кюветы пары щелочного металла заполняют лишь центральную часть, где непосредственно расположен нагреватель (5). Общее давление паров щелочного металла и He должно быть постоянным в любой точке кюветы, тогда как их парциальные давления зависят от температуры. Поэтому пары металла, попадая в область действия холодильников (6), будут конденсироваться на сетке из нержавеющей стали, которая играет роль фитиля, возвращающего жидкий сконденсированный металл в зону нагрева. Тогда парциальное давление He около окон кюветы будет больше, чем в зоне нагрева, где его частично вытесняют пары калия. Гелий не оказывает влияния на процессы взаимодействия излучения с парами металла, так как его первый резонансный уровень лежит значительно выше потенциала ионизации паров калия. Его функция сводится лишь, к защите окон кюветы от конденсации паров.

Контрольно-измерительная система четырехфотонного параметрического генератора включает системы измерения длины волны и мощности излучения

лазера на красителе, давления паров калия в кювете и изменения мощности выходящего из него ИК излучения.

Длина волны возбуждающего излучения определяется на дифракционном спектрографе ДФС-8 (23). Для этого часть излучения лазера на красителе делительной пластинкой (10) направляется спектрограф ДФС-8.

Делительные пластинки (11) и (18) направляют излучение лазера на красителе на фотооптический гальванометр ФОГ (17) и скоростной фотоэлемент ФЭК-09 (19), соответственно. ФОГ регистрирует энергию и мощность возбуждающего излучения, а его временные характеристики измеряются с помощью фотоэлемента ФЭК-09. Сигнал с фотоэлемента поступает непосредственно на пластины измерителя временных интервалов И2-7 (20). Для контроля за пиковым режимом генерации рубинового лазера и для запуска И2-7 за зеркалом (1) помещается скоростной фотоэлемент ФЭК-09 (21). Возникающий сигнал запускает И2-7, и кроме того регистрируется запоминающим осциллографом С8-2 (22).

Для измерения мощности ИК – излучения четырехфотонного параметрического генератора делительной оно пластинкой (15) из KBr направляется на ИК-фотоприемник (16). Схема измерителя мощности ИК-излучения показана на рис. 3. В соответствии с этой схемой сигнал с ИК-фотоприемника (1) через усилитель (3) поступал на вход двухлучевого запоминающего осциллографа С8-2 (4).

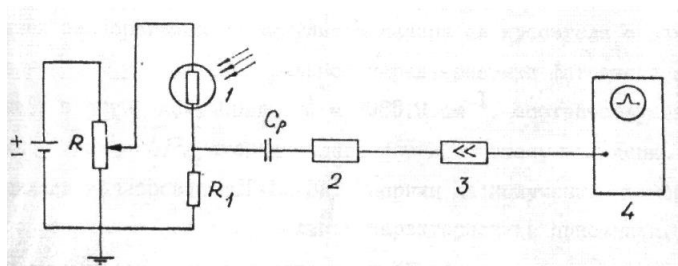


Рис. 3. Схема измерителя мощности ИК - излучения:

1 - ИК фотоприемник ФСГ-22-3А, 2 - предварительный усилитель, 3 - усилитель с коэффициентом усиления $\kappa=1000$, 4 - осциллограф С8-2.

Давление паров калия определяется по температуре нагреваемой ячейки термопарой металлической кюветы для получения паров, расположенной на внешней стороне нагреваемой части цилиндрической трубки. Точность определения температуры составляет 10% от измеряемой величины. Длина нагреваемой части кюветы - 10 см. Давление паров вычисляются по формуле [2,3] :

$$p(T) = \exp \left[-\frac{a}{T} + d \right]$$

где p - давление паров в Тор ; T - температура в градусах Кельвина ; a и d - константы (для калия $a = 10210,4$; $d = 16,539$).

Принцип работы предлагаемого четырехфотонного параметрического генератора основан на двухфотонном возбуждении атомов калия на переходе

$4S_{1/2} - 6S_{1/2}$ ($\nu_{4S_{1/2}-6S_{1/2}} = 27450,65 \text{ см}^{-1}$) вырожденной накачкой. Схема процесса генерации четырехфотонной параметрической люминисценции и энергетических уровней калия приведены на рис. 4. Для получения необходимой интенсивности накачки для генерации четырехфотонной параметрической люминисценции, излучение лазера на красителе фокусируется линзой с $f = 50 \text{ см}$ (12, рис.1) в центр кюветы с парами (13, рис.1). Интенсивность возбуждающего излучения на входе в кювету достигает $\sim 100 \text{ МВт/см}^2$.

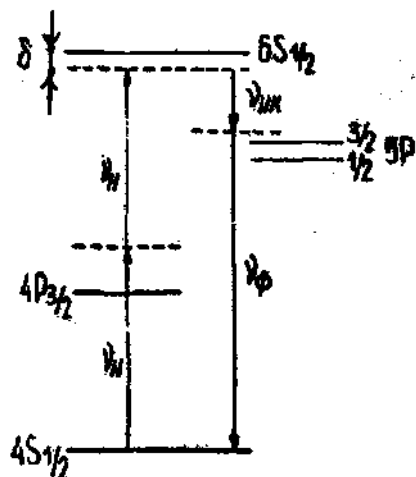


Рис. 4. Схемы четырехфотонной параметрической суперлюминисценции в парах калия.

Точка синхронизма для четырехфотонной параметрической генерации смещена на 20 см^{-1} в высокочастотную сторону от перехода $5P_{3/2} - 4S_{1/2}$ [3,4]. Спектр излучения предлагаемого параметрического генератора состоял из частот вынужденного излучения на переходах $6S_{1/2} - 5P_{3/2}$ ($\nu = 2730,45 \text{ см}^{-1}$) и $6S_{1/2} - 5P_{1/2}$ ($\nu = 2749,45 \text{ см}^{-1}$) и перестраиваемой компоненты, генерируемой за счет четырехфотонной параметрической люминесценции. Частота этой ИК компоненты определяется из соотношения: $\nu_{ИК} = 2\nu_H + 20 - \nu_{5P_{3/2}-4S_{1/2}}$ ($\nu_{5P_{3/2}-4S_{1/2}} = 24720 \text{ см}^{-1}$). Максимальная мощность перестраиваемого ИК излучения генерируемого за счет четырехфотонной параметрической суперлюминесценции $I_{ИК} = 50 \text{ Вт}$ соответствовало давлению паров калия $p = 1,1 \text{ Тор}$.

Список литературы

1. Ахманов С.А. Параметрические усилители и генераторы света / С.А.Ахманов, Р.В. Хохлов // УФН. -1966.-Т 88.-В 3.-С. -465-498.
2. С.А. Четырехфотонная параметрическая суперлюминесценция в парах калия / С.А. Бахрамов, И.Г.Кирич, П.К. Хабибуллаев // Доклады АН УзССР. - 1980. - N.46.- С. 27-28.

3. Бахрамов С.А., Наблюдение резонансной четырехфотонной параметрической суперлюминесценции при двухфотонной накачке паров калия и рубидия / С.А. Бахрамов, И.Г. Кири́н, Г.Х. Тартаковский //Изв. АН СССР, Сер. физ. - 1981. – Т 45.- N 6. - С. 1059-1063.

4. Бахрамов С.А., О влиянии резонансной трехфотонной ионизации на преобразование частоты в парах щелочных металлов / С.А. Бахрамов, И.Г. Кири́н И.Г., П.К. Хабибуллаев, Н.Ш. Шаабдурахманова //Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук. - 1981. - N 5. - С.69-73.

5. Бахрамов С.А., Влиянии многофотонной ионизации на преобразование частоты в парах щелочных металлов / С.А. Бахрамов, И.Г. Кири́н И.Г., П.К. Хабибуллаев, Н.Ш. Шаабдурахманова // Квантовая электроника - 1982. -Т 9.- N 5. - С. 2386-2391.

УВЕЛИЧЕНИЕ ПОГЛОЩАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЯ В СОЛНЕЧНЫХ ЯЧЕЙКАХ ГРЕТЦЕЛЯ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Кислов Д.А., к.ф.-м.н.

Оренбургский государственный университет,
Центр лазерной и информационной биофизики, Оренбург

ВВЕДЕНИЕ

Один из способов повышения КПД сенсibilизированных красителем солнечных элементов добавление в структуру пористого слоя диоксида титана наночастиц металла.

На сегодняшний день опубликован ряд экспериментальных работ [1-4], в которых показано влияние наночастиц металла на работу ячеек, в частности на КПД. Уникальной особенностью 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).

В ячейках Гретцеля ключевым элементом конструкции являются молекулы красителя. Именно они поглощают фотоны и инжектируют фотоэлектроны в зону проводимости диоксида титана. У молекулы красителя попадающей в зону усиленного электрического поля в значительной степени меняются различные оптические характеристики [5-8], в частности сечение поглощения.

На наш взгляд изменение сечения поглощения молекул красителя наночастицами металла является ключевым эффектом при моделировании плазмонных солнечных ячеек Гретцеля.

1. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СЕНСIBILИЗИРОВАННОГО КРАСИТЕЛЕМ СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ УРАВНЕНИЯ ДИФФУЗИИ.

Работу ячеек Гретцеля в стационарном и нестационарном режимах можно описать при помощи уравнения диффузии с генерационным и рекомбинационным слагаемым:

$$G(x) + D_e \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} - R_e(x,t) = \frac{\partial n(x,t)}{\partial t}, \quad (1)$$

с начальными и граничными условиями:

<i>режим холостого хода</i>	<i>режим короткого замыка-</i>	<i>рабочий режим</i>
-----------------------------	--------------------------------	----------------------

	ния	
$\begin{cases} n(x,0) = n_{eq} \\ \frac{\partial n(0,t)}{\partial x} = 0 \\ \frac{\partial n(d,t)}{\partial x} = 0 \end{cases}$	$\begin{cases} n(x,0) = n_{eq} \\ n(0,t) = n_{eq} \\ \frac{\partial n(d,t)}{\partial x} = 0 \end{cases}$	$\begin{cases} n(x,0) = n_{eq} \\ \frac{\partial n(0,t)}{\partial x} = -\frac{j}{qD_e} \\ \frac{\partial n(d,t)}{\partial x} = 0 \end{cases}$

где, $n(x,t)$ - концентрация фотоэлектронов; n_{eq} – равновесная концентрация электронов без освещения; j - плотность тока; q - элементарный заряд; D_e - коэффициент диффузии; d – толщина пористого слоя диоксида титана (в расчетах равнялась 40 мкм).

Скорость генерации фотоэлектронов в уравнение (1), определяется законом Бугера–Ламберта – Бера:

$$G(x) = \eta_{inj} \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \alpha(\lambda) I_0 \text{Exp}[-\alpha(\lambda)x] d\lambda \quad (2)$$

где $\eta_{inj} = 0,9$ – коэффициент инжекции электронов из возбуждённых молекул красителя в зону проводимости TiO_2 ; $\alpha(\lambda)$ – коэффициент поглощения сенсibilизированной красителем плёнки диоксида титана; I_0 – интенсивность падающего света.

Скорость рекомбинации фотоэлектронов в солнечной ячейке Гретцеля можно описать выражением (3):

$$R_e(x,t) = \frac{n(x,t) - n_{eq}}{\tau_e}, \quad (3)$$

где $\tau_e = 23 \text{ мс}$ – время жизни инжектированного электрона.

Значения параметров для моделирования взяты из работ [9-12].

2. ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ПОГЛОЩАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ МОЛЕКУЛ ОРГАНИЧЕСКОГО КРАСИТЕЛЯ

Для математического описания влияния наночастиц металла на поглощающую способность молекул органического красителя была использована модель, разработанная профессором Кучеренко М.Г. [13].

Изменение скорости поглощения фотонов молекулой красителя связано с добавочным дипольным моментом, который возникает на молекуле красителя

из-за переотражённого наночастицей электромагнитного поля, падающей световой волны.

Выражение для вероятности электронного перехода в молекуле красителя с дипольным моментом p в присутствии наночастицы металла записывается следующим образом [14]:

$$w(\omega, r, \theta, \xi, \phi - \psi) = \left(\frac{pE_0}{\hbar} \right)^2 \frac{\gamma_D}{(\omega - \omega_{if})^2 + \gamma_D^2} \times \\ \times \left(\cos^2 \xi + \frac{\operatorname{Re} \beta(\omega)}{r^3} \left\{ \cos^2 \xi + 3 \cos^2 \xi \cos 2\theta + \frac{3}{2} \sin 2\xi \sin 2\theta \cos(\phi - \psi) \right\} + \right. \quad (4) \\ \left. + \frac{|\beta(\omega)|^2}{4r^6} \left\{ \cos \xi + 3 \cos \xi \cos 2\theta + 3 \sin \xi \sin 2\theta \cos(\phi - \psi) \right\}^2 \right)$$

где $\beta(\omega)$ - поляризуемость наночастицы металла, E_0 - напряженность инициирующего электрического поля.

Вероятность перехода зависит от координаты r , углов $\theta, \xi, \phi - \psi$ (задающих направление в пространстве дипольного момента перехода молекулы красителя), частоты электромагнитного поля ω , характеристик молекулы фотохрома (ω_{if} - резонансная частота перехода между основным и возбуждённым состояниями молекулы, γ_D - ширина полосы поглощения красителя). Очевидно, что первое слагаемое в (4) отвечает случаю поглощения красителя без наночастиц.

Необходимо отметить, что зависимость (4) характерны для одной пары «наночастица-краситель». Для макроскопической системы, например для окрашенного пористого слоя диоксида титана с металлическими наночастицами, нужно произвести усреднение по углам и радиальной координате.

Однако полный учет всех микропараметров модели солнечного элемента с наночастицами металлов чрезвычайно сложен в виду очень сложной геометрии системы. Для упрощения дальнейших расчетов произведем угловое и пространственное усреднение вероятности перехода в приближении однородного и изотропного распределения молекул красителя относительно наночастиц серебра.

Концентрацию наночастиц металла в пористом слое диоксида титана можно связать со средним расстоянием между наночастицами $d \sim 1/\sqrt[3]{n_{NP}}$. Тогда выражение для вероятности перехода с учетом усреднения по радиальным и угловым координатам распределения молекул красителя записывается следующим образом [14]:

$$W(\omega) = \frac{1}{V} \int_{R_{NP}}^{d/2} \left(\frac{pE_0}{\hbar} \right)^2 \frac{\gamma_D}{(\omega - \omega_{if})^2 + \gamma_D^2} \left(1 + \frac{8 \operatorname{Re} \beta(\omega)}{\pi^2 r^3} + \frac{(7\pi^2 + 8)|\beta(\omega)|^2}{5\pi^2 r^6} \right) 4\pi r^2 dr, \quad (5)$$

где, V – объем интегрирования, а R_{NP} – радиус наночастицы металла.

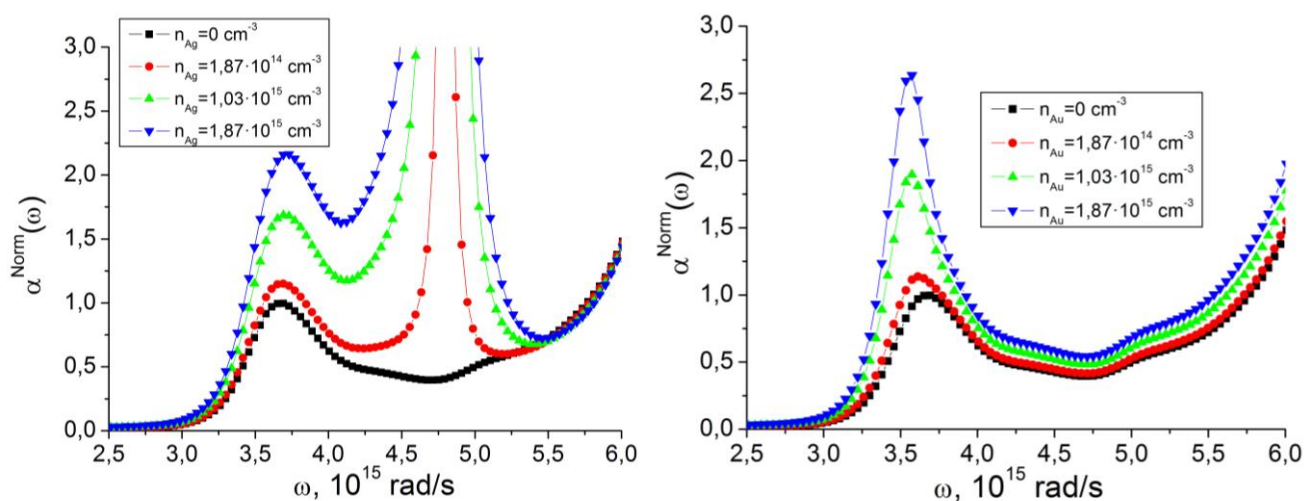
В дальнейших расчетах были использованы три концентрации наночастиц металла: $1,87 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $1,03 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $1,87 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЁТОВ

Увеличение поглощательной способности молекул красителя с помощью металлических наночастиц

При расчетах использовалось два типа наночастиц: золотые и серебряные. Для моделирования их плазмонных свойств были использованы экспериментально измеренные комплексные показатели преломления [15].

На рисунке 1 представлены нормированные спектры поглощения окрашенных антоцианином пористых электродов из диоксида титана при добавлении наночастиц металла. На графиках имеются два выраженных максимума: первый возникает из-за поглощения фотонов окрашенным диоксидом титана, а второй из-за поглощения наночастицами металла (для образцов с наночастицами золота максимумы практически совпадают).



а) б)
Рис. 1 Увеличение поглощательной способности молекул антоцианина в присутствии наночастиц металла различной концентрации: а) серебро; б) золото.

Отметим, что поглощательная способность в максимуме полосы поглощения антоцианина (509 нм) при добавлении в пористую структуру частиц металла с концентрацией $1,87 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ увеличивается больше чем в 2 раза. Как было отмечено выше, это связано с добавочным дипольным моментом, наведённым наночастицей металла на молекулу красителя.

Влияние наночастиц металла на генерацию фотоэлектронов

Плазмонное усиление поглощения молекул красителя приводит к тому, что в зону проводимости TiO_2 инжектируется больше фотоэлектронов. На рисунке 2 приведены графики зависимости генерационного слагаемого от координаты.

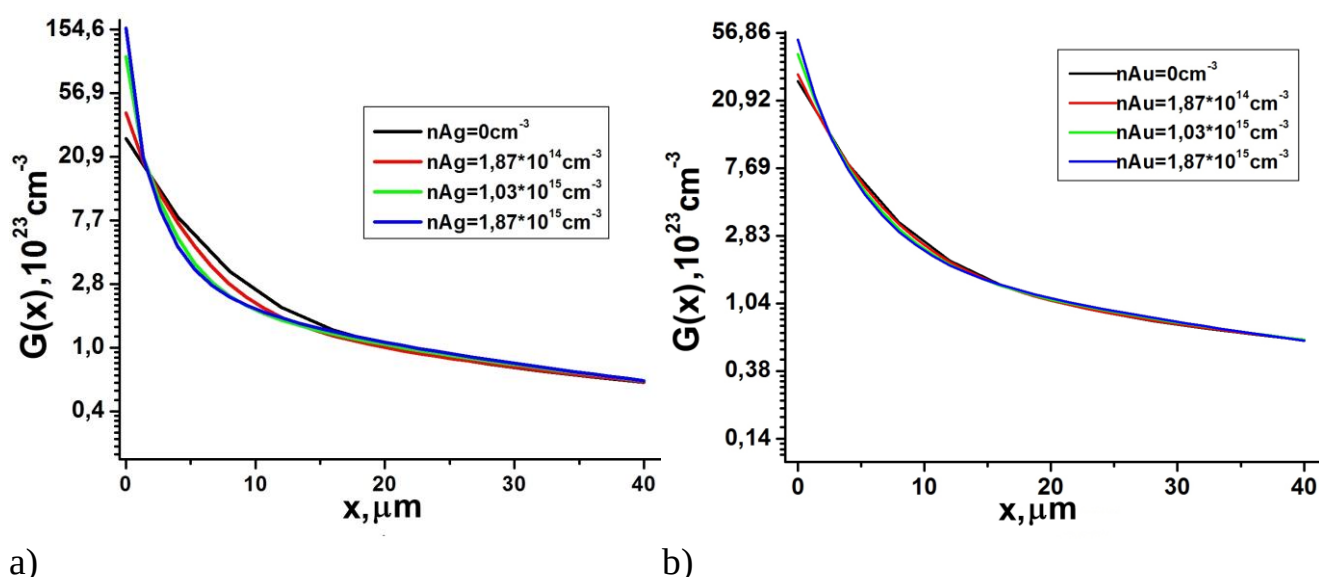
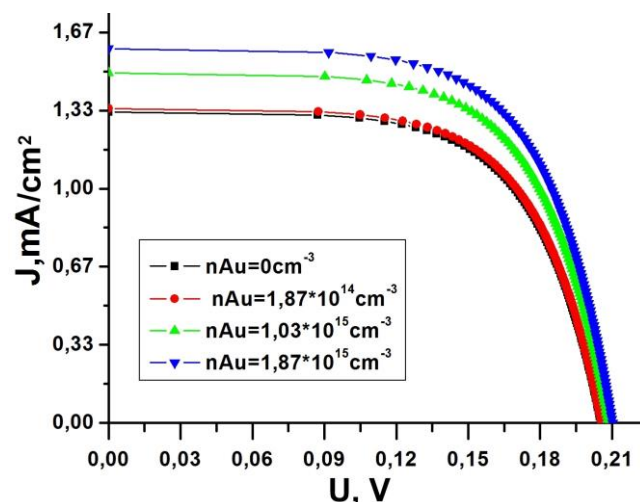
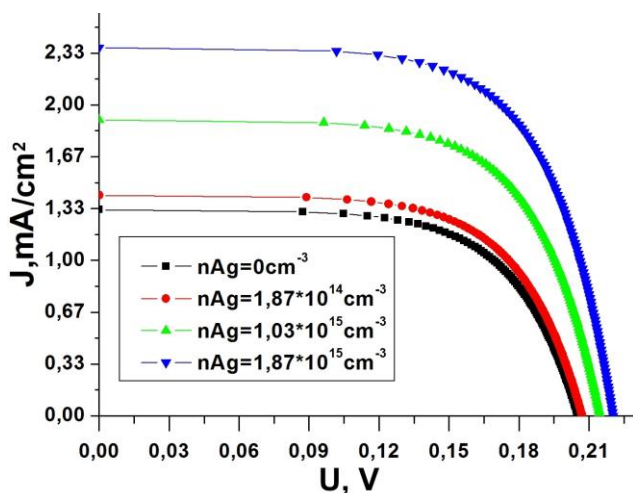


Рис. 2 Распределение инжектированных в зону проводимости пористого диоксида титана фотоэлектронов при различной концентрации наночастиц металла: а) серебро; б) золото.

В силу того, что возрастает поглощательная способность молекул красителя при добавлении в структуру наночастиц металла, в приповерхностных областях анодного слоя генерируется большее количество фотоэлектронов. Это приводит к тому, что при больших концентрациях металлических наночастиц свет меньше проникает в глубину образца. Кроме того стоит отметить, что в силу лучшего сочетания спектральных свойств антоцианина и наночастиц серебра, последние сильнее влияют на генерацию фотоэлектронов.

Влияние плазмонных наночастиц на стационарный режим работы ячеек Гретцеля

Используя полученные данные о влиянии плазмонных наночастиц на поглощательную способность молекул красителя были рассчитаны вольт-амперные характеристики ячеек Гретцеля представленные на рисунке 3. Видно, что при увеличении концентрации наночастиц серебра в структуре солнечной ячейки, плотность тока короткого замыкания увеличивается с $1,33 \text{ mA/cm}^2$ до $2,33 \text{ mA/cm}^2$, а для образцов с частицами золота плотность тока увеличивается с $1,33 \text{ mA/cm}^2$ до $1,55 \text{ mA/cm}^2$. При этом в обоих случаях незначительно увеличивается напряжение холостого хода.



a)

b)

Рис. 3 Расчетные вольт - амперные характеристики ячеек Гретцеля при различной концентрации наночастиц металла: а) серебро; б) золото.

Для более детального анализа влияния плазмонных наночастиц на стационарный режим работы ячеек Гретцеля были рассчитаны зависимости относительного КПД и фактора заполнения от концентрации наночастиц металла в анодном слое солнечных ячеек. Графики представлены на рисунках 4 и 5 соответственно. Расчёты дают прирост КПД до 20% в случае использования наночастиц золота и увеличение в 2 раза для наночастиц серебра.

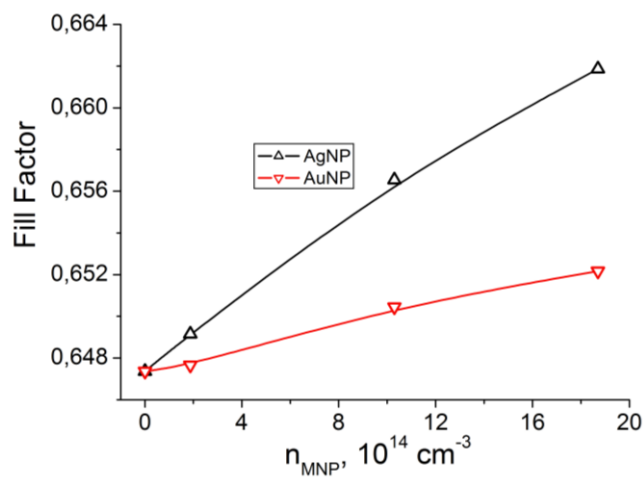
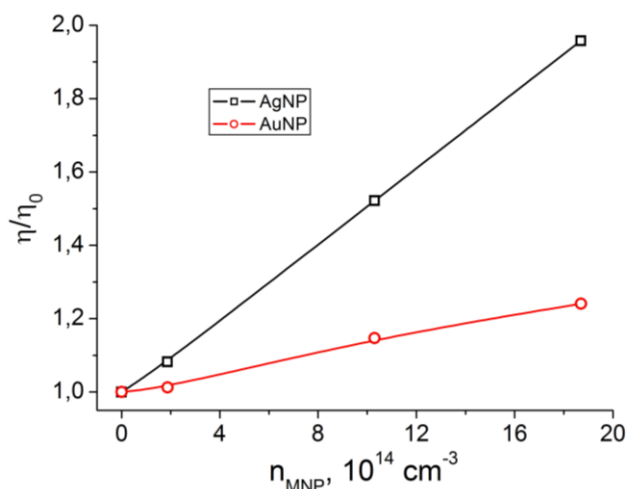


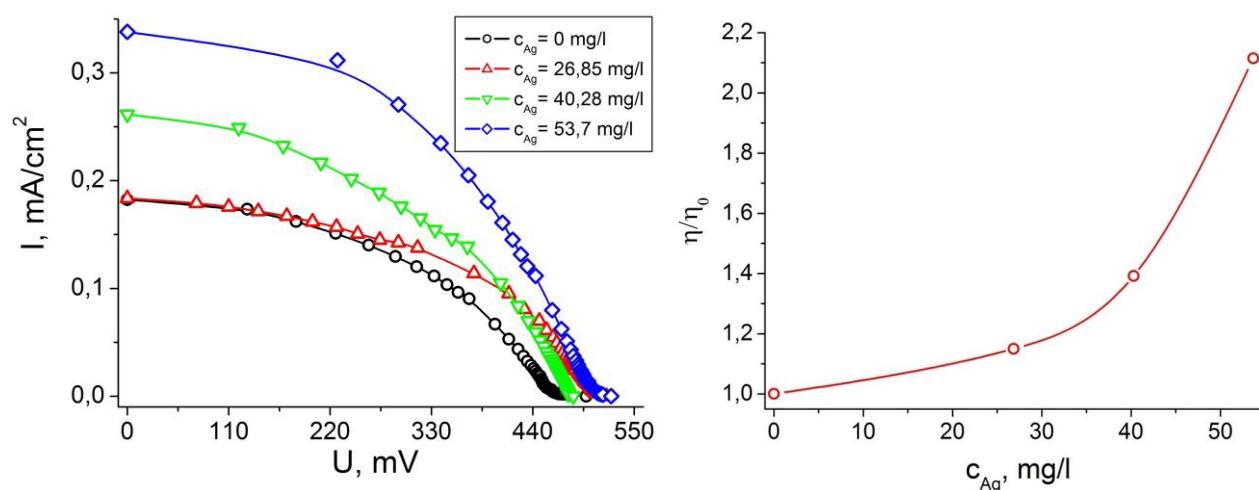
Рис 4 Зависимость относительного КПД от концентрации плазмонных наночастиц

Рис. 5 Зависимость фактора заполнения от концентрации наночастиц металла

4. СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

На рисунке 6 представлены экспериментально измеренные вольт-амперные характеристики ячеек Гретцеля и относительный КПД при добавле-

нии в конструкцию различного количества наночастиц серебра. Графики взяты из работы [1].



а) б)
Рис. 6 Результаты эксперимента [1]: а) ВАХ ячеек Гретцеля с добавлением в структуру разной концентрации наночастиц серебра; б) зависимость относительного КПД ячеек от концентрации наночастиц серебра.

Сравнение полученных результатов моделирования с результатами, представленными на рисунке 6 и в работах [2-4] дает хорошее качественное и количественное согласование.

В результате исследования показано, что одним из механизмов влияния плазмонных наночастиц на параметры работы фотоячеек является плазмонное усиление поглощательной способности молекул красителя.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-08-04132\17_a и Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (стипендия Президента Российской Федерации, № СП-1340.2015.1)

Список литературы

1. Kislov, D.A. Effect of Plasmonic Silver Nanoparticles on the Photovoltaic Properties of Graetzel Solar Cells/ D.A. Kislov // *Physics Procedia*. – 2015. – №73. – p.114-120
2. Siu-Pang Ng Plasmonic enhanced dye-sensitized solar cells with self-assembly gold-TiO₂@core-shell nanoislands / Siu-Pang Ng, XiaoQing Lu, Ning Ding, Chi-Man Lawrence Wu, Chun-Sing Lee // *Solar Energy*. – 2014. – № 99. – p.115-125
3. Qi J Highly Efficient Plasmon-Enhanced Dye-Sensitized Solar Cells through Metal@Oxide Core-Shell Nanostructure / Jifa Qi, Xiangnan Dang, Paula T. Hammond, Angela M. Belcher // *ACS Nano*. – 2011. – № 5(9). – p.7108-7116

4. Wooh S. Plasmon-enhanced photocurrent in quasi-solid-state dye-sensitized solar cells by the inclusion of gold/silica core-shell nanoparticles in a TiO₂ photoanode / Sanghyuk Wooh, Yong-Gun Lee, Muhammad Nawaz Tahir, Donghoon Song, Michael Meister, Frederic Laquai, Wolfgang Tremel, Juan Bisquert, Yong Soo Kang, Kookheon Char // *J. Mater. Chem. A*. – 2013. – №1. – p.12627-12634
5. Craighead H.G. Optical absorption of small metal particles with adsorbed dye coats / H.G.Craighead, A.M.Glass // *Opt. Lett.*. – 1981. – №6(5). – p. 248-250
6. Kucherenko M.G. Effect of Multilayer Spherical Nanoparticles with a Conducting Core on Fluorescence Quenching of Organic Luminophores / Kucherenko, M.G., Chmereva, T.M., Gadaeva, E.K. // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2014. – №81(3). – p.416-421
7. Kucherenko, M.G. Dipole Polarizabilities and Absorption Cross Sections of Two-Particle Nanoclusters of Conductive Homogeneous and Layered Particles with the Degenerate Electron Gas / Kucherenko, M.G., Nalbandyan, V.M. // *Russian Physics Journal*. – 2017. – №59 (9). – p.1425-1432
8. Kucherenko, M.G. Plasmon-activated intermolecular nonradiative energy transfer in spherical nanoreactors / Kucherenko, M.G., Kislov, D.A. // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* – 2017. – (in press) DOI: 10.1016/j.jphotochem.2017.10.020
9. Tayyan A. Dye sensitized solar cell: parameters calculation and model integration / Tayyan A. // *Journal of Electron Devices*. – 2011. – №11. – p. 616-624
10. Bavarian M. Theoretical and Experimental Study of a Dye-Sensitized Solar Cell / M. Bavarian, S. Nejati, Kenneth K. S. Lau, D. Lee, M. Soroush // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2014. – №53 (13). –p 5234–5247
11. Filipic M. Analysis of electron recombination in dye-sensitized solar cell / M. Filipič, M. Berginc, F. Smole, M. Topič // *Current Applied Physics*. – 2012. – №12. – p. 238-246
12. Andrade L. Phenomenological modeling of dye-sensitized solar cells under transient conditions / L. Andrade, J. Sousa, H. Aguilar Ribeiro, A. Mendes // *Solar Energy*. – 2011. – № 85. – p. 781-793
13. Зейниденов А.К. Влияние наночастиц серебра на электронные переходы в молекулах красителей и генеральные характеристики жидкостных лазеров на их основе / Зейниденов А.К., Ибраев Н.Х., Кучеренко М.Г. // *Вестник ОГУ*. – 2014. – №9 (170). – с. 96 – 102
14. Русинов А.П. Влияние наночастиц серебра на оптические спектры поглощения молекул органических красителей в полимерных растворах и пленках / Русинов А.П. Кучеренко М.Г. // *Вестник ОГУ*. – 2015. – №15 (188). – с.195 – 202
15. Johnson P. B. Optical Constants of the Noble Metals / Johnson P. B., Christy R. W. // *Phys. Rev. B*. – 1972. – №6. – p.4370- 4379

РАСЧЕТ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ, АТОМАРНЫХ КЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА И МОЛЕКУЛЫ АНТОЦИАНИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕСТАЦИОНАРНОЙ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Кручинин Н. Ю., канд. физ.-мат. наук
Центр лазерной и информационной биофизики,
Оренбургский государственный университет

Нестационарная теория функционала плотности (TDDFT) описывает изменения электронной плотности в основном состоянии, вызванным внешним потенциалом. При линейном отклике TDDFT вычисляется изменение электронной плотности в первом порядке теории возмущений, что может быть использовано для расчета распределений силы осциллятора молекул и наночастиц [1].

Если приложить к электронам наноструктуры импульсное электрическое поле (I - величина импульса), то это поле индуцирует нестационарное возмущение электронной плотности. Нестационарный дипольный момент $d(t)$:

$$d(t) = \int d\mathbf{r} \sum_i |\psi_i(\mathbf{r}, t)|^2 = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}, t). \quad (1)$$

Используя преобразование Фурье можно получить дипольную поляризуемость:

$$\alpha(\omega) = -\frac{e^2}{I} \int_0^T dt \exp(i\omega t) d(t). \quad (2)$$

Спектр поглощения может быть получен из выражения для дипольной силовой функции:

$$S(\omega) = \frac{2m\omega}{\pi\hbar e^2} \text{Im}\alpha(\omega), \quad (3)$$

где сечение оптического поглощения:

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi\omega}{c} \text{Im}\alpha(\omega). \quad (4)$$

Для несимметричных молекул и наночастиц сечение оптического поглощения связано с мнимой частью диагональных элементов тензора динамической поляризуемости, поэтому производятся расчеты в трех независимых направлениях, а для сферически симметричных наносистем количество расчетов может быть уменьшено до одного [1-2].

Для расчетов использовался программный комплекс Octopus 6.0 [3]. Были получены зависимости дипольной силовой функции для фуллеренов C₂₀, C₃₈, C₆₀ и C₈₀ (рисунок 1). Расчеты были проведены с использованием псевдопотенциала Трулье-Мартинса. Параметры расчета: сферическая форма короб-

ки моделирования радиусом 1.2 нм, расстояние между точками в сетке 0.25 нм, 5000 шагов, шаг времени $0.002 \hbar/\text{эВ}$.

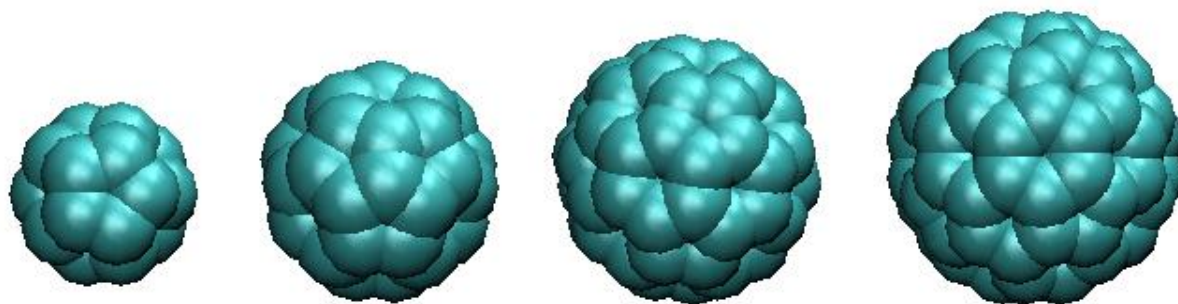


Рис. 1. Фуллерены C20, C38, C60 и C80

На рисунке 2 изображены зависимости распределения дипольных силовых функций, полученных для фуллеренов C20, C38, C60 и C80 от энергии $E = \hbar\omega$. Наблюдаются две области с высоким значением дипольной силовой функции: на участке 4-7 эВ и на участке 13-35 эВ. Первый участок соответствует переходам между молекулярными орбиталями фуллеренов, второй соответствует коллективному возбуждению электронов.

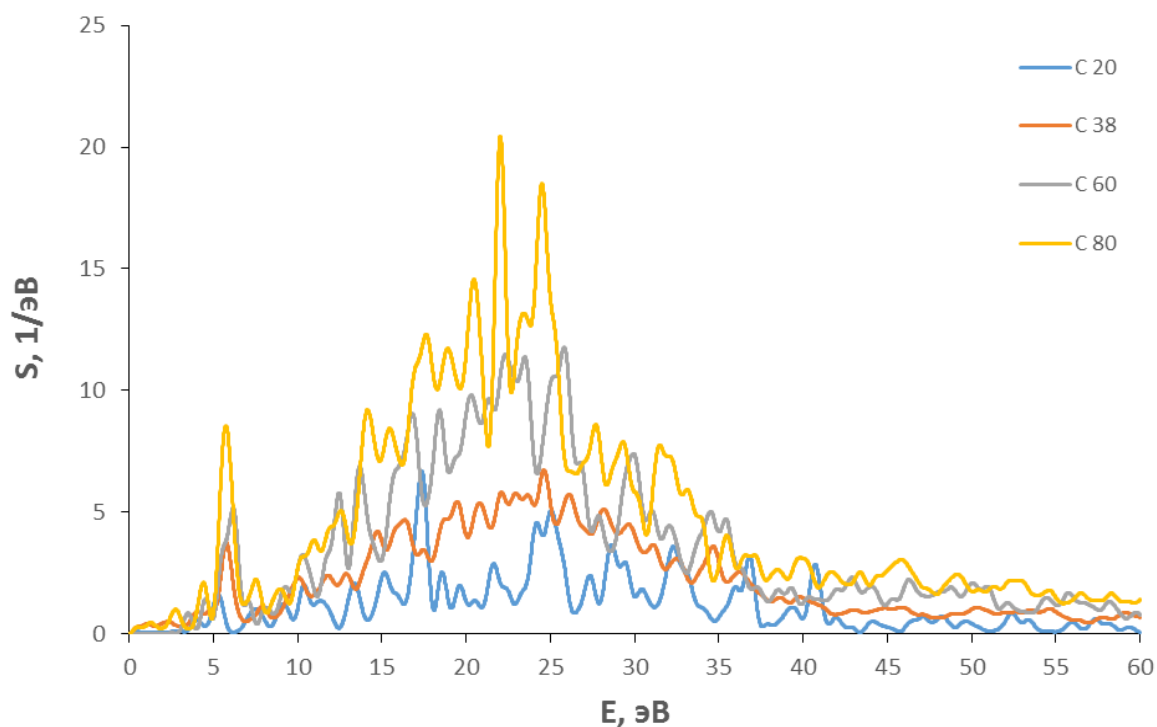


Рис. 2. Распределения дипольных силовых функций фуллеренов C20, C38, C60 и C80

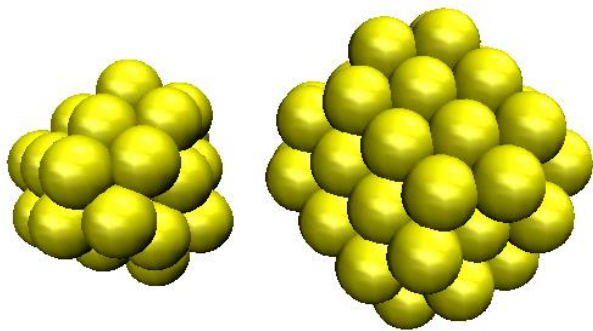


Рис. 3. Атомарные кластеры золота Au32 и Au80

Также были рассчитаны дипольные силовые функции для атомарных кластеров золота из 32 и 80 атомов (рисунок 3) [4], которые изображены на рисунке 4. Для расчетов был использован псевдопотенциал Трулье-Мартинса. Параметры расчета для кластера Au32: сферическая форма коробки моделирования радиусом 1.2 нм, расстояние между точками в сетке 0.25 нм, 5000 шагов, шаг времени 0.002 $\hbar/\text{эВ}$. Для кластера Au80 коробка моделирования построена путем добавления сфер, созданных вокруг каждого атома радиусом 0.5 нм. Спектры характеризуются пиками дипольной силовой функции на участке 7-8 эВ и 22-25 эВ. Пик на участке 7-8 эВ обусловлен возбуждениями плазмонного типа, а на участке 22-25 эВ - атомный гигантский резонанс, образованный за счет возбуждения электронов на 5d атомной оболочке [5].

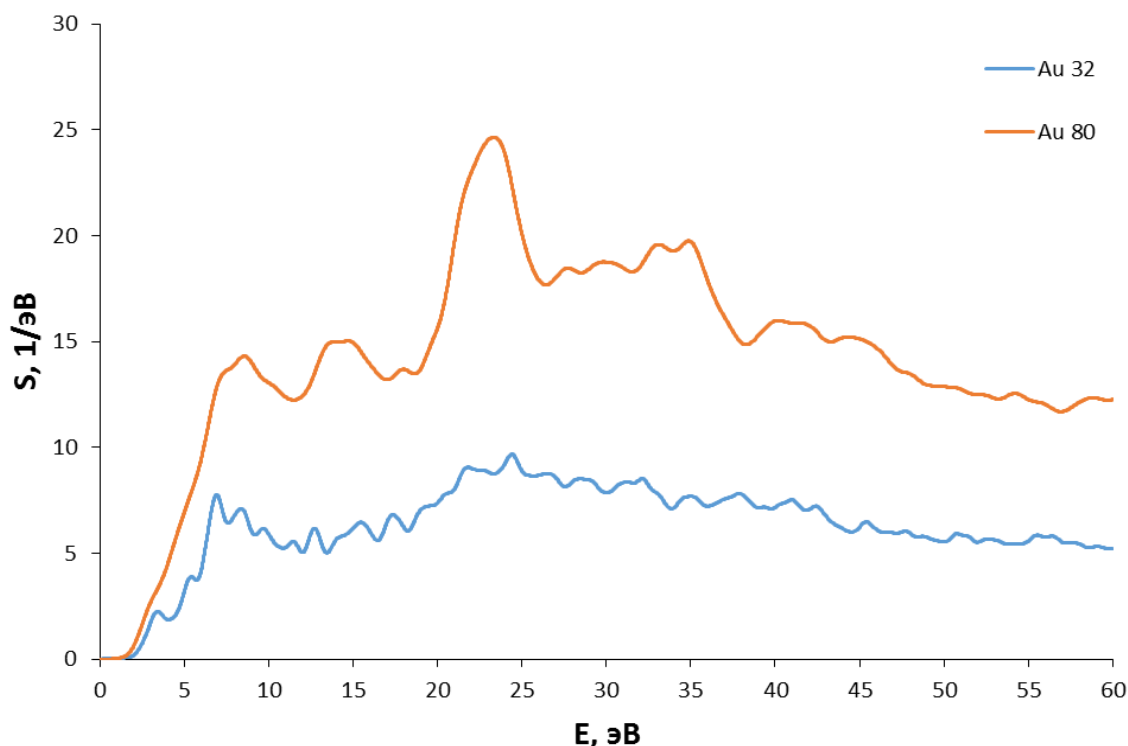


Рис. 4. Распределения дипольных силовых функций атомарных кластеров золота Au32 и Au80

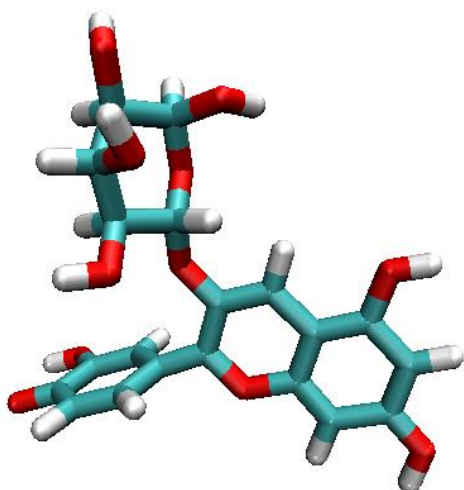


Рис. 5. Молекула антоцианина

Был проведен расчет дипольной силовой функции для молекулы антоцианина (рисунок 5). Расчет производился для нейтральной молекулы и положительно заряженной зарядом, равном одному элементарному, что соответствует нахождению молекулы в растворе воды (рисунок 6). Представлены распределения дипольной силовой функции в диапазоне от 0 до 60 эВ (рисунок 6А), а также более детально в видимой области спектра (рисунок 6Б). Наблюдаются существенные отличия в спектрах поглощения в видимой части спектра, в остальной части спектра кривые зависимостей дипольной силовой функции почти полностью совпадают. Параметры расчета: сферическая форма коробки моделирования радиусом 1.2 нм, расстояние между точками в сетке 0.2 нм, 5000 шагов, шаг времени 0.002 $\hbar/\text{эВ}$.

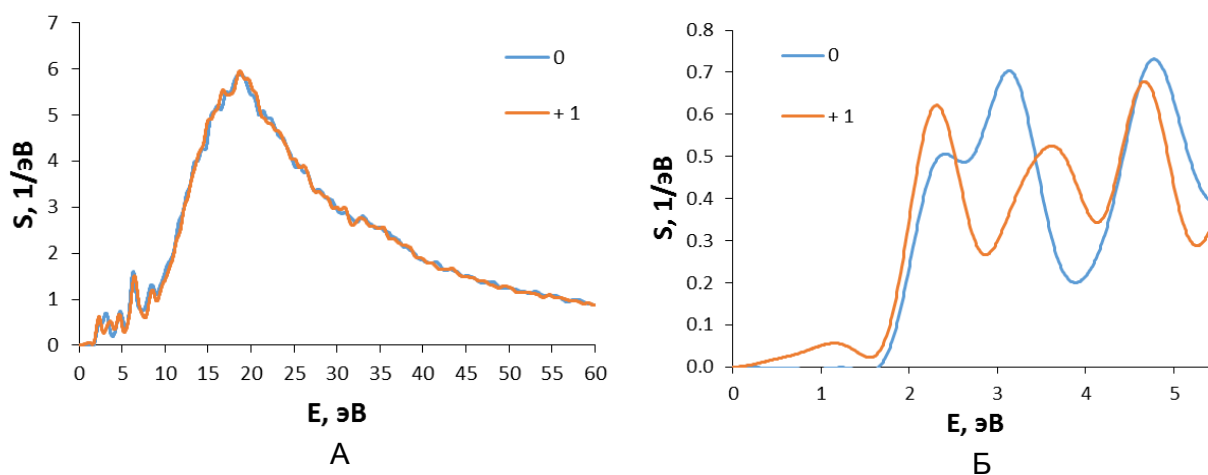


Рис. 6. Распределение дипольных силовых функций молекулы антоцианина нейтральной (0) и положительно заряженной (+1) (0 – 60 эВ (А) и 0-5.5 эВ (Б))

Таким образом, с использованием метода линейного отклика нестационарной теории функционала плотности были получены спектры поглощения фуллеренов и золотых наночастиц разного размера, а также молекулы антоцианина: нейтральной и с положительным зарядом, равном одному элементарному. Результаты могут быть использованы при создании разнообразных устройств с использованием наночастиц и молекул красителей, таких как сенсоры, солнечные элементы.

Список литературы

1. Yabana, K. *Real-time, real-space implementation of the linear response time-dependent density-functional theory* / K. Yabana, T. Nakatsukasa, J.-I. Iwata, G. F. Bertsch // *Phys. stat. sol. (b)*. – 2006. – V. 243. – N. 5, – P. 1121–1138.
2. Castro, A. *Optical Properties of Nanostructures from Time-Dependent Density Functional Theory* / A. Castro, M.A.L. Marques, J.A. Alonso, A. Rubio // *J. Comput. Theor. Nanosci.* – 2005. – V.1. – P. 1–24.
3. Andrade, X. *Real-space grids and the Octopus code as tools for the development of new simulation approaches for electronic systems* / X. Andrade, D. A. Strubbe, U. De Giovannini, A. H. Larsen, M. J. T. Oliveira, J. Alberdi-Rodriguez, A. Varas, I. Theophilou, N. Helbig, M. Verstraete, L. Stella, F. Nogueira, A. Aspuru-Guzik, A. Castro, M. A. L. Marques, A. Rubio // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – V. 17. – P. 31371-31396.
4. Doye, J.P.K. *Global minima for transition metal clusters described by Sutton-Chen potentials* / J.P.K. Doye and D.J. Wales // *New J. Chem.* – 1998. – V. 22. – P. 733-744.
5. Verkhovtsev, A.V. *Electron production by sensitizing gold nanoparticles irradiated by fast ions* / A.V. Verkhovtsev, A.V. Korol, A.V. Solov'yov // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119: 20. – P. 11000-11013.

КОНФОРМАЦИОННАЯ СТРУКТУРА ПОЛИФЕНИЛЕНВИНИЛЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ

Кручинин Н. Ю., канд. физ.-мат. наук,
Кучеренко М. Г., д-р физ.-мат. наук, профессор
Центр лазерной и информационной биофизики,
Оренбургский государственный университет

При установлении закономерностей экситон-плазмонного взаимодействия в наносистемах, представляющих собой наночастицы и нанотрубки с макромолекулярной оболочкой, важным является изучение характера расположения и конформационной структуры макромолекулярной цепи. Одной из таких систем является углеродная нанотрубка с адсорбированной макромолекулой полифениленвинилена [1-3].

Согласно статистической теории распределения плотности звеньев полимерной цепи на поверхностях адсорбентов [4], плотность звеньев макроцепи $n(\mathbf{r})$ определяется функцией $\psi(\mathbf{r})$:

$$n(\mathbf{r}) = \text{const } \psi^2(\mathbf{r}). \quad (1)$$

Ранее была определена радиальная зависимость концентрации звеньев на поверхности цилиндрической наночастицы с δ -функциональной ямой, моделирующей притяжение звеньев полимерной молекулы к поверхности наночастицы [5]:

$$\begin{cases} \psi_I = A \left(I_0(qr) - K_0(qr) \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)} \right), & R < r < r_0 \\ \psi_{II} = AK_0(qr) \left(\frac{I_0(qr_0)}{K_0(qr_0)} - \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)} \right) & r_0 < r < \infty \end{cases}, \quad (2)$$

где I_0 и K_0 функции Бесселя мнимого аргумента нулевого порядка первого и второго рода, а параметр q находится из уравнения:

$$K_0(qr_0)I_0(qr_0) = \frac{a^2 k_B T}{6\alpha r_0} + K_0^2(qr_0) \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)}, \quad (3)$$

где a – размер мономера, α – глубина потенциальной ямы.

В работе [3] для определения характера размещения звеньев макромолекулы полифениленвинилена размером 100 звеньев на поверхности углеродной нанотрубки было проведено молекулярно-динамическое моделирование (МД-моделирование) в вакууме и в воде при постоянной температуре. Однако, углеродные нанотрубки и полифениленвинилена плохо растворяются в воде, поэтому часто их растворяют в толуоле [2].

В данной работе было проведено МД-моделирование в воде и в толуоле макромолекулы полифениленвинилена размером 250 звеньев на поверхности

однослойной углеродной нанотрубки длиной 15 нм, диаметром 4.05 нм, хиральностью $n=30$ и $m=30$. В стартовой конфигурации макромолекула полифениленвинилена располагалась на небольшом расстоянии от поверхности углеродной нанотрубки и была предварительно свернута в неравновесную клубковую структуру.

МД-моделирование производилось с использованием программного комплекса NAMD 2.12 [6] при постоянной температуре 300 К. Шаг моделирования составлял 0.001 пс, атомы нанотрубки фиксировались. Для поддержания температуры использовался термостат Берендсена. В воде МД-моделирование производилось до 15 нс, в толуоле - до 30 нс. Для полифениленвинилена и толуола использовалось силовое поле CHARMM General Force Field (CGenFF) [7-8]. Параметры для атомов углерода нанотрубки задавались такими же, как и для атомов типа CA силового поля CHARMM22 [9], которые используются для описания молекул бензола [10]. При моделировании в воде молекулярная система помещалась в ячейку с периодическими граничными условиями (размер ячейки по оси x - 26 нм, по осям y и z - 20 нм). Электростатический и Ван-дер-Ваальса потенциалы обрезались на расстоянии 2 нм. Для расчета дальнедействующих электростатических взаимодействий использовался метод частица-сетка Эвальда (PME) [11].

По результатам МД-моделирования рассчитывалось радиальное распределение средней концентрации атомов макромолекулы на поверхности углеродной нанотрубки по трем произведенным модельным расчетам $\langle n(r) \rangle$. Далее проводилась аппроксимация полученной радиальной концентрации формулами (1-3).

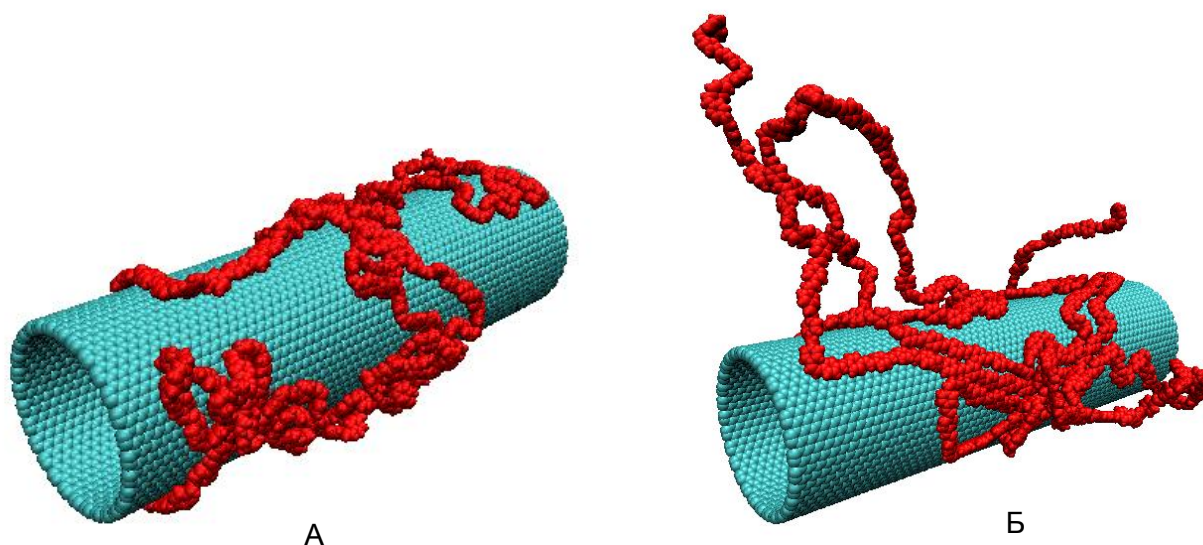


Рис. 1. Макромолекула полифениленвинилена размером 250 звеньев на поверхности углеродной нанотрубки после МД-моделирования в воде (А) и в толуоле (Б)

На рисунке 1 изображена макромолекула полифениленвинилена из 250 звеньев после МД-моделирования на поверхности углеродной нанотрубки в воде спустя 15 нс (рисунок 1А) и в толуоле спустя 30 нс (рисунок 1Б) из одной стартовой конфигурации. Видно, что при МД-моделировании в воде макромо-

лекула полифениленвинилена полностью адсорбировалась на поверхности нанотрубки, а при МД-моделировании в толуоле наблюдается появление значительных по размеру петель макроцепи, которые не адсорбировались на поверхности. Это согласуется с плохой растворимостью полифениленвинилена в воде и хорошей в толуоле.

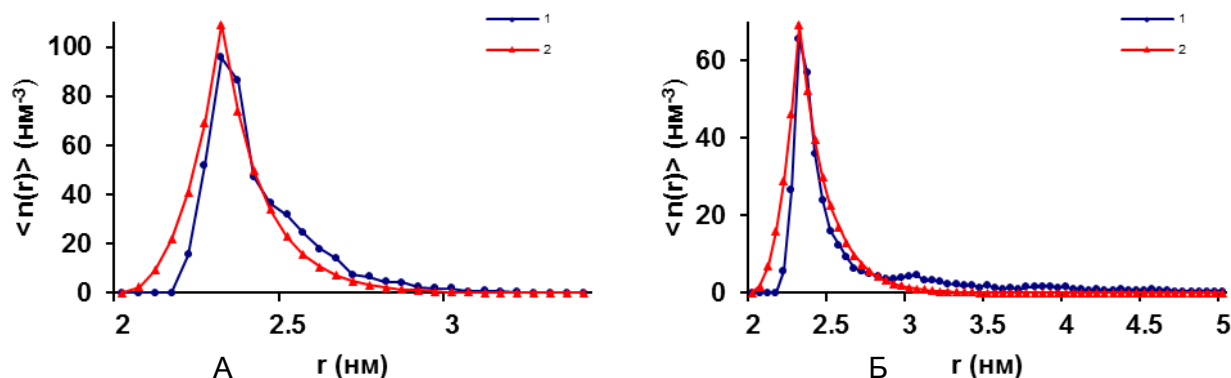


Рис. 2. Радиальная зависимость средней концентрации атомов полифениленвинилена после МД-моделирования в воде (А, 1) и в толуоле (Б, 1), аппроксимирующие кривые (А, 2) и (Б, 2).

На рисунке 2 изображены распределения средней радиальной концентрации атомов полифениленвинилена на поверхности углеродной нанотрубки после МД-моделирования в воде (рисунок 2А) и в толуоле (рисунок 2Б), а также аппроксимирующие кривые к ним согласно формулам (1-3). При МД-моделировании в воде атомы макроцепи удалены от оси нанотрубки максимум на 3.4 нм, максимум радиальной концентрации находится на расстоянии 2.3 нм, а радиальная концентрация при этом достигает значения 95.7 нм^{-3} . Параметры аппроксимирующей кривой: α равен $0.009 \text{ эВ} \cdot \text{нм}$, а параметр q равен 3.7 нм^{-1} .

При МД-моделировании в толуоле атомы полифениленвинилена удалены от оси нанотрубки максимум на 10.7 нм (на рисунке 2Б профиль радиальной концентрации ограничен на расстоянии 5 нм), максимум радиальной концентрации находится на расстоянии 2.3 нм, радиальная концентрация при этом достигает значения 65.8 нм^{-3} . Параметры аппроксимирующей кривой: параметр α равен $0.007 \text{ эВ} \cdot \text{нм}$, а параметр q равен 2.6 нм^{-1} .

Таким образом, конформационные структуры полифениленвинилена на поверхности углеродной нанотрубки при МД-моделировании в воде и толуоле значительно отличаются, что связано с взаимодействием макромолекулы с молекулами толуола.

Данные результаты могут быть использованы для описания особенностей экситон-плазмонного взаимодействия в таких наносистемах, а также при создании разнообразных сенсоров на основе подобных наноструктур.

Список литературы

1. Кучеренко, М.Г. Межмолекулярный безызлучательный перенос энергии в кластерах с плазмонными наночастицами / М. Г. Кучеренко, В.Н.

Степанов, Н. Ю. Кручинин // *Оптика и спектроскопия. МАИК.* – 2015. – Т. 115, № 1. – С. 86-93.

2. Степанов, В.Н. Влияние углеродных нанотрубок на собственную люминесценцию растворов полифениленвинилена / В.Н. Степанов // *Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры: материалы Всероссийской научно-методической конференции.* – Оренбург. – 2017. – С. 1848-1853.

3. Кручинин, Н.Ю. Молекулярно-динамическое моделирование макромолекулы полифениленвинилена на поверхности однослойной углеродной нанотрубки / Н. Ю. Кручинин, М. Г. Кучеренко // *Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры: материалы Всероссийской научно-методической конференции.* – Оренбург. – 2017. – С. 1767-1772.

4. Гросберг, А. Ю. Статистическая физика макромолекул / А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов // М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит. – 1989. – 344 с.

5. Кучеренко, М.Г. Кинетика диффузионно-контролируемых фотореакций в приповерхностном слое фуллерен-тубуленовой наночастицы с адсорбированной полимерной цепью / М.Г. Кучеренко, С.В. Измоденова, Т.М. Чмерева, Н.Ю. Кручинин, Н.С. Подрезова // *Вестник ОГУ.* – 2013. – № 9.-С. 100-109.

6. Phillips, J.C. Scalable molecular dynamics with NAMD / J.C. Phillips, R. Braun, W. Wang, J. Gumbart, E. Tajkhorshid, E. Villa, C. Chipot, R.D. Skeel, L. Kale, K. Schulten // *Journal of Computational Chemistry.* – 2005. – V. 26. – P. 1781-1802.

7. Vanommeslaeghe, K. CHARMM General Force Field: A Force field for Drug-Like Molecules Compatible with the CHARMM All-Atom Additive Biological Force Field / K. Vanommeslaeghe, E. Hatcher, C. Acharya, S. Kundu, S. Zhong, J. Shim, E. Darian, O. Guvench, P. Lopes, I. Vorobyov, A. D. MacKerell Jr. // *J. Comput. Chem.* – 2010. – 31. – P. 671-690.

8. Yu, W. Extension of the CHARMM General Force Field to Sulfonyl-Containing Compounds and Its Utility in Biomolecular Simulations / W. Yu, X. He, K. Vanommeslaeghe, A. D. MacKerell Jr. // *J. Comput. Chem.* – 2012. – V. 33. – P. 2451-2468.

9. MacKerell Jr., A. D. All-atom empirical potential for molecular modeling and dynamics studies of proteins / A. D. MacKerell Jr., D. Bashford, M. Bellott, R. L. Dunbrack Jr., J. D. Evanseck, M. J. Field, S. Fischer, J. Gao, H. Guo, S. Ha, D. Joseph-McCarthy, L. Kuchnir, K. Kuczera, F. T. K. Lau, C. Mattos, S. Michnick, T. Ngo, D. T. Nguyen, B. Prodhom, W.E. Reiher III, B. Roux, M. Schlenkrich, J. C. Smith, R. Stote, J. Straub, M. Watanabe, J. Wiorkiewicz-Kuczera, D. Yin, M. Karplus // *Journal of Physical Chemistry B.* – 1998. – V. 102. – P. 3586-3616.

10. Zhu, F. Water and Proton Conduction through Carbon Nanotubes as Models for Biological Channels / F. Zhu, K. Schulten // *Biophysical Journal Volume.* – 2003. – V. 85. – P. 236-244.

11. Darden, T. *Particle mesh ewald: An $n \log(n)$ method for ewald sums in large systems* / T. Darden, D. York, L. Pedersen // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98, – P. 10089-10092.

АНАЛИЗ УСВОЕНИЯ КЛЮЧЕВЫХ ПОНЯТИЙ КУРСА ФИЗИКИ В САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЕ СТУДЕНТА-БУДУЩЕГО ИНЖЕНЕРА

**Кучеренко М.А., к.п.н.
Оренбургский государственный университет**

В процессе изучения курса физики в высшей школе происходит развитие ранее усвоенных и формирование системы новых основополагающих понятий, законов, теорий и методов познания науки. В условиях имеющегося распределения академических часов планируемая внеаудиторная учебная деятельность студента по изучению отдельных разделов учебной дисциплины становится едва ли не ведущей формой организации учебного процесса в современном вузе.

В данном контексте выделим и рассмотрим особенности усвоения понятийной базы курса физики на материале анализа продуктов познавательной деятельности студентов электроэнергетического факультета, окончивших изучение дисциплины в весеннем семестре 2016-2017 учебного года. В этом ключе отметим, что для деятельности самостоятельной работы нами создан обучающий комплекс, обеспечивающий все основные структурные компоненты деятельности учащихся, а именно: постановку конкретной цели и учебных задач; набор стратегий для реализации цели и решения учебных задач; собственно основу для исполнительского звена и контрольно-коррекционных действий студента. Указанный разработанный комплекс включает:

1. Учебно-методическое пособие «Стратегии смыслового чтения по физике», помогающее организовать взаимодействие читателя-студента с учебным текстом до, во время и после чтения на основе применения специфических герменевтических техник и принципов, вопросно-ответных методик, контекстного метода, специальных логических средств, психологических и семиотических приемов [1].

2. Практикум «Самостоятельная работа с учебным текстом по физике», обеспечивающий самостоятельный герменевтически-феноменологический анализ учебного текста по физике [2].

3. Методические указания для самостоятельной работы «Тестовые задания по курсу общей физики» как основу для саморегуляции и самоконтроля усвоения содержания учебной дисциплины учащимся [3].

Безусловно, определяющим компонентом эффективного самостоятельного учения является ее мотивационная составляющая. В связи с этим мы провели диагностику мотивов учебной деятельности по методике А.А. Реан, В.А. Якунина в модификации Н.Ц. Бадмаевой, опросник которой включает 34 утверждения по 7 различным шкалам [4]. Оценка каждого утверждения анкеты производилась по 5-балльной системе: 1 балл выявлял мотив минимальной значимости, соответственно 5 баллов предполагает максимально значимый для студента мотив учебной деятельности. Результаты анкетирования 59 участни-

ков – студентов трех учебных групп первого курса электроэнергетического факультета (16ТТ (ба) ЭоП; 16ЭЭ (ба)-2; 16ЭЭ(ба)-3) приведены на рисунке 1.

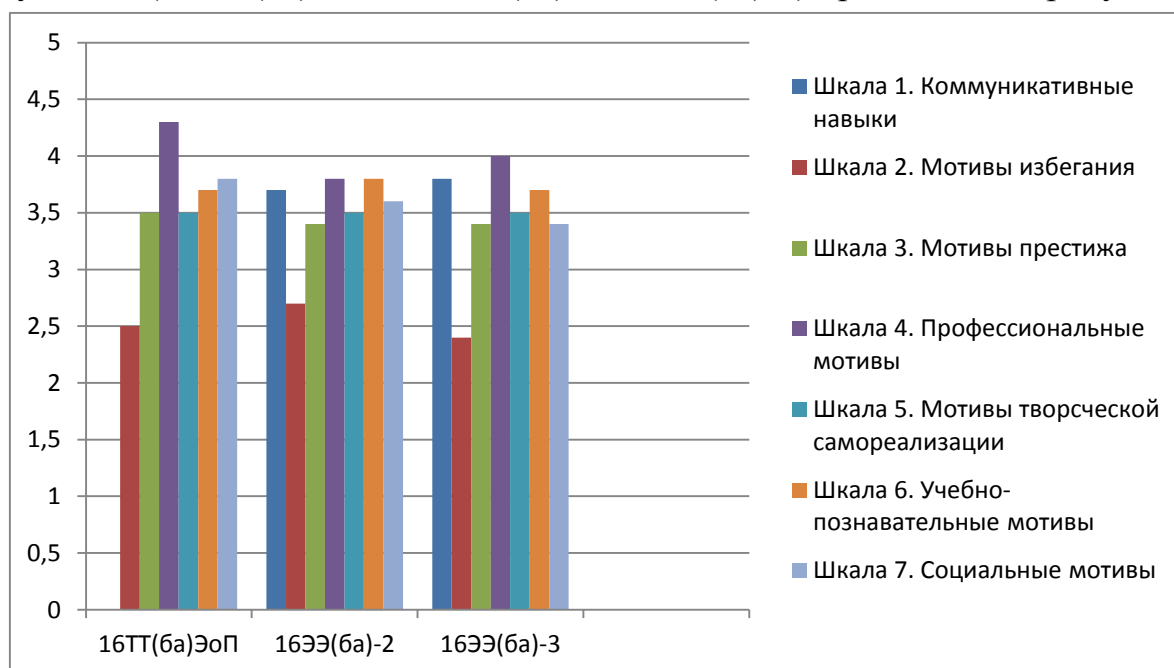


Рисунок 1. Мотивы учебной деятельности студентов

Обращает на себя внимание доминирование у учащихся профессиональных, коммуникативных и социальных мотивов, что соотносится с известными социально-психологическими и возрастными характеристиками юношеского развития, к которым, в частности, относятся: расширение диапазона социальных ролей вместе с качественным их изменением; выдвижение учебно-профессиональной деятельности как ведущей; особая значимость качественного общения со сверстниками вместе с потребностью в самоидентификации и постоянной рефлексии [5,6,7]. Вместе с тем, и учебно-познавательные мотивы, связанные с потребностью в приобретении глубоких и прочных знаний, готовностью к очередным занятиям и успешной учебой, являются, как следует из диаграммы, существенно значимыми для студентов - участников опроса.

Анализ усвоения ключевых понятий был проведен на основе изучения письменных работ студентов по выбранному тематическому разделу курса физики, характеристика методического аппарата которого (§8.4 практикума «Самостоятельная работа с учебным текстом по физике» [2, с.96-105] по теме «Основные достижения и проблемы субъядерной физики», на изучение которой отводится 7 академических часов) представлена в таблице 1. Существенно, что вопросы по содержанию обозначенной темы входят в итоговый контроль (экзамен) и не включены в рассмотрение на лекционных, семинарских и практических занятиях. Вместе с тем предусмотрено, что студенты могут получить установочные, тематические или проблемные индивидуальные консультации по графику, предложенному преподавателем-лектором, или воспользоваться спецификой проведения лабораторного практикума для получения ответа-справки в целях разрешения возникших трудностей в поиске и обработке учебной информации по физике. Поясним и следующее: под воспроизводящими действиями и операциями мы понимаем ознакомительное, изучающее или

поисковое чтение, направленное на извлечение основной информации из учебного текста с помощью вопросно-ответных методик и приемов маркировки ключевых опор и понятий; проблемно-поисковая работа студента предполагает частичное применение арсенала герменевтических средств для понимания учебного текста без существенной трансформации авторского текста; рефлексивный же характер чтения обусловлен, кроме герменевтических средств, обращением к кодам различных авторов, самостоятельным перекодированием, пониманием и имплицитной информации учебного текста; продуктивная деятельность - это объективирование собственного понимания в виде различных осознанных структурно-семантических структур и выход на обобщение содержания, демонстрирующее фонетическое, семантическое, синтаксическое, логическое и контекстуальное понимание учебного текста по физике.

Таблица 1-Анализ методического аппарата §8.4 Основные достижения и проблемы субъядерной физики практикума «Самостоятельная работа с учебным текстом по физике»

Тема	Доля учебных вопросов и заданий, ориентированных на различные виды деятельности студентов в самостоятельной работе				
Основные достижения и проблемы субъядерной физики	Воспроизводящую	Проблемную, поисковую	Рефлексивную, оценочную	Продуктивную, творческую	Всего
	23	50	23	4	100 %

В текущем контроле усвоения учебного материала по теме «Основные достижения и проблемы субъядерной физики» участвовало 93 студента, которые выполняли задания по 4 вариантам, включающим:

- Составление словаря на основе правила определения понятий через ближайший род и видовое отличие.
- Оперирование новыми понятиями при составлении предложений, отражающих признаки, связи и отношения данного понятия с другими, известными ранее.
- Создание карты понятий с выявленными логическими связями между понятиями.
- Письменный рассказ по ключевым опорам тематического текста.
- Дополнение или создание таблиц сравнения, классификации и обобщения учебной информации.
- Выбор подписи к различным способам кодирования физической информации и составление необходимых пояснений к ним.

- Разработку заготовки для электронных слайдов, предназначенных для объяснения частных вопросов темы.
- Создание денотатного графа темы или сопутствующих подтем.
- Обобщение содержания темы как результат самостоятельного процесса понимания учебного текста по физике.

В таблице 2 приведены количественные характеристики усвоения новых понятий по названной теме в группах 16ЭЭ(ба)-1,2,3, 4 и в группе 16ТТ(ба)-ЭоП. Обратим внимание на то, что для количественного анализа усвоения учебной информации учащимися нами была составлена эталонная карта понятий подтемы «Элементарные частицы: основные свойства; характеристики; классы взаимодействий» с центральным «родовым» («элементарная частица») и 8 «видовыми» (бозоны, фермионы, лептоны, адроны, мезоны, барионы, античастицы, кварки) понятиями, графически отражающая понимание связей и отношений между ними, а также конкретизацию их объема и содержания. В таблице представлены показатели для студентов, выполнявших задание 4 варианта работы текущего контроля.

Очевидно, что количественные показатели усвоения ключевых понятий подтемы «Элементарные частицы: основные свойства; характеристики; классы взаимодействий» указывают на то, что учащиеся:

1. Затруднены не только в отделении существенных признаков понятий от несущественных, но и в раскрытии самого содержания понятия.

2. Плохо усваивают связи и отношения между ключевыми понятиями. В частности, такие, как отношения подчинения и соподчинения.

3. Не конкретизируют видовые признаки понятий, принадлежащих к общему роду.

Таблица 2 - Количественные характеристики усвоения ключевых понятий

Критерии усвоения понятий	Группы студентов электроэнергетического факультета (среднее количество усвоенных связей между понятиями в %)				
	16ЭЭ(ба)-1	16ЭЭ(ба)-2	16ЭЭ(ба)-3	16ЭЭ(ба)-4	16ТТ(ба)-ЭоП
1. Выделение признаков «родового понятия» «элементарная частица» (5 признаков по эталонной карте)	60	20	20	20	40
2. Установление связи «род-вид» между понятием «элементарная частица» и 9 «видовыми» понятиями	50	13	38	20	50
3. Установление связи	0	50	50	50	0

«род-вид» между адронами и мезонами, между адронами и барионами					
4. Установление связи «целое-часть» между адронами и кварками	100	100	0	100	100

Сложившаяся ситуация, как результат самостоятельной учебной деятельности студентов обусловлена, на наш взгляд, следующими основными обстоятельствами:

- Специфика подтемы заключается в существенной нагрузке на память учащегося (должны быть усвоены 2 закона сохранения, особенности 4-х типов фундаментальных взаимодействий в мире элементарных частиц, объем и содержание 11 новых понятий) без опоры на конкретно-чувственное восприятие природной действительности.

- Недостаточно использован потенциал всех форм аудиторных занятий для совершенствования интеллектуальных умений (анализ, синтез, абстрагирование, сравнение, обобщение, классификация, систематизация), о чем, прежде всего, свидетельствует выявленная невысокая учебно-познавательная мотивация обучающихся (средний балл 3,8).

- Не в полной мере реализован дидактический потенциал установочных, тематических и проблемных консультаций, возможности регулярного текущего и итогового контроля в процессе семестровой самостоятельной работы студента.

- В учебную деятельность на этапах подготовки и реализации самостоятельного освоения содержания учебной информации учащимися первокурсниками практически не включены методы дифференциации и активного обучения (групповая и парная работа, коллективное обсуждение трудных вопросов, взаимное консультирование).

Очевидно, что анализ продуктов учебной деятельности студентов станет в дальнейшем основой для переработки части содержания учебно-методического комплекса. Планируемые изменения, как представляется, должны быть направлены не только в сторону обучения рациональным приемам работы по усвоению понятий, но и в сторону профилирования заданий в соответствии с инженерной специальностью, которая предполагает у будущего инженера наличие элементарно-системной концепции и общей культуры умственного труда.

Список литературы

1. Кучеренко, М.А. Стратегии смыслового чтения учебного текста по физике: учебно-методическое пособие / М.А. Кучеренко. - Оренбург: ОГУ, 2014.-248с. ISBN978-5-906501-34-9
2. Кучеренко, М.А. Самостоятельная работа с учебным текстом по физике : практикум / М.А. Кучеренко. - Оренбург: ОГУ, 2016.-126с. ISBN978-5-7410-1554-7
3. Кучеренко, М.А. Тестовые задания по курсу общей физики: методические указания для самостоятельной работы [Электронный ресурс] / М.А. Кучеренко. - Оренбург: ОГУ, 2013.-50с.
4. Реан, А.А. Психология и педагогика: учебное пособие / А.А. Реан, Н.В.Бордовская.- Спб:Питер, 2005.-432с.
5. Климов, Е.А. Психология профессионального самоопределения: учебное пособие / Е.А. Климов. – М.: Академия, 2004г.-304с.
6. Дарвиш, О.Б. Возрастная психология: учебное пособие /О.Б, Дарвиш.- М.: ВЛАДОС-ПРЕСС, 2004.- 264с.
7. Кулагина, И.Ю., Колюцкий, В.Н Возрастная психология: Полный жизненный цикл развития человека: учебное пособие / И.Ю.Кулагина, В.Н.Колюцкий. – М.:ТЦСфера, 2005.- 464с.

ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРОВОДЯЩЕГО ЗАМАГНИЧЕННОГО НАНОЦИЛИНДРА С ЭКСИТОНОГЕННОЙ ОБОЛОЧКОЙ

Кучеренко М.Г., д-р. физ.-мат. наук, профессор,
Воронцов А.А.

Центр лазерной и информационной биофизики,
Оренбургский государственный университет

В работе [1] получено точное решение задачи о поглощении энергии электромагнитного поля молекулами и кристаллоподобными молекулярными агрегатами, образующими внешнюю оболочку протяженного проводящего наноцилиндра при наличии внешнего магнитного поля. Приведены аналитические выражения для дипольной поляризуемости композитного наноцилиндра с замагниченной электронной плазмой металлического компонента в прозрачной стеклообразной среде. Учитывалось, что в кристаллоподобных молекулярных оболочках слоистых цилиндров возникают экситоны Френкеля, обуславливающие появление новых резонансов в функции отклика.

В данной работе рассмотрен коаксиальный слоистый нанокомпозит с проводящей жилой (диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_1(\omega)$ на частоте ω) и диэлектрической оболочкой (проницаемость ε_2), помещенный в диэлектрическую среду с проницаемостью ε_3 . Если молекула находится вблизи поверхности нанокомпозита (в его ближнем поле), а $\mathbf{p}_{if} = \langle i | \hat{\mathbf{p}} | f \rangle$ – ее электронный дипольный момент перехода между основным i и возбужденным f состояниями, скорость $w(\omega | r, \theta)$ поглощения фотонов молекулярной системой в точке с координатами (r, θ) будет определяться выражением [1]

$$w(\omega | r, \theta) = \frac{2\gamma}{\hbar^2} \frac{|\mathbf{p}_{if} \mathbf{E}_3(r, \theta)|^2}{[(\omega - \omega_{if})^2 + \gamma^2]}, \quad (1)$$

где $\mathbf{E}_3(r, \theta)$ – напряженность локального поля в точке (r, θ) расположения молекулы вне слоистого цилиндра ($r > R_2$), определенная формулой

$$\mathbf{E}_3(r, \theta) = \mathbf{E}_0 + \ddot{\mathbf{G}}_2(r, \theta) \ddot{\mathbf{A}}(\varepsilon_1(\omega | \mathbf{B}), \varepsilon_2, \varepsilon_3) \mathbf{E}_0. \quad (2)$$

Здесь $\ddot{\mathbf{G}}_2(r, \theta) = r^{-2} [2\mathbf{n} \otimes \mathbf{n} - \ddot{\mathbf{I}}]$ – двумерный тензор Грина квазистатического поля поляризованного цилиндра; ω_{if} – резонансная частота внутримолекулярного радиационного перехода $i \rightarrow f$; γ – ширина Лоренцева контура полосы поглощения молекулы. Другие максимумы в спектре поглощения (1) будут обуслов-

лены плазмонными резонансами тензора $\vec{\mathbf{A}}(\omega | \varepsilon_1(\omega | \mathbf{B}), \varepsilon_2, \varepsilon_3)$ удельной поляризуемости композитного цилиндра [2]

$$\vec{\mathbf{A}}(\vec{\varepsilon}_1(\omega | \mathbf{B}), \varepsilon_2, \varepsilon_3) = \left[(\vec{\varepsilon}_1(\omega | \mathbf{B}) + \varepsilon_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_3) + (\vec{\varepsilon}_1(\omega | \mathbf{B}) - \varepsilon_2)(\varepsilon_2 + \varepsilon_3)\xi^2 \right] \times \\ \times \left[(\vec{\varepsilon}_1(\omega | \mathbf{B}) + \varepsilon_2)(\varepsilon_2 + \varepsilon_3) + (\vec{\varepsilon}_1(\omega | \mathbf{B}) - \varepsilon_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)\xi^2 \right]^{-1} R_2^2, \quad (3)$$

где $\xi = R_1 / R_2$ – отношение радиуса проводящей жилы к общему радиусу цилиндра вместе с его оболочкой. Второе слагаемое в правой части (2) определяет вклад поля двумерного диполя в напряженность $\mathbf{E}_3(r, \theta)$ суммарного поля вне цилиндра. Скорость поглощения фотонов (1) является магнитодепендентной величиной в силу зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon_1(\omega | \mathbf{B})$ металла от индукции $\mathbf{B}$ внешнего магнитного поля.

Расчеты напряженности ближнего поля $\mathbf{E}_3(r, \theta)$ были сделаны в [1] на основе формулы (1), то есть в предположении о размещении поглощающей свет молекулы вне оболочки цилиндра. В данной работе мы определим локальную скорость поглощения энергии композитной оболочечной наноструктурой в двух вариантах: а) в предположении о том, что поглощение энергии поля происходит лишь в экситоногенной оболочке композита и б) вводя представление об эффективной поляризуемости нанокompозита в расчете на единицу длины цилиндра.

а) В случае, когда проводящий нанопровод окружен оболочкой из органических молекул (например, псевдоцианиновых красителей), сгруппированных в J-агрегаты, образуется квазикристаллический слой, представляющий собой однородно поглощающую свет систему, с генерацией в этом слое *экситонов Френкеля*. В этом случае, скорость $w(\omega | R_1, R_2)$ поглощения фотонов оболочкой цилиндрического нанокompозита будет определяться интегралом от квадрата напряженности $\mathbf{E}_2(r, \theta)$ локального поля в слое толщиной $\Delta R = R_2 - R_1$ [1]

$$w(\omega | R_1, R_2) = \frac{\omega}{2\pi} \int_{R_1}^{R_2} \int_0^{2\pi} \text{Im } \varepsilon_2(\omega) |\mathbf{E}_2(r, \theta | \omega)|^2 d\theta r dr. \quad (4)$$

Диэлектрическая проницаемость ε_2 покрывающего слоя в этом случае имеет сильную частотную зависимость, обусловленную наличием экситонных мод в кристаллоподобном материале оболочки [3]

$$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_0 - \frac{\Omega^2 F}{[\omega + i\Gamma(\omega)]^2 - \omega_{res}^2(0)}, \quad (5)$$

где ε_0 – диэлектрическая проницаемость, обусловленная всеми другими состояниями электронов, кроме экситонных состояний; $\Gamma(\omega)$ – скорость релаксации, обусловленная взаимодействием экситонов с фононами; Ω^2 – квадрат «плазменной частоты» электронов оболочечного слоя; F – сила осциллятора экситонного перехода; $\omega_{res}(0)$ – частота, отвечающая середине экситонной зоны. В расчетах использовались значения частотных параметров экситонов, характерные для органических молекулярных кристаллов: $\Omega^2 F = 3 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, $\Gamma = 10^{11} - 10^{14} \text{ с}^{-1}$, $\omega_{res}(0) = 10^{15} \text{ с}^{-1}$ [3].

Данный вариант может быть расширен на случай, когда диэлектрическая оболочка наноцилиндра имеет нулевой коэффициент поглощения (мнимая часть диэлектрической проницаемости материала оболочки равна нулю), а поглощают свет молекулы, внедренные в толщу оболочки.

Скорость $w(\omega | R_2 > r > R_1, \theta)$ поглощения фотонов молекулами, внедренными в диэлектрическую оболочку цилиндрического нанокомпозита будет по-прежнему определяться выражением (1), однако теперь вместо поля $\mathbf{E}_3(r, \theta | \mathbf{B})$ в нем должна фигурировать величина $\mathbf{E}_2(r, \theta | \mathbf{B})$ – напряженность локального неоднородного электрического поля в точке расположения молекулы внутри оболочечного слоя $R_2 > r > R_1$

$$\mathbf{E}_2(r, \theta) = \vec{\nabla} \left[\vec{\mathbf{C}}(\varepsilon_1(\omega | \mathbf{B}), \varepsilon_2, \varepsilon_3) - \vec{\mathbf{D}}(\varepsilon_1(\omega | \mathbf{B}), \varepsilon_2, \varepsilon_3) / r^2 \right] \mathbf{E}_0 \mathbf{r}. \quad (6)$$

Здесь тензоры $\vec{\mathbf{C}}(\varepsilon_1(\omega | \mathbf{B}), \varepsilon_2, \varepsilon_3)$ и $\vec{\mathbf{D}}(\varepsilon_1(\omega | \mathbf{B}), \varepsilon_2, \varepsilon_3)$ связаны друг с другом соотношениями

$$\vec{\mathbf{D}} = \left[\vec{\mathbf{B}} - \vec{\mathbf{I}} + \vec{\mathbf{A}} / R_2^2 \right] \left[1 / R_2^2 - 1 / R_1^2 \right]^{-1}, \quad \vec{\mathbf{C}} = \vec{\mathbf{B}} + \vec{\mathbf{D}} / R_1^2, \quad (7)$$

а тензор $\vec{\mathbf{B}}$ определен равенством

$$\left[\vec{\varepsilon}_1(\omega) + \varepsilon_2 \vec{\mathbf{I}} \right] \vec{\mathbf{B}}(\omega) = -(\varepsilon_2 - \varepsilon_3) \vec{\mathbf{A}}(\omega) / R_2^2 + (\varepsilon_2 + \varepsilon_3) \vec{\mathbf{I}}, \quad (8)$$

в котором тензор $\vec{\mathbf{A}}$ представлен формулой (3). Вектор $\mathbf{E}_1$ напряженности однородного поля в приосевой области (в корде) композита, вообще говоря, не коллинеарен вектору $\mathbf{E}_0$, т.к. $\mathbf{E}_1 = \vec{\mathbf{B}}(\vec{\varepsilon}_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3) \mathbf{E}_0$

На рис. 1 представлены карты распределения скорости поглощения энергии поля (в единицах $\hbar\omega$) оболочкой из молекулярных J-агрегатов *слоистого поляризованного наноцилиндра* с замагниченной электронной плазмой ($B=10$ Тл) проводящего корда для различных частот ω , в том числе и близких к резонансной плазмонной частоте цилиндра с оболочкой. Для сплошного цилиндра в вакууме эта частота $\Omega_{res}^{(1)} = \omega_p / \sqrt{2} \approx 0,707 \omega_p$. В случае

оболочечного цилиндра аксиально-симметричная картина распределения скорости поглощения и ее резкое увеличение наблюдается на частоте $\Omega_{res}^{Sh} = 0,719\omega_p$. Из (6) получаем следующую структуру поля $\mathbf{E}_2(r, \theta | \mathbf{B})$

$$\mathbf{E}_2(r, \theta) = \tilde{\mathbf{C}}(\tilde{\varepsilon}_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3) \mathbf{E}_0 - \tilde{\mathbf{D}}(\tilde{\varepsilon}_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3) [r^2 \mathbf{E}_0 - 2\mathbf{r}(\mathbf{E}_0 \mathbf{r})] r^{-4}. \quad (9)$$

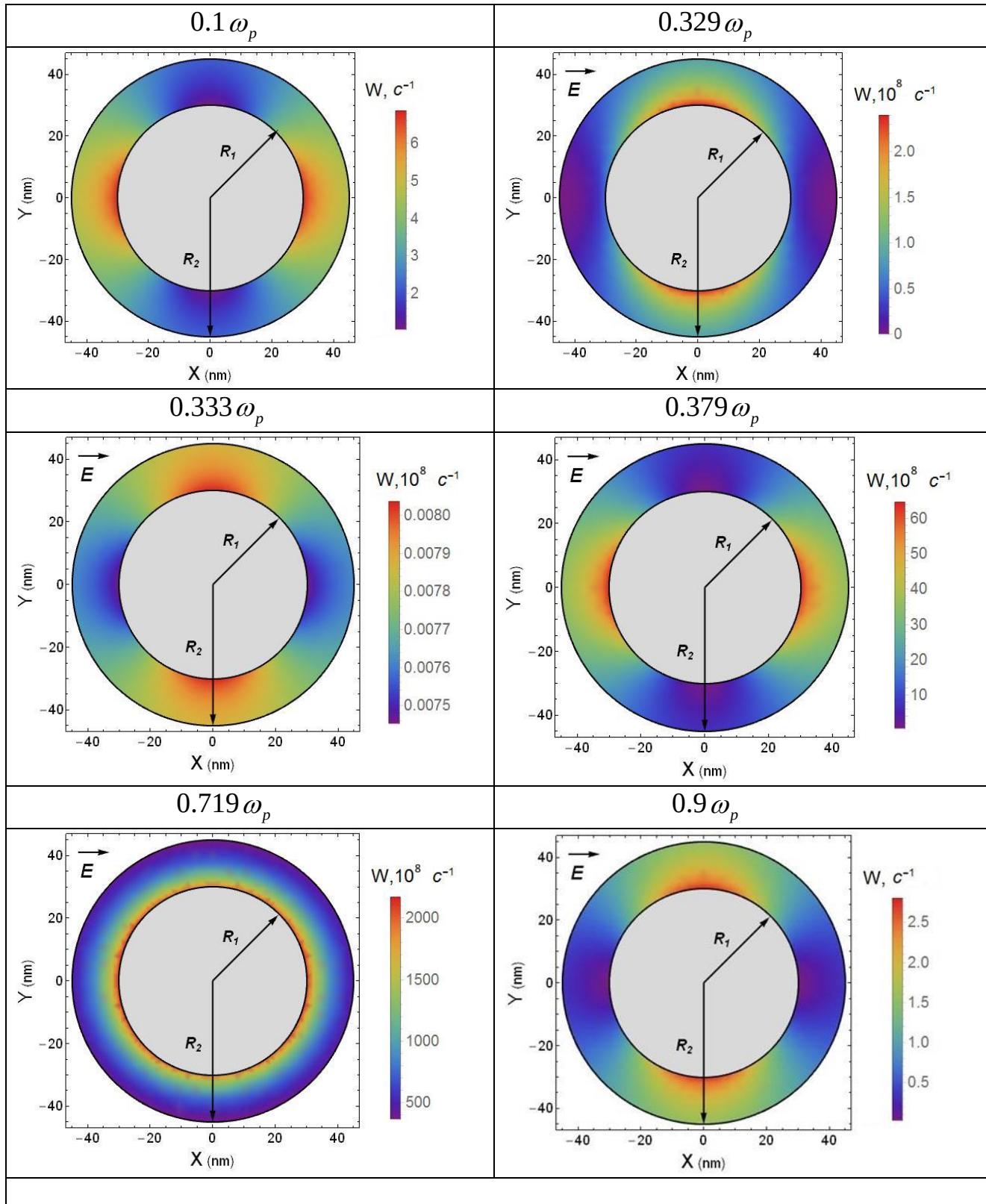


Рис. 1. (С включением цвета). Картина распределения скорости поглощения энергии электромагнитного поля на разных частотах ω экситоногенным слоем проводящего композитного наноцилиндра. Параметры системы: $\Omega^2 F = 3 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$; $\Gamma = 10^{11} \text{ с}^{-1}$, $\omega_{\text{res}} = 4,6 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$; $\omega_p = 1,38 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$; $\varepsilon_3 = 1$ (вакуум); $\gamma = 0$; $R_1 = 30$, $R_2 = 45$ нм.

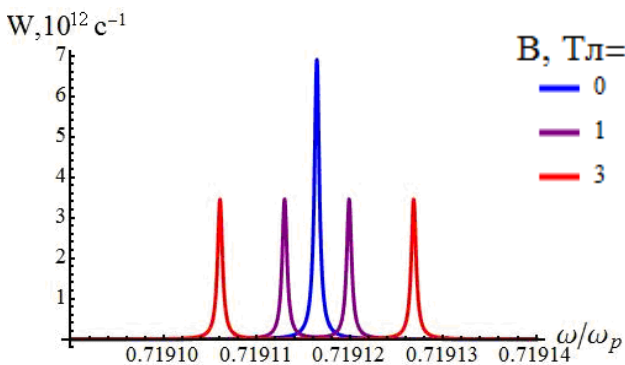
Частота плазмонного резонанса $\Omega_{\text{res}} = 0.719116 \omega_p$; $E_0 = 220$ В/см.
 $W = w \cdot 10^{-2}$.

б) Альтернативное выражение для скорости поглощения энергии поля цилиндрическим нанокомпозитом в расчете на единицу его длины на основе тензора поляризуемости $\vec{\vec{A}}$ имеет вид

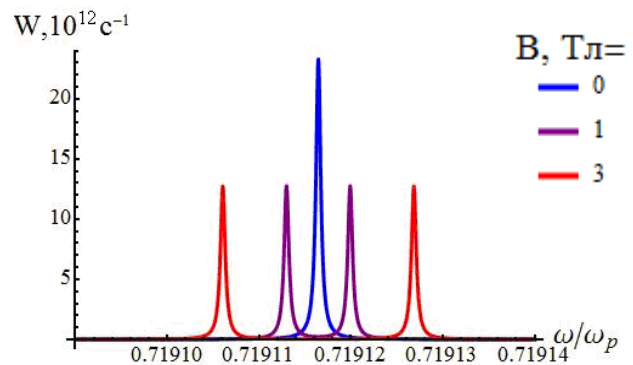
$$w(\omega | \mathbf{B}) = \frac{\omega}{2} \text{Im} \left[\mathbf{E}_0^*(\omega) \vec{\vec{A}}(\omega | \mathbf{B}) \mathbf{E}_0(\omega) \right]. \quad (10)$$

Использование для расчетов скорости поглощения композитом энергии инициирующего поля $\mathbf{E}_0$ в виде (10) дает величину *полной* скорости поглощения, с учетом и той части энергии, которая диссипирует в металле композита при затухании его плазмонных мод. В отличие от него, выражение (4) учитывает лишь поглощение энергии инициирующего поля оболочкой композита и непосредственно дает скорость генерации экситонов в ней.

В спектре поляризуемости $\text{Im} \vec{\vec{A}}(\omega)$ проводящего цилиндра с диэлектрической оболочкой, на плазмонной частоте возникает резонанс, обусловленный воздействием электрического поля волны на металлическую сердцевину композита. На рис. 2 представлены расщепления спектральных линий поглощения на частотах плазмонного резонанса при различных значениях индукции $\mathbf{B}$ внешнего магнитного поля, возникающие и при использовании в расчетах выражения (10) (рис. 2а), и при использовании интеграла (4) (рис. 2 б). С увеличением толщины экситоногенного слоя от 5 до 25 нм полоса плазмонного резонанса сдвигается в высокочастотную область, превышая значение $\Omega_{\text{res}}^{\text{Sh}} = 0,72 \omega_p$, но практически не изменяя своей амплитуды.



а)



б)

Рис. 2. Линии поглощения энергии на частотах плазмонного резонанса при различных значениях индукции $\mathbf{B}$ внешнего магнитного поля: а) расчет скорости поглощения композитом на основе выражения (10) с тензором поляризуемости (3); б) расчет скорости поглощения энергии экситоногенной оболочкой на основе выражений (4)-(9). Параметры системы такие же как и для рис. 1.

В том случае, когда металлическая жила покрыта слоем молекулярных J-агрегатов, кроме плазмонного пика в диапазоне частот около $0,719\omega_p$, в низкочастотной области спектра возникают два экситонных резонанса (рис. 3), о наличии которых отмечалось нами ранее в ряде работ [4-5]. При увеличении толщины экситоногенного слоя от 5 до 25 нм полосы экситонных резонансов сдвигаются в область более низких частот (рис.3 а,б). При этом, в расчетах скорости поглощения по формуле (4) возникает дополнительный резонанс, который отвечает частоте $\omega_{res} = 0,33\omega_p = 4,6 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ чисто экситонного перехода (рис. 3б). Легко заметить, что новый резонанс не испытывает частотных сдвигов и заметных изменений по величине своей амплитуды при увеличении толщины оболочки.

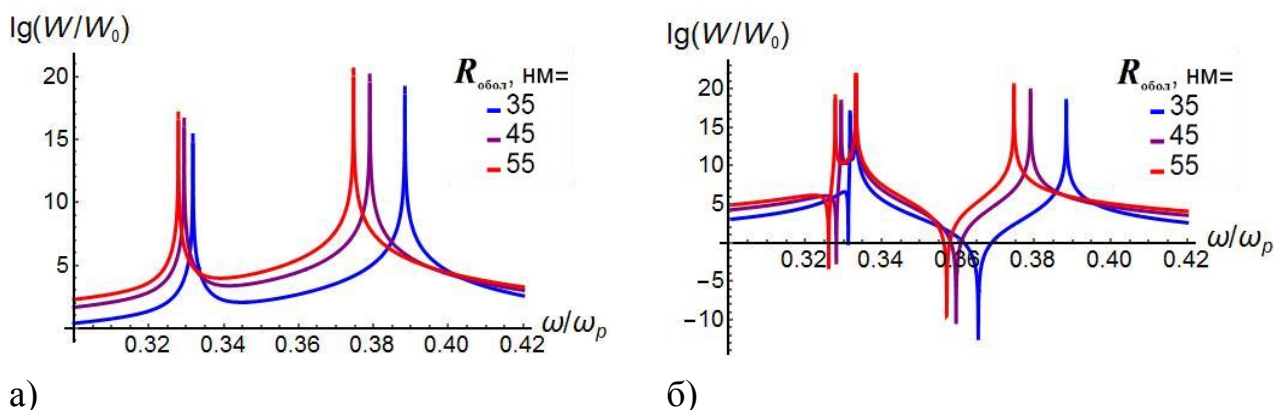


Рис. 3. Сдвиги спектральных полос поглощения энергии на частотах экситонных резонансов оболочечного слоя при различных значениях его толщины: а) расчет логарифма скорости поглощения слоистым композитом на основе выражения (10) с тензором поляризуемости (3); б) расчет скорости поглощения энергии экситоногенной оболочкой на основе выражений (4)-(9). Параметры системы такие же как и для рис. 1. $B=0$, $W_0=10^2 \text{ с}^{-1}$. $R_1=30 \text{ нм}$.

Изменение величины диэлектрической проницаемости ϵ_3 окружающей среды от 1 до 1,6 приводит к сдвигу плазмонного резонанса от $\Omega_{res}^{Sh} = 0,72\omega_p$ до $0,63\omega_p$ в низкочастотную область. Этот результат обеспечивается применением и формулы (4), и формулы (10). В том же направлении, т.е. с понижением частоты, происходит сдвиг экситонных резонансных полос (рис.4), причем низкочастотная полоса сдвига практически не испытывает, в отличие от высокочастотной. Как и для случая плазмонного резонанса, этот результат дает и ис-

пользование формулы (10) (рис. 4а), и использование интегральной формулы (4) (рис. 4б).

При увеличении коэффициента диссипации γ в металле от 0 до 10^{11} с^{-1} скорость поглощения энергии в области частот плазмонного резонанса, резко уменьшается. Однако, если при использовании выражения (10) это уменьшение достигает одного порядка величины, то интегральный вариант (4) оказывается более чувствительным к росту диссипации энергии в проводящем корде и превышает один порядок. Интересно отметить, что и увеличение ширины Γ экситонной линии спектра от 10^{11} до $5 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ приводит к заметному падению амплитуды плазмонного резонанса приблизительно в 5-6 раз. Это свидетельствует о достаточно выраженном экситон-плазмонном взаимодействии в наноцилиндре с экситоногенной оболочкой.

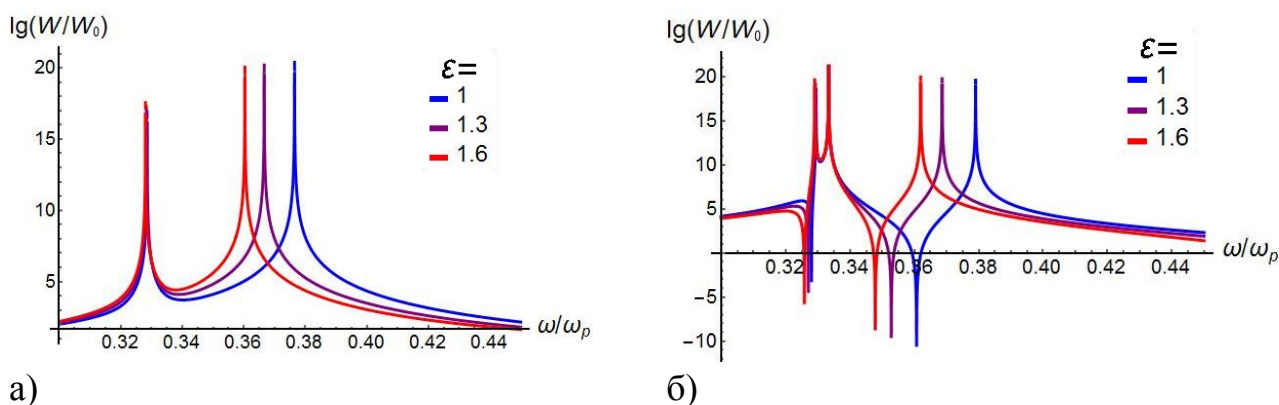


Рис. 4. Сдвиги спектральных полос поглощения энергии на частотах экситонных резонансов оболочечного слоя при различных значениях диэлектрической проницаемости ε_3 окружающей среды: а) расчет логарифма скорости поглощения слоистым композитом на основе выражения (10) с тензором поляризуемости (3); б) расчет скорости поглощения энергии экситоногенной оболочкой на основе выражений (4)-(9). Параметры системы такие же как и для рис. 1. $V=0$. $W_0=10^2 \text{ с}^{-1}$.

На рис. 5. показаны сдвиги спектральных полос поглощения энергии оболочечным композитом на частотах как экситонных, так и плазмонных резонансов при изменении частоты ω_{res} экситонного перехода от $1,6 \cdot 10^{15}$ до $7,6 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$. Наблюдается сдвиг всех резонансных полос, как экситонных, так и плазмонных в область более высоких частот. Причем, с увеличением частоты перехода, отвечающей центру экситонной зоны, экситонные полосы удельной поляризуемости смещаются в высокочастотную область существенно (рис. 5а), при этом смещение максимума плазмонной полосы в том же направлении происходит не так значительно. Этот результат обеспечивают как расчеты по модели (10) (рис. 5а), так и по модели (4) (рис. 5б). Безусловно, он также говорит о сильном экситон-плазмонном взаимодействии в слоистой цилиндрической системе.

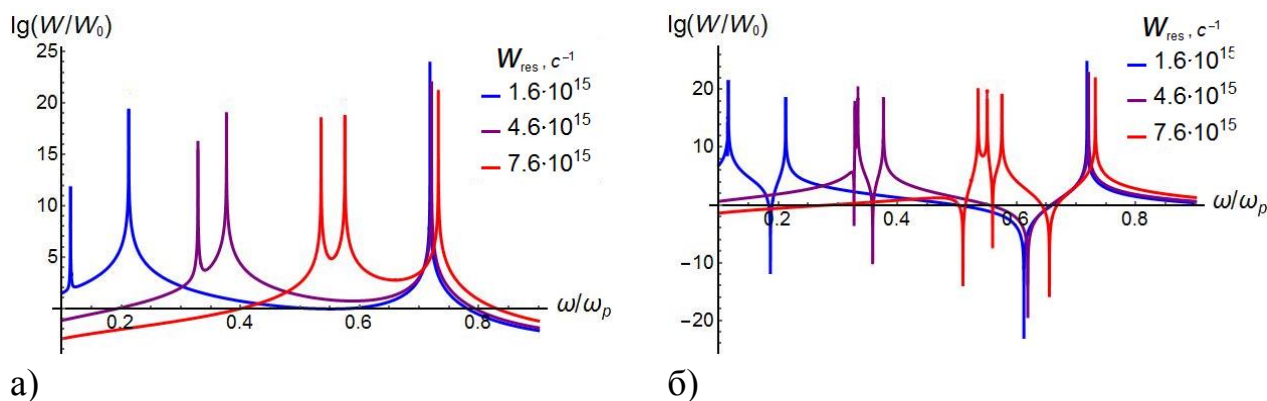


Рис. 5. Сдвиги спектральных полос поглощения энергии на частотах экситонных резонансов оболочечного слоя при изменении частоты ω_{res} экситонного перехода: а) расчет логарифма скорости поглощения слоистым композитом на основе выражения (10) с тензором поляризуемости (3); б) расчет скорости поглощения энергии экситоногенной оболочкой на основе выражений (4)-(9). Параметры системы такие же как и для рис. 1. $B=0$. $W_0=10^2 \text{ c}^{-1}$.

Таким образом, в данной работе определены скорости поглощения энергии электромагнитного поля композитным оболочечным наноцилиндром в двух вариантах: а) в предположении о том, что поглощение энергии поля происходит лишь в экситоногенной оболочке композита и б) на основе представления об эффективной поляризуемости композитного наноцилиндра в расчете на единицу его длины. Оба метода расчета дали схожие результаты. Обнаружено проявление сильного экситон-плазмонного взаимодействия в исследованной аксиально-симметричной наноструктуре.

Работа выполнена по Госзаданию № 3.7758.2017/БЧ Министерства образования и науки РФ.

Список литературы

1. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М. Генерация экситонов и поглощение света молекулами в оболочке слоистой композитной наноструктуры с замагниченной проводящей частью // Университ. комплекс как регион. центр образования, науки и культуры [Электрон. ресурс]: Матер. Всеросс. научно-метод. конфер.; Оренбург. гос. ун-т. - Электрон. дан. - Оренбург: ОГУ, 2017. Секция 7 «Вопросы фундамент. и приклад. физики в русле соврем. физ. образ-ия» С. 1812-1821.
2. Кучеренко М.Г. Локализованные плазмоны в замагниченном наноцилиндре и сферическом слоистом композите с анизотропной сердцевинной или оболочкой // Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры: материалы Всероссийской научно-методической конференции. Оренбургский гос. ун-т. - Электрон. дан. - Оренбург: ОГУ, 2016. - С. 1220-1227.
3. Давыдов, А.С. Теория твердого тела / А.С. Давыдов. // М.: Наука, 1976. - 640 с.

4. Kucherenko M.G., Nalbandyan V.M., Rusinov A.P., Terenina L.V. Peculiarities of molecular luminescence near layered nanocomposites with exciton-plasmon coupling // Book of Abstracts. The 4th International Symposium «MOLECULAR PHOTONICS»-2016 dedicated to academician A.N. Terenin. Peterhof, St. Peterburg. RUSSIA: VVM publishing Ltd, 2016. - 95 pp. –P. 21.

5. Кучеренко М. Г. , Чмерева Т. М. Перенос энергии в цилиндрической наноструктуре, состоящей из металлической жилы и коаксиальной оболочки с молекулами люминофора // Журнал приклад. спектр. 2017. -Т. 84. -№ 3. май - июнь . - С. 358-367.

РАСЧЕТ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛЯ В РЕГУЛЯРНЫХ РЕШЕТКАХ ИЗ КОМПОЗИТНЫХ НАНОЭЛЕМЕНТОВ С АКТИВИРОВАННЫМИ ПЛАЗМОННЫМИ МОДАМИ

Кучеренко М.Г., д-р физ.-мат.наук, профессор,
Русинов А.П., канд.физ.-мат.наук, доцент,
Кислов Д.А., канд. физ.-мат.наук
Оренбургский государственный университет

Введение

Нанорешетки обладают целым рядом свойств, которые делают их перспективными для применения в качестве элементов миниатюрных биосенсоров нового поколения и компактных элементов управления оптическим излучением. В литературе описаны аномальное пропускание [1], аномальная непрозрачность [2], искусственная оптическая и магнитооптическая [3] активность, а также реализация плазмонной фокусировки [4]. Возможные их практические приложения тесно связаны с необходимостью получения воспроизводимых резонансных характеристик в интересующей части спектра.

В данной работе проведено моделирование поля в периодических структурах, составленных из параллельных проводящих наностержней, а также композитных сферических наночастиц с экситонной оболочкой в гексагональных 2D-решетках – в квазистатическом приближении и FDTD методом. Показано качественное согласие этих подходов при расчете характеристик поля в решетках из цилиндрических элементов.

1. Регулярные решетки, составленные из длинных проводящих наностержней (квазистатическое приближение)

Рассмотрим трехмерную регулярную решетку, составленную из бесконечно длинных проводящих наностержней. Аналогично подходу, подробно изложенному в [5], эффективный дипольный момент единицы длины каждого стержня может быть представлен как $\mathbf{P}_2(\omega) = \tilde{\alpha}_{eff} \mathbf{E}_0$. Здесь $\tilde{\alpha}_{eff}$ эффективная поляризуемость единицы длины стержня, которая учитывает как влияние внешнего поля, так и взаимное влияние стержней друг на друга

$$\tilde{\alpha}_{eff} = \left[\tilde{\mathbf{I}} - \alpha_0 \sum_i \sum_j \tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_{ij}) \right]^{-1} \alpha_0. \quad (1)$$

Диадическая квазистатическая функция Грина $\tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r})$, представляет собой тензор второго ранга

$$\vec{G}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r^2} \left[2 \frac{\mathbf{r} \otimes \mathbf{r}}{r^2} - \vec{\mathbf{I}} \right], \quad (2)$$

где $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r} + i\mathbf{e}_1 + j\mathbf{e}_2$ – радиус-вектор стержня с индексами i и j , $\mathbf{e}_1$ и $\mathbf{e}_2$ – элементарные векторы двумерной периодической решетки из наностержней.

Потенциал поля в такой решетке определяется выражением

$$\varphi(\mathbf{r}) = -\mathbf{E}_0 \mathbf{r} + 2 \sum_i \sum_j \mathbf{P}_2(\omega) \mathbf{r}_{ij} \frac{1}{r_{ij}^2}. \quad (3)$$

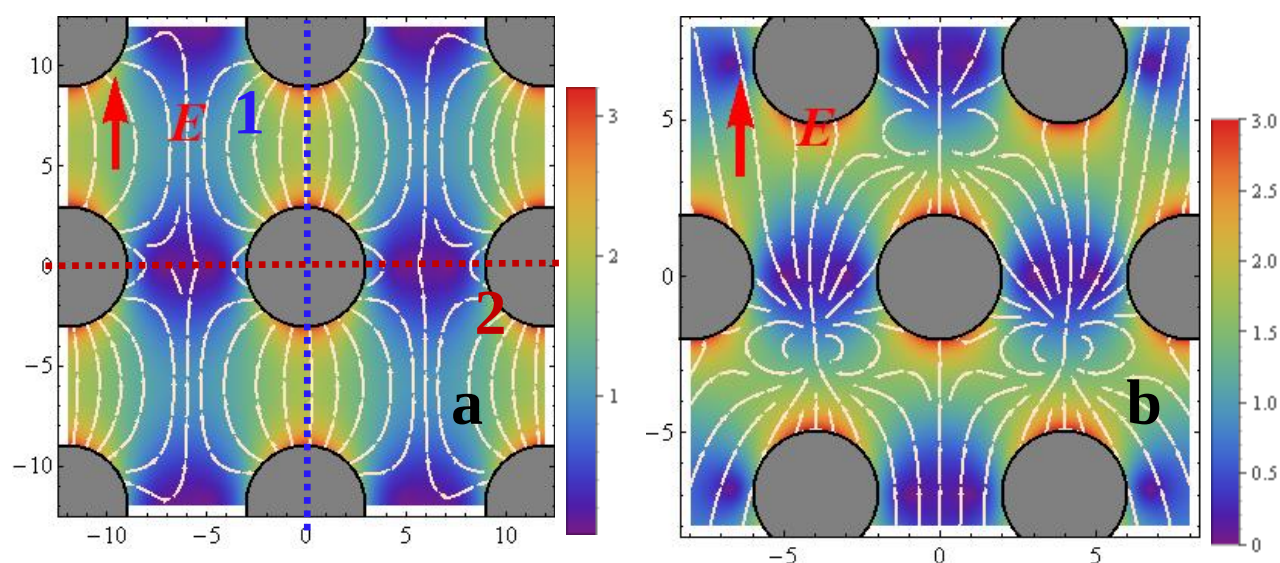


Рис. 1. Структура поля $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ и его относительная амплитуда $|\mathbf{E}(\mathbf{r})|/E_0$ в квазидвумерной матрице бесконечных наностержней при их квадратной (а) и гексагональной (b) упаковке

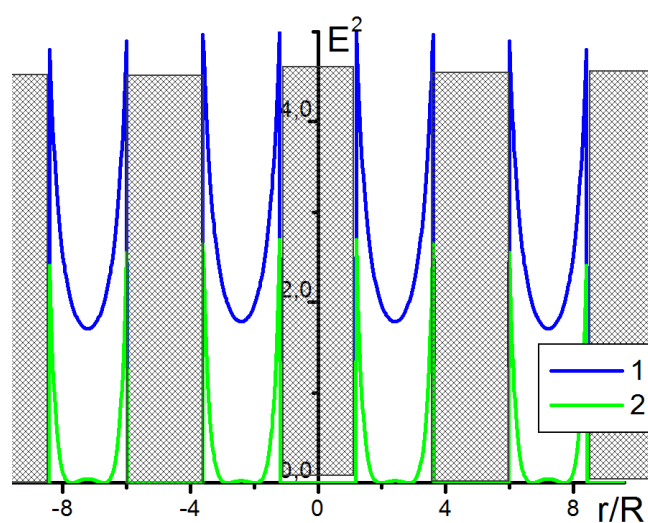


Рис. 2. Интенсивность поля в квадратной решетке из наностержней вдоль линий проходящих через их оси и со-

направленных с векторами $\mathbf{e}_1$ (линия 1) и $\mathbf{e}_2$ (линия 2) решетки (см. рис. 1а)

Из соотношений (1) и (3) видно, что более удаленные проводники дают меньший вклад как в эффективную поляризуемость каждого стержня, так и в суммарный потенциал поля в данной точке. Поэтому в практических расчетах достаточно учитывать влияние нескольких ближайших соседей.

В квазидвумерной геометрии расчеты проведены для решеток с квадратной $|\mathbf{e}_1| = |\mathbf{e}_2|$, $\angle(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2) = \pi/2$ и гексагональной

$|\mathbf{e}_1| = |\mathbf{e}_2|$, $\angle(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2) = \pi/3$ упаковкой стержней (Рис. 1)

В силу известной симметрии данных решеток результирующее поле в них периодически зависит от ориентации вектора $\mathbf{E}_0$. Для случая прямоугольной упаковки эта зависимость повторяется через угол $\pi/4$, а для гексагональной упаковки – через $\pi/6$. Максимальные локальные искажения поля имеют место при ориентации вектора $\mathbf{E}_0$ вдоль векторов $\mathbf{e}_1$ и $\mathbf{e}_2$ структуры.

Моделирование также показывает, что с увеличением размера системы из наностержней амплитудные значения локального искажения поля уменьшаются, а пространственные размеры таких областей – увеличиваются. При этом плотность энергии поля концентрируется вблизи поверхности наностержней (Рис. 2).

2. Поляризуемость композитной частицы с экситоногенной оболочкой в плоской нанорешетке в приближении двух первых координационных сфер

Рассмотрим совокупность наночастиц, образующих бесконечную плоскую решетку гексагональной симметрии. Расчет взаимодействия поляризованных наночастиц будем производить в приближении двух первых координационных сфер, как представлено на рисунке 3. Влияние частиц, находящихся в других координационных сферах не учитывается, потому что их вклад в поляризуемость рассматриваемой частицы будет пренебрежимо малым.

В силу симметрии системы наведенная поляризация будет одинаковой для всех частиц бесконечной решетки. Тогда учет шести ближайших соседей первой координационной сферы и двенадцати диполей второй координационной сферы в решетке дает для вектора дипольного момента выделенной наночастицы следующее выражение

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_2(\omega) = & \alpha_0 [\mathbf{E}_0 + \vec{\mathbf{G}}_1(a)\mathbf{P}_2(\omega) + \vec{\mathbf{G}}_2(a)\mathbf{P}_2(\omega) + \dots + \vec{\mathbf{G}}_6(a)\mathbf{P}_2(\omega)] + \\ & + \alpha_0 [\vec{\mathbf{G}}_7(2a)\mathbf{P}_2(\omega) + \vec{\mathbf{G}}_9(2a)\mathbf{P}_2(\omega) + \dots + \vec{\mathbf{G}}_{17}(2a)\mathbf{P}_2(\omega)] + \\ & + \alpha_0 [\vec{\mathbf{G}}_8(2h)\mathbf{P}_2(\omega) + \vec{\mathbf{G}}_{10}(2h)\mathbf{P}_2(\omega) + \dots + \vec{\mathbf{G}}_{18}(2h)\mathbf{P}_2(\omega)] \end{aligned} \quad (4)$$

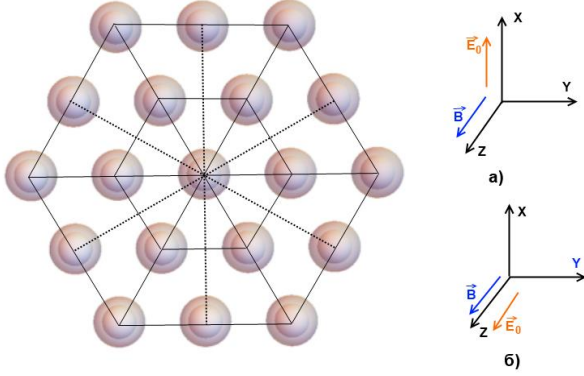


Рис. 3 – Первые две координационные сферы плоской решетки из слоистых сферических нанокомпозиов
К расчету а) поперечной, б) продольной поляризуемости
первых координационных сфер можно записать в виде

где α_0 - поляризуемость отдельной наночастицы; $h = a\sqrt{3}/2$, a - расстояние между соседними частицами; $\vec{\mathbf{G}}_j(\mathbf{r})$ - трехмерный тензор Грина, в отличие от (2) определяемый соотношением

$$\vec{\mathbf{G}}_j(\mathbf{r}) = \frac{1}{r^3} (3\mathbf{n} \otimes \mathbf{n} - \vec{\mathbf{I}}). \quad (5)$$

Тогда тензор эффективной поляризуемости сферического нанокомпозиита в решетке в приближении двух

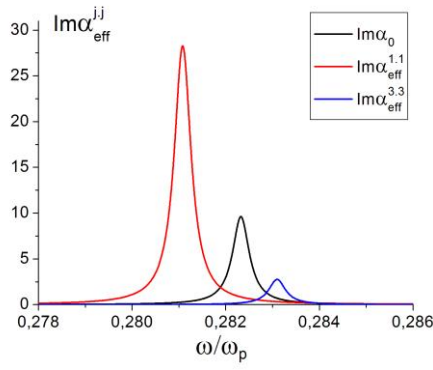
$$\vec{\alpha}_{eff}(\omega) = \left[\mathbf{I} - \alpha_0(\omega) \left(\sum_{j=1}^6 \vec{\mathbf{G}}_j(a) + \sum_{j=3}^8 \vec{\mathbf{G}}_{2j+1}(2a) + \sum_{j=4}^9 \vec{\mathbf{G}}_{2j}(2h) \right) \right]^{-1} \alpha_0(\omega). \quad (6)$$

Для тензора $\vec{\alpha}_0$ дипольной поляризуемости сферического слоистого композита с анизотропной сердцевиной, вследствие наложения внешнего магнитного поля индукции $\mathbf{B}$, ранее было получено следующее выражение [6]

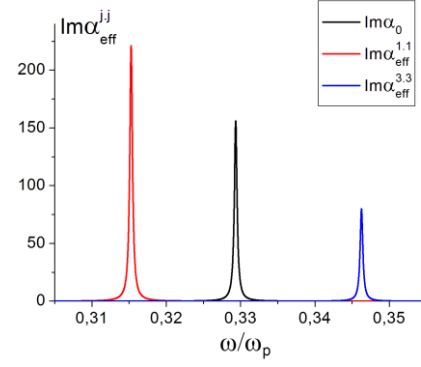
$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{A}}(\vec{\varepsilon}_1(\omega|\mathbf{B}), \varepsilon_2, \varepsilon_3) = & \left[(\vec{\varepsilon}_1(\omega|\mathbf{B}) + 2\varepsilon_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_3) + (\vec{\varepsilon}_1(\omega|\mathbf{B}) - \varepsilon_2)(2\varepsilon_2 + \varepsilon_3)\xi^3 \right] \times \\ & \times \left[(\vec{\varepsilon}_1(\omega|\mathbf{B}) + 2\varepsilon_2)(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3) + 2(\vec{\varepsilon}_1(\omega|\mathbf{B}) - \varepsilon_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)\xi^3 \right]^{-1} R_2^3, \end{aligned} \quad (7)$$

где $\xi = R_1 / R_2$ - отношение радиуса сердцевины к внешнему радиусу шарового композита. $\varepsilon(\omega), \varepsilon_2, \varepsilon_3$ - диэлектрические проницаемости металлического ядра, экситоногенной оболочки и внешней среды, соответственно. При выключении магнитного поля все тензорные величины, входящие в (7), редуцируются к известному скалярному выражению [7, 8] для поляризуемости изотропного композита.

Компоненты полученного тензора $\alpha_{eff}^{1,1}(\omega) = \alpha_{eff}^{2,2}(\omega)$ будут соответствовать поперечной поляризуемости (рис. 3а), а компонента $\alpha_{eff}^{3,3}(\omega)$ - продольной поляризуемости (рис. 3б).



a)



b)

Рис. 4 – Сравнение экситонных полос спектров мнимых частей поляризуемости отдельной слоистой сферической наночастицы $\text{Im}\alpha_0$, поперечной $\text{Im}\alpha_{\text{eff}}^{1,1}$ и продольной $\text{Im}\alpha_{\text{eff}}^{3,3}$ поляризуемостей слоистой наночастицы в плоской решетке

а) низкочастотные и б) высокочастотные экситонные резонансы. $R_1 = 60$ нм, $R_2 = 80$ нм, $B = 0$ Тл, $\gamma = 6 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$, $a = 180$ нм, $\Gamma = 3 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$, $\omega_p = 13,87 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$, $\omega_{\text{exc}} = 4 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$

На рисунках 4 и 5, представлены спектры мнимых и реальных частей поляризуемостей уединенной слоистой наночастицы и слоистой наночастицы, входящей в состав плоской решетки. Из приведенных графиков видно, что для поперечной поляризуемости наночастицы, находящейся в решетке, резонансы будут смещаться в низкочастотную область, а для продольной – в высокочастотную область спектра относительно резонансов поляризуемости изолированного нанокомпозита. При этом амплитуды экситонных резонансов поперечной поляризуемости $\alpha_{\text{eff}}^{1,1}(\omega)$ будут больше, а амплитуды экситонных резонансов продольной поляризуемости $\alpha_{\text{eff}}^{3,3}(\omega)$ – меньше. Амплитуды плазмонных резонансов практически одинаковы для всех трех типов рассматриваемых поляризуемостей.

В магнитном поле амплитуды всех трех резонансов поляризуемости слоистой наночастицы в плоской решетке уменьшаются, а плазмонный резонанс, к тому же, расщепляется на две разбегающиеся по частоте с ростом магнитной индукции B спектральные компоненты, так же, как и в случае отдельного нанокомпозита.

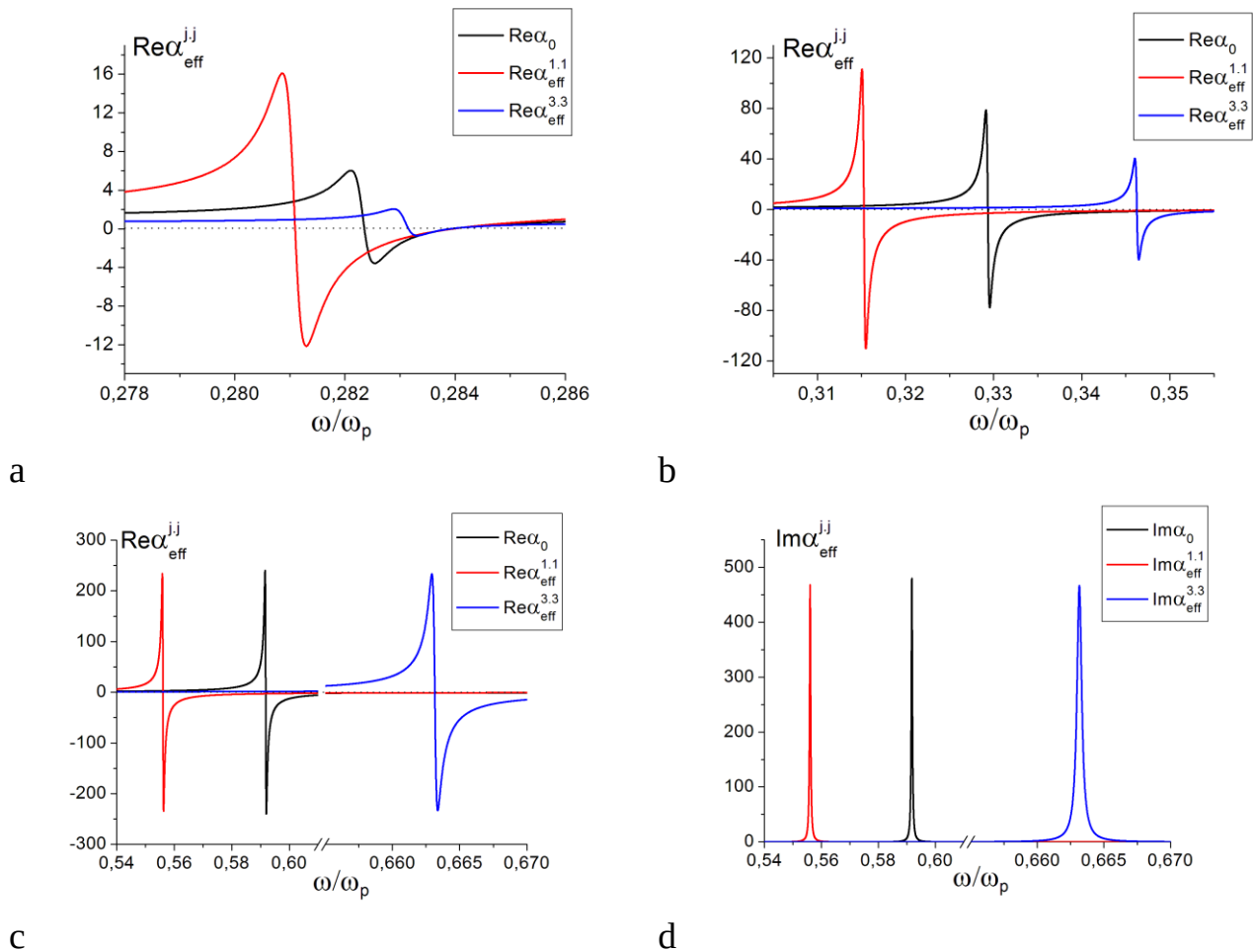


Рис. 5 – Сравнение спектров поляризуемости α_0 отдельной слоистой сферической наночастицы, поперечной $\alpha_{eff}^{1,1}$ и продольной $\alpha_{eff}^{3,3}$ поляризуемостей наночастица в плоской решетке из слоистых нанокомпозитов а), б) экситонные резонансы, с), d) плазмонные резонансы (Re and Im)

Таким образом, для слоистой наночастицы с экситоногенной оболочкой и металлической сердцевиной, находящейся в плоской решетке из таких же частиц, экситонные и плазмонные резонансы смещаются, а влияние внешнего магнитного поля аналогично случаю уединенной слоистой наночастицы.

Сравнение спектров поляризуемостей отдельного слоистого нанокомпозита $\alpha_0(\omega)$ и слоистых композитов, входящих в состав плоской $\alpha_{2-d}(\omega)$ и объемной $\alpha_{3-d}(\omega)$ решеток показывает, что резонансы поперечной поляризуемости $\alpha_{2-d}^{1,1}(\omega)$ слоистого нанокомпозита в плоской решетке смещаются в низкочастотную область, увеличиваясь по амплитуде, а резонансы поперечной поляризуемости $\alpha_{3-d}^{1,1}(\omega)$ нанокомпозита в объемной решетке – в высокочастотную область спектра, уменьшаясь по амплитуде. Однако, можно заметить, что смещение резонансов поляризуемости наночастицы в плоской решетке будет более выраженным. Очевидно это обусловлено симметрией и размерностью плоской и объемной решеток.

3. Моделирование методом FDTD электромагнитного поля в квадратной решетке из наноцилиндров

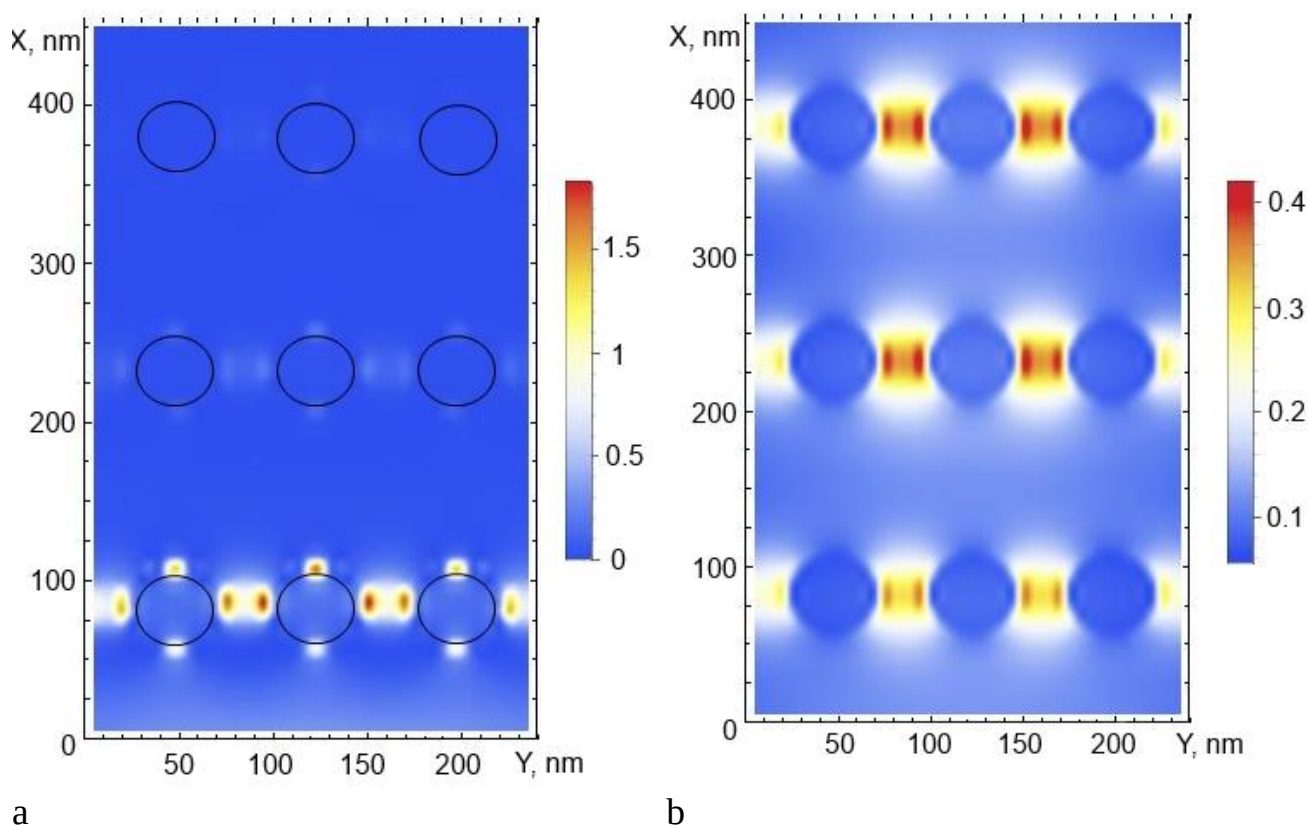
Альтернативным способом расчета электромагнитного поля может служить прямое численное решение уравнений Максвелла методом FDTD [14]. Одним из преимуществ данного метода является автоматический учет эффекта запаздывания. В данном разделе методом FDTD было рассчитано пространственное распределение электромагнитного поля в периодических наноструктурах, составленных из металлических наностержней с активированными плазмонными модами. Моделирование выполнялось с помощью программного пакета MEEP [9].

Для численного эксперимента была построена двумерная счетная область, в которой находился фрагмент квадратной решетки из наностержней. При моделировании рассматривались наноцилиндры двух типов: из серебра и из диоксида кремния. Оптические свойства используемых при моделировании материалов задавались при помощи диэлектрической проницаемости $\varepsilon_1(\omega)$. При этом для серебра это частотно-зависящая функция (частотная дисперсия), а для диоксида кремния – константа. Следует обратить внимание на то, что при реализации метода FDTD невозможно использовать частотно-зависящую диэлектрическую проницаемость, заданную в виде таблицы чисел. Поэтому диэлектрические свойства серебра были аппроксимированы моделью Друде-Лоренца с использованием экспериментальных данных [10,11].

Расчеты были проделаны для двух различных внешних сред с диэлектрической проницаемостью ε_2 : вакуум ($\varepsilon_2 = 1$) и вода ($\varepsilon_2 = 1.77$). В качестве иницирующего поля была смоделирована плоская линейно поляризованная монохроматическая волна с длиной волны $\lambda=390$ нм (максимум плазмонного резонанса в наноцилиндре из серебра в вакууме). Плоскость поляризации электромагнитной волны совпадала с плоскостью расчетной области.

На рисунке 9 представлены двумерные карты пространственного распределения средней интенсивности электрического поля при взаимодействии электромагнитной волны с наноцилиндрами, включенными в квадратную решетку. Из рисунка 9а видно, что структура поля в среде с металлическими наностержнями сильно неоднородна. Видно множество «горячих точек», где поле локально усилено. С другой стороны, на рисунке 9б для сравнения представлено распределение поля в случае, когда решетка составлена из наноцилиндров без плазмонных свойств (SiO_2). Видно, что в этом случае поле практически однородно.

Таким образом, можно констатировать, что сильная неоднородность поля в случае металлической решетки является проявлением плазмонных свойств составляющих ее элементов.



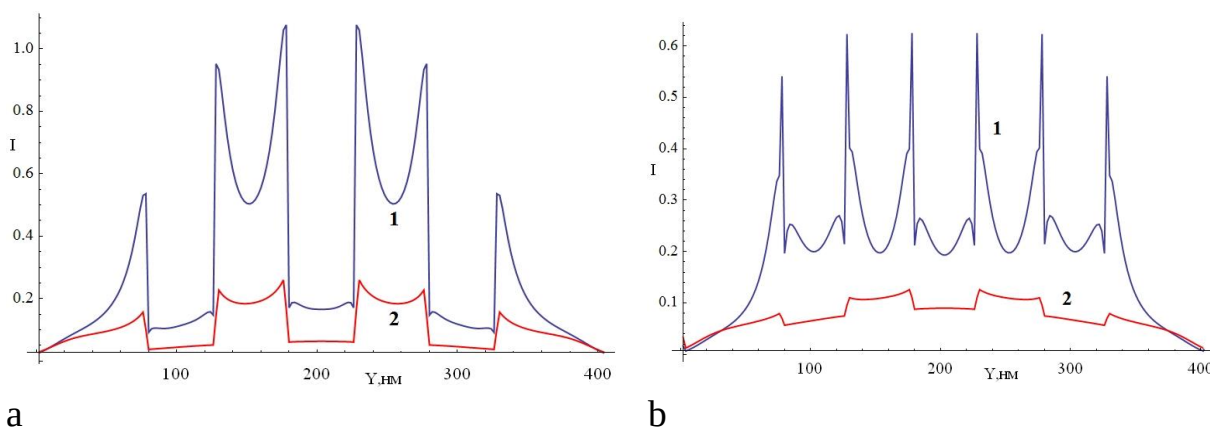
а

б

Рис. 9. Усредненное по времени распределение интенсивности электрического поля в прямоугольной решетке из наноцилиндров в вакууме: а) Ag, б) SiO_2 .

На рисунке 10 представлена зависимость интенсивности электрического поля в прямоугольной решетке из наноцилиндров в сечении вдоль вектора $\mathbf{E}_0$. Из графиков видно, что в вакууме и в воде взаимодействие электромагнитной волны с решеткой происходит по-разному.

Это отражается на структуре поля. Следует отметить, что поле сосредотачивается вблизи поверхности металлического наноцилиндра и усиливается по сравнению со случаем, когда решетка состоит из диэлектрических наностержней. В нашем случае интенсивность поля вблизи поверхности металлического цилиндра приблизительно в 5 раз больше интенсивности поля вблизи поверхности диэлектрического цилиндра.



а

б

Рис. 10. Зависимость интенсивности электрического поля в прямоугольной

решетке из наноцилиндров в сечении вдоль вектора E_0 (a – вакуум, b – вода):
1 – Ag, 2 - SiO₂.

Результаты, представленные на рисунках 2 и 10, позволяют сделать вывод о том, что структура локального поля в системе регулярных проводящих наноцилиндров рассчитанная разными методами качественно совпадает.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Госзадания № 3.7758.2017/БЧ, РФФИ в рамках научного проекта № 15-08-04132\17_a и Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (стипендия Президента Российской Федерации, № СП-1340.2015.1)

Список литературы

1. Ghaemi H.F. Thio Tineke, Grupp D.E., Ebbesen T.W., Lezec H.J. // *Phys. Rev. B* 58,6779 - 6782 (1998).
2. Julia Braun, Bruno Gompf, Georg Kobiela, and Martin Dressel // *Phys. Rev. Lett.* 103, 203901 (2009).
3. Ctistis G., Papaioannou E., Patoka P. et. al. // *Nano Lett.*, v. 9, № 1, 2009.
4. Gilad M. Lerman, Avner Yanai, Uriel Levy // *Nano Lett.*, v. 9, № 5, 2009.
5. Кучеренко М.Г., Русинов А.П. Индуцированные переходы в молекулах вблизи наноантенн из параллельных цилиндров Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры [Электронный ресурс]: материалы Всероссийской научно-методической конференции Оренбург ОГУ С. 1803-1811.
6. Kucherenko, M.G. Absorption and spontaneous emission of light by molecules near metal nanoparticles in external magnetic field / M.G. Kucherenko, V.M. Nalbandyan // *Physics Procedia* 73 (2015) 136 – 142. doi: 10.1016/j.phpro.2015.09.134 © 2015 The Authors. Published by Elsevier B.V.
7. Климов, В.В. Наноплазмоника /В.В. Климов //Москва, изд. Физматлит .- 2009. С. 62-64.
8. Ландау, Л.Д. Электродинамика сплошных сред. Т. 8 / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц // Москва, изд. Физматлит . 2003. - 656 с.
9. <http://ab-initio.mit.edu/wiki/index.php/Meep>.
10. A.D. Rakic, A.B. Djurisis, J.M. Elazar, M.L. Majewski, Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices, *Applied Optics*. 37 (22) (1998) 5271-528.
11. P. B. Johnson, R. W. Christy, Optical Constants of the Noble Metals, *Phys. Rev. B*. 6 (1972) 4370-4379.

ПОГЛОЩЕНИЕ ЭНЕРГИИ ЭКСИТОНОГЕННЫМ СЛОЕМ ШАРОВОГО НАНОКОМПОЗИТА И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-КОМПОЗИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

**Кучеренко М.Г., д.ф.-м.н., профессор, Теренина Л.В.
Оренбургский государственный университет**

На основе специально созданной математической модели исследованы особенности поглощения света шаровыми слоистыми нанокomпозитами, оболочки которых обладают экситоногенными свойствами, а электронная плазма металлических ядер замагничена постоянным внешним полем. Рассмотрены два варианта модели, в одном из которых поглощение света происходит в области экситоногенной оболочки, а проводящий кор композита формирует в ней локальное поле в результате плазмонных колебаний. В другом варианте – поглощающей фотоны системой выступает весь композит в целом, а его ключевой характеристикой служит тензор дипольной динамической поляризуемости. Произведено сравнение результатов расчетов, выполненных в рамках каждой из моделей и получено их удовлетворительное согласие друг с другом. Зафиксированы магнитоиндуцированные изменения спектров поглощения композитов, а также спектров люминесценции молекулярно-композитных комплексов. Произведены расчеты спектров экситонной люминесценции шаровых нанокomпозитов с учетом экситон-плазмонного взаимодействия, регулируемого внешним магнитным полем.

Синтез гибридных наносистем с заданной структурой дает возможность целенаправленного изменения радиационных характеристик молекулярных объектов, объединенных с композитом в единый комплекс [1]. Молекула, находящаяся в ближнем поле наноантенны способна более эффективно излучать свет, или, наоборот, утрачивает высокую излучательную способность, трансформируя энергию электронного возбуждения в безызлучательные моды – собственные, или моды нанокomпозитного комплекса – в зависимости от геометрических, поляризационных и диссипативных параметров системы [1-3]. Слоистые металлоорганические композиты позволяют осуществлять вариацию таких параметров в широких пределах [4-5].

Рассмотрим сферическую слоистую наночастицу (рис. 1) с кором из благородного металла (Au, Ag, Cu) и экситоногенной оболочкой из J-агрегатов молекул полиметиновых красителей, или полимерных цепей полифениленвинилена (PPV). Из J-агрегатов цианиновых красителей, отличающихся особо эффективным поглощением света, вокруг металлической сердцевины образуется квазикристаллический слой, в котором при поглощении частицей света с амплитудой напряженности $E_0(\omega)$ будут создаваться экситоны Френкеля.

Представление скорости поглощения в слое через плотность энергии поля

Скорость поглощения энергии экситоногенным слоем будет определяться квадратом модуля вектора напряженности $|\mathbf{E}_2(\omega|r, \theta)|^2$ локального поля внутри слоя и будет иметь следующий вид [6]

$$U_{in}(\omega|r, \theta) = \frac{1}{2\pi\hbar} V \operatorname{Im} \varepsilon_2(\omega) |\mathbf{E}_2(\omega|r, \theta)|^2, \quad (1)$$

где $\varepsilon_2(\omega)$ – зависящая от частоты ω диэлектрическая проницаемость экситоногенного слоя, $V = 4/3\pi(R_2^3 - R_1^3)$ [7]

$$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_0 - \frac{f^2}{(\omega + i\Gamma)^2 - \omega_{exc}^2},$$

а напряженность локального электрического поля в экситоногенной оболочке композита

$$\mathbf{E}_2(\omega|r, \theta) = -\vec{\nabla} \left[-\vec{\mathbf{C}}(\vec{\varepsilon}_1, \varepsilon_2(\omega), \varepsilon_3) \mathbf{E}_0 \mathbf{r} + \vec{\mathbf{D}}(\vec{\varepsilon}_1, \varepsilon_2(\omega), \varepsilon_3) \mathbf{E}_0 \frac{\mathbf{r}}{r^3} \right], \quad (2)$$

где $\vec{\mathbf{C}}, \vec{\mathbf{D}}$ – трансформационные тензоры, определенные в [6,8] и выражающиеся через тензор поляризуемости $\vec{\mathbf{A}}$ слоистого сферического нанокомпозита с замагниченной сердцевиной в поле с индукцией $\mathbf{B}$:

$$\vec{\mathbf{A}}(\vec{\varepsilon}_1(\omega|\mathbf{B}), \varepsilon_2, \varepsilon_3) = [(\vec{\varepsilon}_1(\omega|\mathbf{B}) + 2\varepsilon_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_3) + (\vec{\varepsilon}_1(\omega|\mathbf{B}) - \varepsilon_2)(2\varepsilon_2 + \varepsilon_3)\xi^3] \Gamma \quad (3)$$

$$\Gamma [(\vec{\varepsilon}_1(\omega|\mathbf{B}) + 2\varepsilon_2)(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3) + 2(\vec{\varepsilon}_1(\omega|\mathbf{B}) - \varepsilon_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)\xi^3]^{-1} R_2$$

Здесь в (3) параметр $\xi = R_1 / R_2$ – отношение радиуса проводящего кора к общему радиусу композита вместе с его оболочкой.

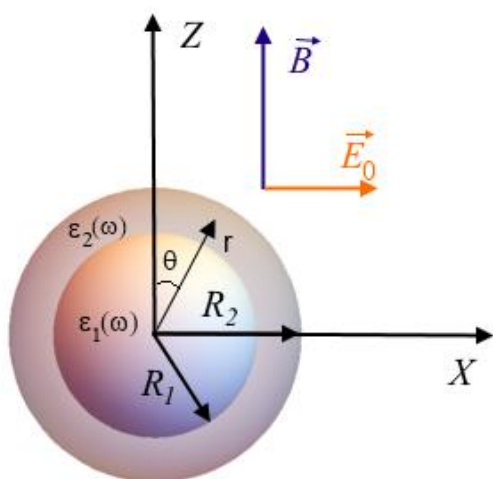
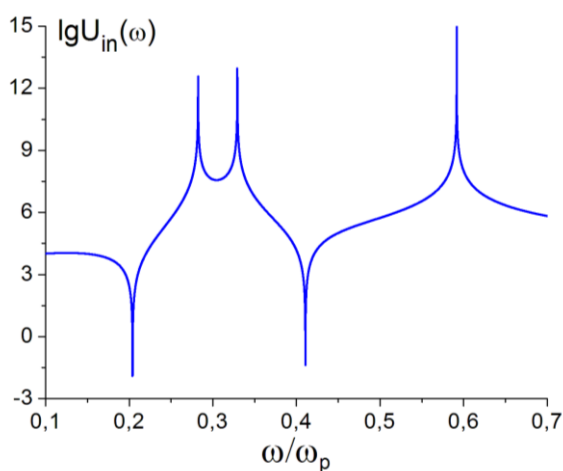
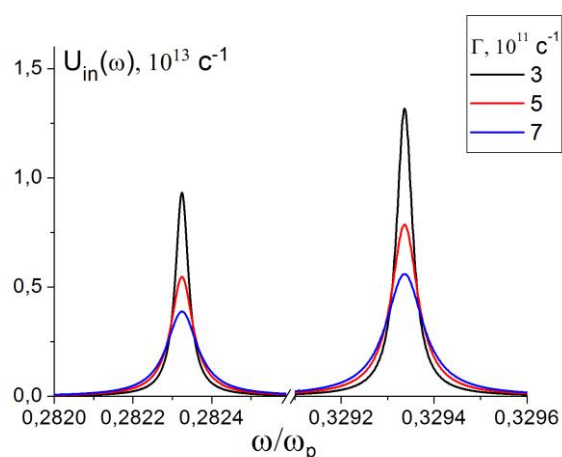


Рис. 1 Схема сферической слоистой наночастицы с проводящим кором и экситоногенной оболочкой из органических молекул. Показана скрещенная ориентация векторов напряженности светового поля $\vec{E}_0$ и индукции $\vec{B}$ постоянного магнитного поля. Поле $\vec{E}_1$ внутри плазмонного кора однородно, тогда как поле $\vec{E}_2$ в оболочке композита зависит от координат r, θ .

На рис. 2 представлена частотная зависимость скорости поглощения энергии электромагнитного поля в экситоногенной оболочке слоистого нанокомпозита в логарифмическом (а) и линейном (б) масштабе, рассчитанная на основе выражений (1)-(3) при нулевом значении коэффициента диссипации энергии в металле кора. Высокочастотная линия в спектре отвечает плазмонному резонансу, а две низкочастотные – экситонному. Ниже будет показано, что это отнесение резонансов к плазмонному или экситонному типу является в некоторой степени условным, поскольку в данной системе имеет место достаточно выраженное экситон-плазмонное взаимодействие. На это, в частности, указывало и уменьшение амплитуды линий спектра на плазмонных частотах с увеличением коэффициента диссипации экситонов Γ . Этот эффект имел место как при нулевом коэффициенте диссипации плазмонов, так и отличном от нуля. Очевидно, что аналогичное уменьшение амплитуды скорости с ростом Γ наблюдалось и на частотах экситонных резонансов (Рис. 2б).



а)



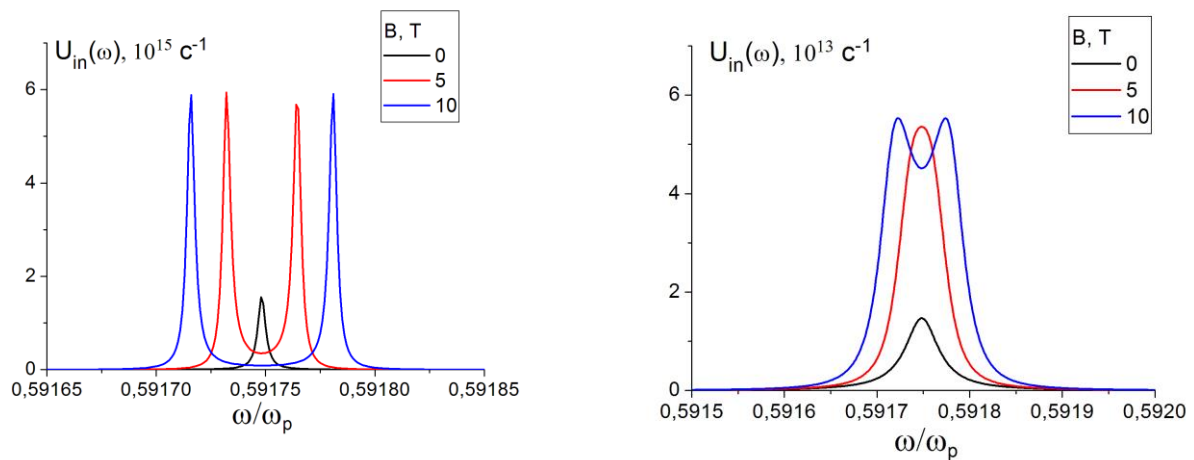
б)

Рис. 2. (а) Логарифм относительной скорости поглощения энергии поля в экситоногенной оболочке слоистого нанокомпозита. Без внешнего магнитного

поля ($B=0$). Параметры системы: $R_1 = 60$, $R_2 = 80$ нм, $\gamma = 0$, $r = 70$ нм, $\theta = \pi/2$, $\Gamma = 3 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$, $\omega_p = 13,87 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, $\omega_{exc} = 4 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$. (б) Скорости поглощения энергии поля в экситоногенном слое на частотах экситонных резонансов в зависимости от коэффициента затухания экситонов и коэффициенте затухания плазмонов $\gamma = 6 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$.

На рис. 3 представлена картина расщепления линий в спектрах скорости поглощения энергии поля наноккомпозитом с экситоногенной оболочкой и замагниченной сердцевинкой на частотах плазмонного резонанса в зависимости от величины магнитной индукции B . При нулевом коэффициенте затухания плазмонов $\gamma = 0$ (Рис. 3а) наблюдаются хорошо разрешенные линии, расходящиеся по частоте пропорционально индукции B . При коэффициенте затухания плазмонов $\gamma = 6 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ расщепление линий наблюдается только в сильном магнитном поле с индукцией $B=10$ Тл (Рис. 3б) из-за значительного увеличения ширины линий. При этом амплитуды линий спектра скорости поглощения в случае (б) на два порядка меньше по величине, чем в случае (а).

Ниже, будут приведены результаты расчетов спектров люминесценции молекул, расположенных вблизи слоистых наноккомпозитов, для которых также характерны расщепления линий на плазмонных частотах в магнитном поле.



а)

б)

Рис. 3. Спектры скорости поглощения энергии поля наноккомпозитом с экситоногенной оболочкой и замагниченной сердцевинкой на частотах плазмонного резонанса в зависимости от величины магнитной индукции B : (а) при нулевом коэффициенте затухания плазмонов $\gamma = 0$; (б) при коэффициенте затухания плазмонов $\gamma = 6 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$. Параметры системы: $R_1 = 60$, $r=70$, $R_2 = 80$ нм; $\theta = \pi/2$, $\Gamma = 3 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$, $\omega_p = 13,87 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, $\omega_{exc} = 4 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$.

На рис. 4 представлены карты пространственного распределения относительной скорости поглощения энергии поля экситоногенной оболочкой слоистого сферического наноккомпозита в отсутствие внешнего магнитного поля

(Рис. 4а) и при намагничивании сердцевины композита (Рис. 4б) полем с индукцией $B=10$ Тл в области плазмонного резонанса, соответственно на частотах $\omega/\omega_p = 0,59175$ (а) и $\omega/\omega_p = 0,591715$ (б).

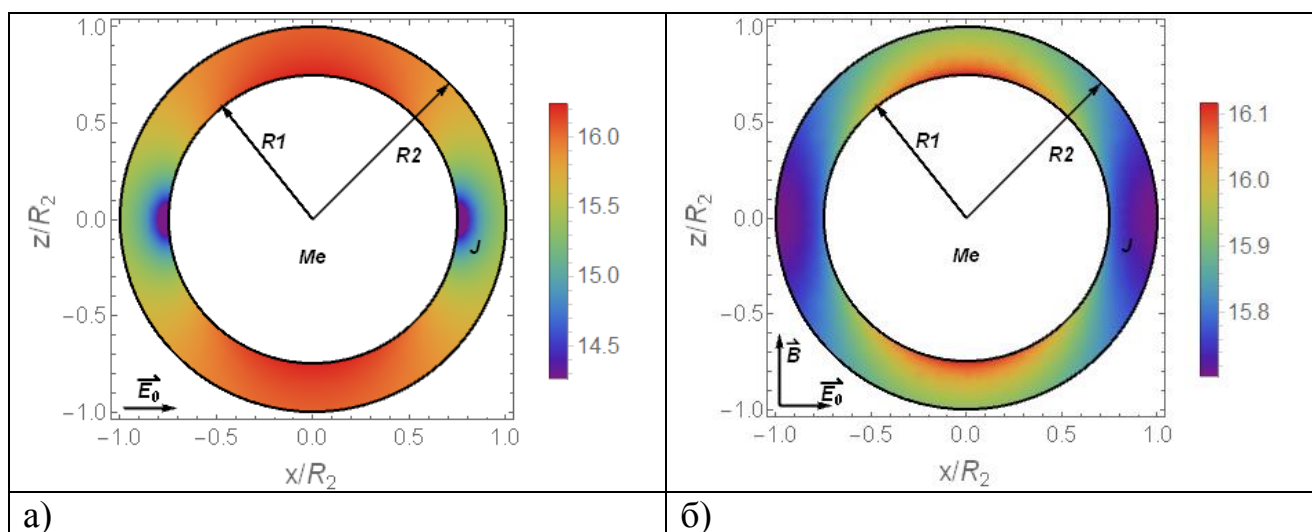


Рис. 4. Пространственное распределение относительной скорости поглощения энергии электромагнитного поля экситоногенной оболочкой слоистого сферического нанокompозита без внешнего магнитного поля на частоте $\omega/\omega_p = 0,59175$ (а); и в магнитном поле с индукцией $B=10$ Тл (замагниченная плазма сердцевины) на частоте $\omega/\omega_p = 0,591715$ (б). Параметры системы: $R_1 = 60$ нм, $R_2 = 80$ нм, $\gamma = 0$, $\Gamma = 3 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$.

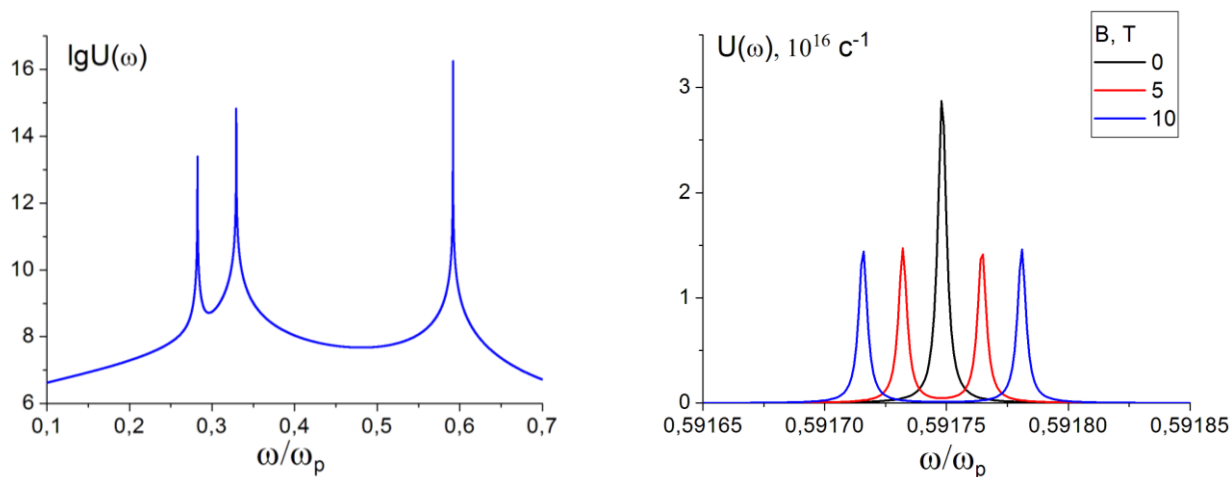
Представление скорости поглощения энергии поля слоистым нанокompозитом через тензор его поляризуемости

Альтернативным методом представления скорости поглощения энергии поля слоистым нанокompозитом с намагниченной сердцевиной является использование следующего выражения, содержащего тензор поляризуемости $\tilde{\mathbf{A}}(\omega|\mathbf{B})$, определенный формулой (3) [6,8]

$$U(\omega|\mathbf{B}) = \frac{1}{2\hbar} V \text{Im}[\mathbf{E}_0^* \tilde{\mathbf{A}}(\omega|\mathbf{B}) \mathbf{E}_0], \quad (4)$$

где $V = 4/3\pi R_2^3$ – полный объем нанокompозита.

На рис. 5 представлены спектр скорости поглощения энергии поля слоистым нанокompозитом с экситоногенной оболочкой без внешнего магнитного поля (Рис. 5а), и картина расщепления линии поглощения на частоте плазмонного резонанса в магнитных полях индукции B равной 5 и 10 Тл (Рис. 5б).



а)

б)

Рис. 5. (а) Логарифм относительной скорости поглощения энергии поля слоистым нанокомпозитом с экситоногенной оболочкой. Без внешнего магнитного поля ($B=0$). (б) Расщепление линий спектра скорости поглощения энергии поля слоистым нанокомпозитом с экситоногенной оболочкой и замагниченной сердцевиной в зависимости от величины магнитной индукции. Плазмонный резонанс. Параметры системы: $R_1 = 60$, $R_2 = 80$ нм, $\Gamma = 3 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$, $\omega_p = 13,87 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, $\omega_{exc} = 4 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$. Нулевой коэффициент затухания плазмонов $\gamma = 0$.

Сравнение рис. 2а с рис. 5а указывает на их приемлемое соответствие. Сравнение же графиков рис. 5б и рис. 3а выявляет различные по знаку эффекты для амплитуд плазмонных резонансов композита, рассчитанных по формулам (1) и (4). На рис. 3а амплитуды расщепленных линий в магнитном поле увеличиваются по отношению к амплитуде в нулевом поле. На рис. 5б, наоборот, в магнитных полях с индукцией 5 и 10 Тл амплитуды расщепленных линий меньше, чем амплитуда в нулевом поле. Экситонные резонансы на изменения величины индукции магнитного поля реагируют слабо в обоих вариантах теории: как для (1), так и для (4). Однако если в расчетах полос экситонных резонансов на основе (1) обе их амплитуды были приблизительно одинаковыми, то в аналогичных расчетах на основе (4) низкочастотный экситонный резонанс имел гораздо меньшую амплитуду, чем высокочастотный – приблизительно на порядок величины. Эта тенденция сохранялась и при расчетах спектров скорости поглощения для композитов с ненулевым коэффициентом затухания плазмонов.

На рис. 6 представлены зависимости формы линий поглощения энергии композитом от величины коэффициента затухания экситонов Γ при нулевом коэффициенте затухания плазмонов на частотах экситонных и плазмонных резонансов в магнитном поле. Как и в случае расчетов на основе формулы (1) экситонные полосы на рис. 6а и рис. 2б реагируют на изменение Γ схожим образом. Убедительно указывают на наличие сильной экситон-плазмонной связи изменения амплитуд и формы линий плазмонных резонансов (Рис. 6б). Несмот-

ря на нулевой коэффициент диссипации в металле кора, расщепленные линии плазмонного резонанса оказываются весьма чувствительными к изменению коэффициента затухания экситонов Γ .

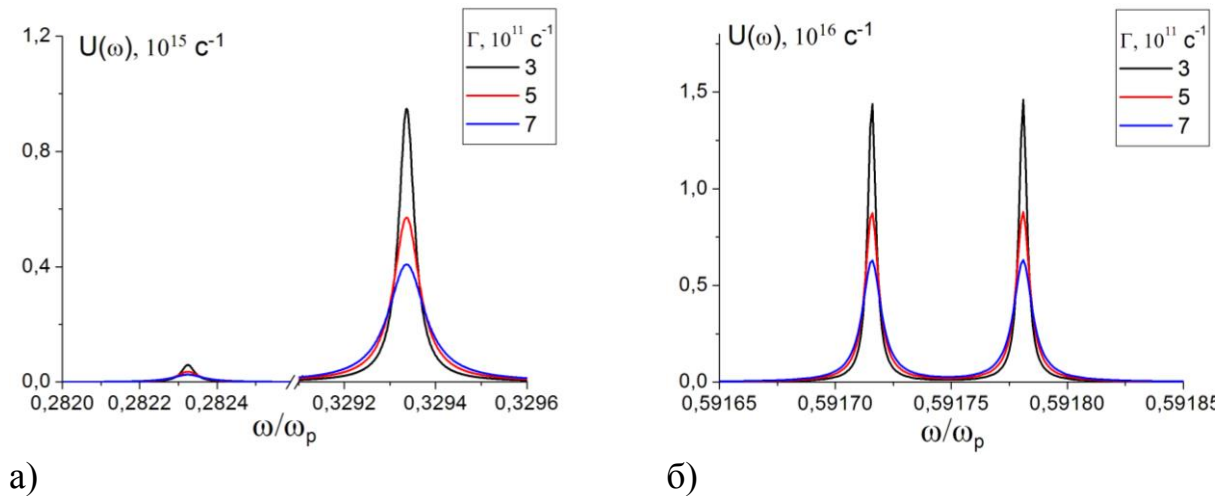


Рис. 6. Спектры скорости поглощения энергии поля слоистым нанокомпозитом с экситоногенной оболочкой с замагниченной сердцевиной в зависимости от величины коэффициента затухания экситонов при нулевом коэффициенте затухания плазмонов $\gamma = 0$ а) экситонные резонансы, б) плазмонные резонансы. Параметры системы: $R_1 = 60$ нм, $R_2 = 80$ нм, $B = 10$ Тл, $\omega_p = 13,87 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, $\omega_{exc} = 4 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$.

Изменения спектра и интенсивности люминесценции молекул вблизи поверхности слоистого нанокомпозита

Выражение для скорости $w_{sp}(\omega | \mathbf{B}, \mathbf{r})$ спонтанной эмиссии возбужденной молекулы, расположенной вблизи наночастицы, на расстоянии r от ее центра, при наличии внешнего магнитного поля индукции $\mathbf{B}$ будет определяться вектором $\mathbf{p} = \langle i | \hat{\mathbf{p}} | f \rangle$ электронного дипольного момента перехода между начальным i и конечным f состояниями в молекуле, тензором $\tilde{\mathbf{A}}(\omega | \mathbf{B})$ поляризуемости композита и диадической функцией Грина [9-10]

$$w_{sp}(\omega | \mathbf{B}, \mathbf{r}) = \frac{4}{3} \frac{\omega^3}{\hbar c^3} \left[\mathbf{p}^2 + \mathbf{p} \left| \tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) \tilde{\mathbf{A}}(\omega | \mathbf{B}) \right|^2 \mathbf{p} + 2 \text{Re} \mathbf{p} \left[\tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) \tilde{\mathbf{A}}(\omega | \mathbf{B}) \right] \mathbf{p} \right], \quad (5)$$

$$\tilde{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r^3} \left[3(\mathbf{r} \otimes \mathbf{r}) / r^2 - \tilde{\mathbf{I}} \right].$$

Первое слагаемое в (5) определяет скорость спонтанного излучения в отсутствие нанокомпозита, а второе и третье – вклад в скорость спонтанного испускания $w_{sp}(\omega | \mathbf{B}, \mathbf{r})$ отраженного нанокомпозитом поля. Третье слагаемое является интерференционным и может иметь как положительный, так и отрицательный знак.

Измеряемой в эксперименте величиной является спектральная плотность числа фотонов, испущенных молекулой, которая определяется выражением [10]

$$\left(\frac{d}{d\omega} N_{sp}(\omega | \mathbf{B}, \mathbf{r}) \right)_{out} = \frac{1}{2\pi} w_{sp}(\omega | \mathbf{B}, \mathbf{r}) g(\omega) \eta(\omega | \mathbf{B}, \mathbf{r}), \quad (6)$$

$$g(\omega) = \tilde{\gamma} / [(\omega - \omega_{if})^2 + \tilde{\gamma}^2], \quad \eta(\omega | \mathbf{B}, \mathbf{r}) = \frac{w_{sp}(\omega | \mathbf{B}, \mathbf{r})}{w_{sp}(\omega | \mathbf{B}, \mathbf{r}) + U(\omega | \mathbf{B}, \mathbf{r}) + K}.$$

Скорость безызлучательного переноса энергии с молекулы на нанокompозит с ее последующей диссипацией определяется выражением [9-10]

$$U(\omega | \mathbf{B}, \mathbf{r}) = \frac{1}{2\hbar} \text{Im} [\mathbf{p} \vec{G}(\mathbf{r}) \vec{A}(\omega | \mathbf{B}) \vec{G}(\mathbf{r}) \mathbf{p}]. \quad (7)$$

Следует отметить, что ширину спектральной линии $\tilde{\gamma}$ будет определять тот процесс дезактивации возбужденных состояний молекулы, который протекает более интенсивно, т.к. $\tilde{\gamma}(\omega) = w_{sp}(\omega | \mathbf{r}) + U(\omega | \mathbf{r})$. Скорость спонтанного излучения молекулы имеет порядок $w_{sp} \propto 10^8 \text{ с}^{-1}$ вне резонансов, а скорость безызлучательного переноса энергии $U \propto 10^5 \text{ с}^{-1}$. Это означает, что ширина спектральной линии имеет порядок $\tilde{\gamma} \propto 10^8 \text{ с}^{-1}$. Результаты расчетов на основе (6):

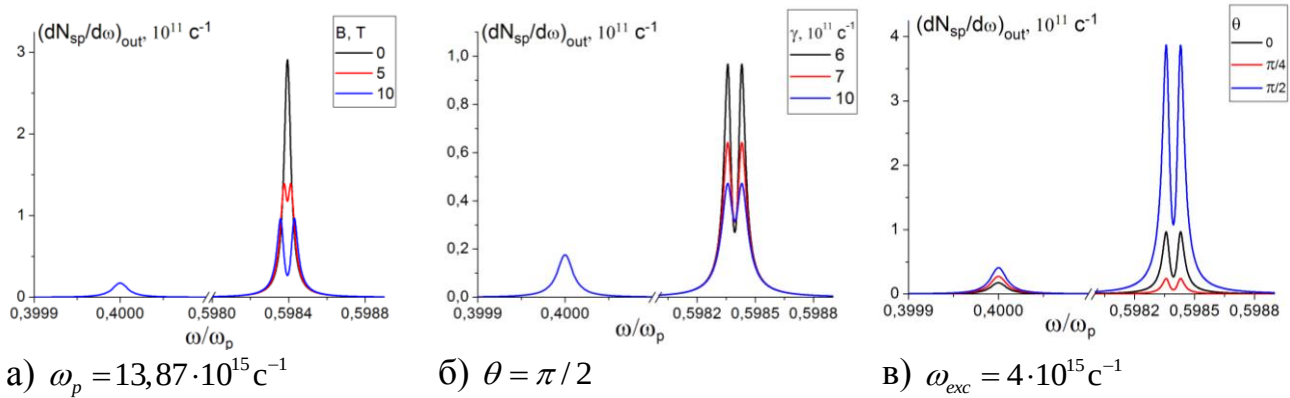


Рис. 7. Результирующая спектральная плотность числа излучаемых фотонов в зависимости от а) величины магнитной индукции $\mathbf{B}$, б) коэффициента затухания плазмонов, в) положения молекулы (угловая координата) вблизи композита. Молекулярный и плазмонный резонансы. Параметры системы: $R_1 = 60$, $R_2 = 80 \text{ нм}$, $\gamma = 6 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$, $r = 80 \text{ нм}$, $\Gamma = 3 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$.

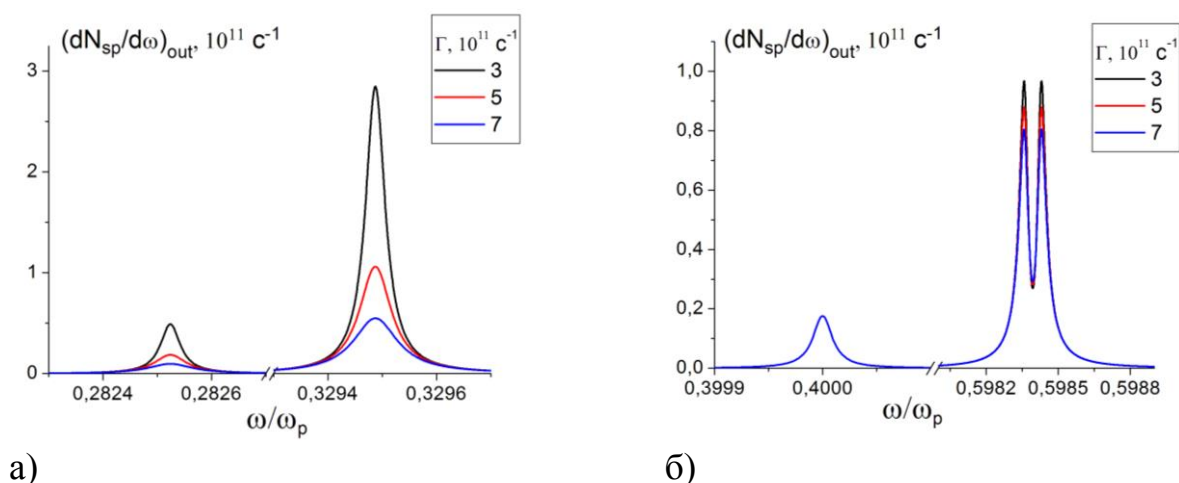


Рис. 8. Частотная зависимость результирующей спектральной плотности числа фотонов в зависимости от коэффициента затухания Γ экситонов а) экситонные резонансы, б) молекулярный и плазмонный резонансы. Расчеты на основе (6)-(7). Параметры системы: $r = 80$, $R_1 = 60$, $R_2 = 80$ нм, $\gamma = 6 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$, $\theta = \pi/2$, $B = 10$ Тл, $\omega_p = 13,87 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$, $\omega_{exc} = 4 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$.

Список литературы

- 1 Лебедев, В.С. Эффекты плазмон-экситонного взаимодействия при поглощении и рассеянии света двухслойными наночастицами металл/J-агрегат / В.С. Лебедев, А.С. Медведев // Квантовая электроника. – 2012. – Т. 42. – №. 8. – С. 701-713.
- 2 Климов, В.В. Наноплазмоника : монография / В.В. Климов. – / Москва: Физматлит, - 2009. - 480 с. – ISBN 978-5-9221-1030-3.
- 3 Новотный, Л. Основы нанооптики / Л. Новотный, Б. Хехт. - М.: Физматлит, 2009. – 483 с.
- 4 Sugakov, V. I. Localized exciton states with giant oscillator strength in quantum well in vicinity of metallic nanoparticle / V. I. Sugakov and G. V. Vertsimakhа // Phys. Rev. B. – 2010. –V. 81. - P. 235308.
- 5 Kucherenko, M.G. Peculiarities of molecular luminescence near layered nanocomposites with exciton-plasmon coupling / M.G. Kucherenko, V.M. Nalbandyan, A.P. Rusinov, L.V. Terenina // Book of Abstracts. The 4th Int. Symp. «MOLECULAR PHOTONICS»-2016 dedic.to acad. N. Terenin. St. P-burg. RUSSIA: VVM publ. Ltd, 2016. P. 21.
- 6 Кучеренко, М.Г. Генерация экситонов и поглощение света молекулами в оболочке слоистой композит. наноструктуры с замагнич. проводящей частью / Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М. // Универ. комп. как рег. центр образ., науки и культуры: Мат. Всерос. научно-мет. конф., Оренб. гос. ун-т. - Оренбург: ОГУ, 2017. С. 1812-1821.
- 7 Давыдов, А.С. Теория твердого тела / А.С. Давыдов. // М.: Наука, 1976. –640 с.
- 8 Кучеренко, М.Г. Локализованные плазмоны в замагниченном нанопилиндре и сферическом слоистом композите с анизотропной сердцевинной или оболочкой / М.Г. Кучеренко // Матер. Всерос. научно-метод. конфер. «Универ.

комплекс как регион. центр образ., науки и культуры». - ОГУ. – Оренбург: 2016. – С. 1220-1227.

9 Кучеренко, М.Г. Особенности молекулярной люминесценции гибридных наноструктур, определяемые электродипольной поляризуемостью частиц и их кластеров в магнит. поле / М.Г. Кучеренко, В.М. Налбандян // Матер. межд. науч. конф. «Наука и обр.: фонд. осн., техн., инн.». К 60-лет. ОГУ. Ч.4. 2015. – С. 174-180.

10 Кучеренко М.Г., Русинов А.П., Налбандян В.М. Люминесценция молекул вблизи слоистых сфер. нанокомпозитов с экситон-плазмонной связью // Мат. межд. науч. конф. «Наука и обр.: фонд. осн., техн.» К 60-лет. ОГУ. Ч.4. 2015.- С.167-173.

СПЕКТРЫ МАГНИТНОГО КРУГОВОГО ДИХРОИЗМА СЛОИСТЫХ НАНОЧАСТИЦ С ФЕРРО- И ДИАМАГНИТНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

**Кучеренко М.Г., д-р физ.-мат. наук, профессор,
Чмерева Т.М., д-р. ф.-м.н., доцент, Воронцов А.А.
Центр лазерной и информационной биофизики,
Оренбургский государственный университет**

Рассчитаны магнитные дихроичные спектры поглощения циркулярно-поляризованного света сферическими композитными металлическими наночастицами со структурой «кор-оболочка». Показано, что дихроизм оптического поглощения таких систем обусловлен остаточной намагниченностью ферромагнитного ядра композита, неоднородное поле которого изменяет и диэлектрическую проницаемость электронной плазмы проводящей оболочки. Отдельно рассмотрен случай, в котором замагниченностью электронной плазмы оболочки можно пренебречь.

Дипольная электрическая поляризуемость частицы в переменном монохроматическом поле $E(i\omega t)$ зависит от замагниченности материала, из которого она состоит. В случае слоистых нанокомпозитов со структурой «ферромагнитный кор - проводящая (диамагнитная) оболочка» (рис. 1), их спектры оптического поглощения обладают круговым дихроизмом. При использовании слоистых композитных наноструктур в фотонике важным фактором управления их свойствами служит внешнее магнитное поле [1]. Наличие проводящих компонентов в структуре обуславливает магниточувствительность системы даже в отсутствие у нее ферро- или парамагнитных свойств. Это связано с зависимостью диэлектрической проницаемости электронной плазмы проводника от вектора индукции $\mathbf{B}$ внешнего магнитного поля [2]. В приближении холодной замагниченной плазмы тензор $\tilde{\epsilon}(\omega|\mathbf{B})$ диэлектрической проницаемости в декартовой системе координат записывается в виде ($j, k = x, y, z$)

$$\epsilon_{jk}(\omega) = \epsilon_{\infty} \delta_{jk} - \frac{\omega_p^2(\omega + iv_e)}{\omega[(\omega + iv_e)^2 - \Omega^2]} \left\{ \delta_{jk} + \frac{i\Omega}{(\omega + iv_e)} \left[e_{jkl} \cos \alpha_l + \frac{i\Omega}{(\omega + iv_e)} \cos \alpha_j \cos \alpha_k \right] \right\} \quad (1)$$

Или, после разделения диагональных и недиагональных компонентов

$$\epsilon_{jj}(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + iv_e)} \frac{[(\omega + iv_e)^2 - \Omega^2 \cos^2 \alpha_j]}{[(\omega + iv_e)^2 - \Omega^2]}, \quad (2)$$

$$\varepsilon_{jk}(\omega) = \frac{\omega_p^2 \Omega}{\omega} \cdot \frac{[ie_{jkl}(\omega + i\nu_e)\cos\alpha_l + \Omega\cos\alpha_j\cos\alpha_k]}{(\omega + i\nu_e)[(\omega + i\nu_e)^2 - \Omega^2]}. \quad (3)$$

Здесь, в (1)-(3), e_{jkl} – единичный антисимметричный тензор, а параметры

$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n_e}{m}}$ – ленгмюровская (плазменная) частота металла, $\Omega = \frac{e|\mathbf{B}|}{mc}$ – ларморовская (циклотронная) частота электрона в магнитном поле с вектором индукции $\mathbf{B}$, α_j – угол между вектором $\mathbf{B}$ и j -ой осью декартовой системы координат.

В случае, когда $\mathbf{B} = B_z \mathbf{n}_z$ тензор $\tilde{\varepsilon}(\omega|\mathbf{B})$ принимает более простой вид

$$\tilde{\varepsilon}(\omega|\mathbf{B}) = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\perp} & ig & 0 \\ -ig & \varepsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\parallel} \end{pmatrix}, \quad (4)$$

где компоненты тензора

$$\varepsilon_{\perp}(\omega|B) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2(\omega + i\gamma)}{\omega[(\omega + i\gamma)^2 - \Omega^2]}, \quad \varepsilon_{\parallel}(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}, \quad (5)$$

а вектор гирации

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

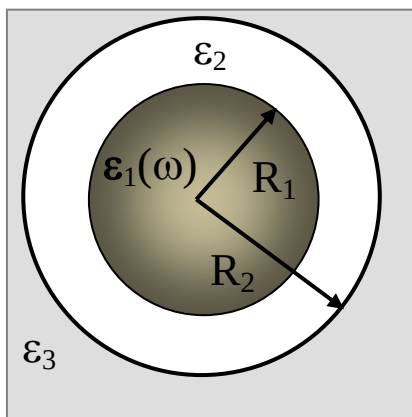


Рис. 1. Структура концентрического слоистого нанокompозита с ферромагнитным кором и проводящей диамagnetной оболочкой, помещенного в ди-

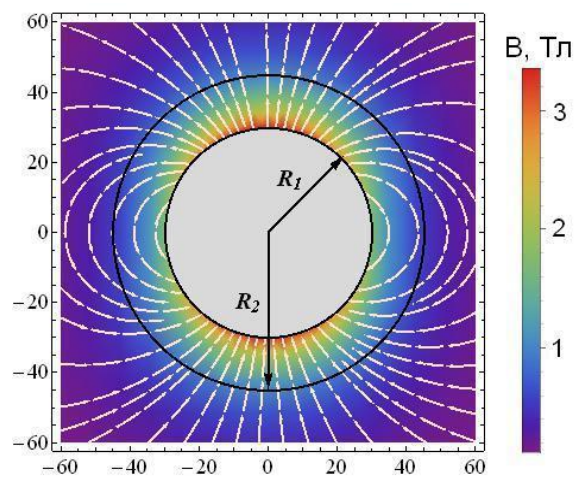


Рис. 2. Картина силовых линий магнитного поля, создаваемого ферромагнитной наночастицей радиуса R_1 в диамagnetном слое (R_1, R_2) и снаружи

электрическую среду с проницаемостью ε_3 .

$r > R_2$ нанокompозита. В каждой точке слоя $R_1 < r < R_2$ компоненты тензора $\varepsilon_{jk}(\omega; r, \alpha)$ принимают различные значения.

В случае постоянного однородного магнитного поля становятся справедливыми формулы (4)-(5), что было использовано в работах [3-4], однако в неоднородном поле $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ (рис. 2) тензор $\tilde{\varepsilon}_2(\omega | \mathbf{B})$ (1) приобретает угловую зависимость от α_j , специфическую для каждой точки пространства с радиусом-вектором $\mathbf{r}$.

В случае слоистого нанокompозита с ферромагнитным, однородно намагниченным с вектором $\mathbf{M}$ кором, тензор $\tilde{\varepsilon}_1 \equiv \varepsilon_{mn}^{(1)}(\omega | \mathbf{M})$ диэлектрической проницаемости кора может быть записан в следующем виде $\varepsilon_{mn}^{(1)}(\omega) = \varepsilon_1(\omega)[\delta_{mn} + iQ(-\delta_{m1}\delta_{n2} + \delta_{m2}\delta_{n1})]$, где Q – параметр Фохта ферромагнетика, $\varepsilon_1(\omega) = 1 - \omega_p^2 / [\omega(\omega + i\gamma_F)]$, а ω_p, γ_F – его плазменная частота и коэффициент диссипации, соответственно. Проводящая оболочка композита из диамагнитного металла (Au, Ag) с замагниченной электронной плазмой, в поле с индукцией $\mathbf{B}(r, \theta)$, создаваемом кором, характеризуется тензором диэлектрической проницаемости $\tilde{\varepsilon}_2 \equiv \varepsilon_{mn}^{(2)}(\omega | \mathbf{B}(r, \theta))$. Тогда спектр $W^{(\pm)}(\omega)$ скорости поглощения циркулярно поляризованного света с амплитудой $E_0^{(\pm)}(\omega)$ может быть записан в виде суммы двух интегралов – в области кора ($0 < r < R_1$), и в области диамагнитного слоя ($R_1 < r < R_2$) [5-6]

(6)

$$\omega^{-1}W^{(\pm)}(\omega) \sim$$

$$\int_0^{R_1} \text{Im} \mathbf{E}_1^{(\pm)}(\omega) \tilde{\varepsilon}_1(\omega | \mathbf{M}) \mathbf{E}_1^{(\pm)}(\omega) d^3r + \int_{R_1}^{R_2} \int_0^\pi \text{Im} \mathbf{E}_2^{(\pm)}(\omega) \tilde{\varepsilon}_2(\omega | \mathbf{B}(r, \theta)) \mathbf{E}_2^{(\pm)}(\omega) d^3r,$$

где $\tilde{\varepsilon}_{1,2}(\omega | \mathbf{M} / \mathbf{B})$ - тензоры диэлектрической проницаемости в соответствующих частях композита, зависящие от векторов намагниченности $\mathbf{M}$, или индукции $\mathbf{B}$ магнитного поля. В первом приближении замагниченность электронной плазмы проводящего слоя может не учитываться.

В случае слоистого шара, большой интерес для ряда приложений представляет тензор поляризуемости $\tilde{\mathbf{A}}(\omega | \mathbf{M})$ композита в однородном поле $\mathbf{E}_0$, посредством которого удобно производить расчет характеристик ближнего поля снаружи частицы – у поверхности ее внешнего слоя [7].

Тензор дипольной поляризуемости шарового слоистого композита с анизотропной сердцевинной имеет вид [3,8]

$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{A}}(\vec{\varepsilon}_1(\omega|\mathbf{M}), \varepsilon_2, \varepsilon_3) = \\ = \left[(\vec{\varepsilon}_1(\omega|\mathbf{M}) + 2\varepsilon_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_3) + (\vec{\varepsilon}_1(\omega|\mathbf{M}) - \varepsilon_2)(2\varepsilon_2 + \varepsilon_3)\xi^3 \right] \times \\ \times \left[(\vec{\varepsilon}_1(\omega|\mathbf{M}) + 2\varepsilon_2)(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3) + 2(\vec{\varepsilon}_1(\omega|\mathbf{M}) - \varepsilon_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)\xi^3 \right]^{-1} R_2^3, \end{aligned} \quad (7)$$

где $\xi = R_1 / R_2$ – отношение радиуса ферромагнитного кора к общему радиусу композита вместе с его оболочкой.

Тензор дипольной поляризуемости шарового слоистого композита с анизотропной оболочкой из намагниченного ферромагнетика

$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{A}}(\varepsilon_1, \vec{\varepsilon}_2(\omega|\mathbf{M}), \varepsilon_3) = \\ = \left[(\varepsilon_1 + 2\vec{\varepsilon}_2(\omega|\mathbf{M}))(\vec{\varepsilon}_2(\omega|\mathbf{M}) - \varepsilon_3) + (\varepsilon_1 - \vec{\varepsilon}_2(\omega|\mathbf{M}))(2\vec{\varepsilon}_2(\omega|\mathbf{M}) + \varepsilon_3)\xi^3 \right] \times \\ \left[(\varepsilon_1 + 2\vec{\varepsilon}_2(\omega|\mathbf{M}))(\vec{\varepsilon}_2(\omega|\mathbf{M}) + 2\varepsilon_3) + 2(\varepsilon_1 - \vec{\varepsilon}_2(\omega|\mathbf{M}))(\vec{\varepsilon}_2(\omega|\mathbf{M}) - \varepsilon_3)\xi^3 \right]^{-1} R_2^3 \end{aligned} \quad (8)$$

В общем случае, когда проводящими в нанокompозите являются и оболочка и кор, анализ показывает, что выражения (7) и (8) могут быть обобщены простой заменой диэлектрической проницаемости ε_j на ее тензорный аналог $\vec{\varepsilon}_j(\omega|\mathbf{B})$ лишь тогда, когда выполняется перестановочное соотношение:

$$\vec{\varepsilon}_1(\omega|\mathbf{B})\vec{\varepsilon}_2(\omega|\mathbf{B}) = \vec{\varepsilon}_2(\omega|\mathbf{B})\vec{\varepsilon}_1(\omega|\mathbf{B}). \quad (9)$$

Расчеты спектров $\Delta W(\omega) = W^{(+)}(\omega) - W^{(-)}(\omega)$ магнитного кругового дихроизма (МКД) ряда сферических слоистых нанокompозитов с различными сочетаниями материалов кора и оболочки были произведены как на основе (6), так и на основе выражений, использующих тензорное представление дипольной динамической поляризуемости композитов (7) и (8). Кроме, того в рамках модели (6) была получена картина распределения модуля напряженности $|\mathbf{E}_2^{(\pm)}(r, \theta)|$ в намагниченной оболочке композита для двух состояний круговой поляризации: «+» – левой и «-» – правой. На рис. 3 представлена эта картина на низкой частоте плазмонного резонанса оболочки для идеализированного случая ферромагнитного кора с нулевым коэффициентом диссипации γ_F .

$ \mathbf{E}_2^{(+)}(r, \theta) $	Параметр Фохта $Q = 10^3$.	$ \mathbf{E}_2^{(-)}(r, \theta) $
-----------------------------------	--------------------------------	-----------------------------------

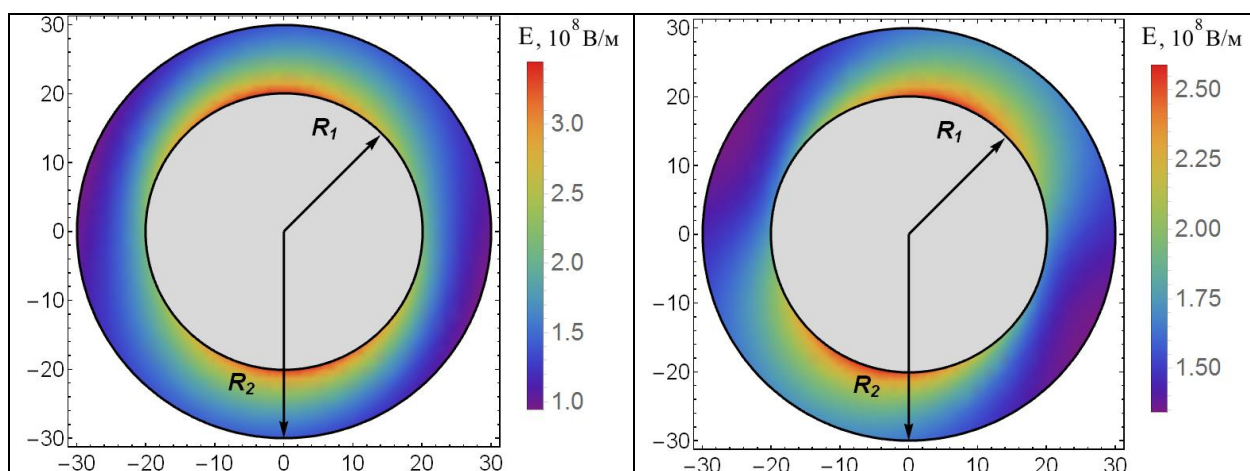


Рис. 3 Распределение модуля вектора напряженности в оболочечном слое нанокompозита для двух состояний круговой поляризации: «+» – левой и «-» – правой для низкочастотного $\omega = 0.40296\omega_p$ плазмонного резонанса сферической оболочки в отсутствие диссипации энергии в ферромагнитном core. Цифры на шкалах сетки – в нанометрах.

Расчет производился для случая серебряной оболочки ($\omega_p = 13,87 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, $\gamma_{Ag} = 10^{14} \text{ с}^{-1}$) с параметрами $R_1 = 20$, $R_2 = 30 \text{ нм}$; $Q = 10^{-3}$, $E_0 = 220 \text{ В/см}$.

Из рис. 3 видно, что «горячие» участки напряженности сдвигаются по углу θ при переходе между двумя состояниями круговой поляризации. На нерезонансных частотах картина изменений видна не столь отчетливо, но все же проявляется в ненормированном спектре МКД, представленном на рис. 4. Как и карта напряженности поля рис. 3, спектр рис. 4 получен в пренебрежении диссипацией энергии в ферромагнитном core, поэтому линии плазмонного резонанса на рис. 4 не уширены. Кроме того, расчет спектра рис. 4 на основе формулы (6), учитывал только второе интегральное слагаемое (6), отражающее поглощение энергии поля в оболочке.

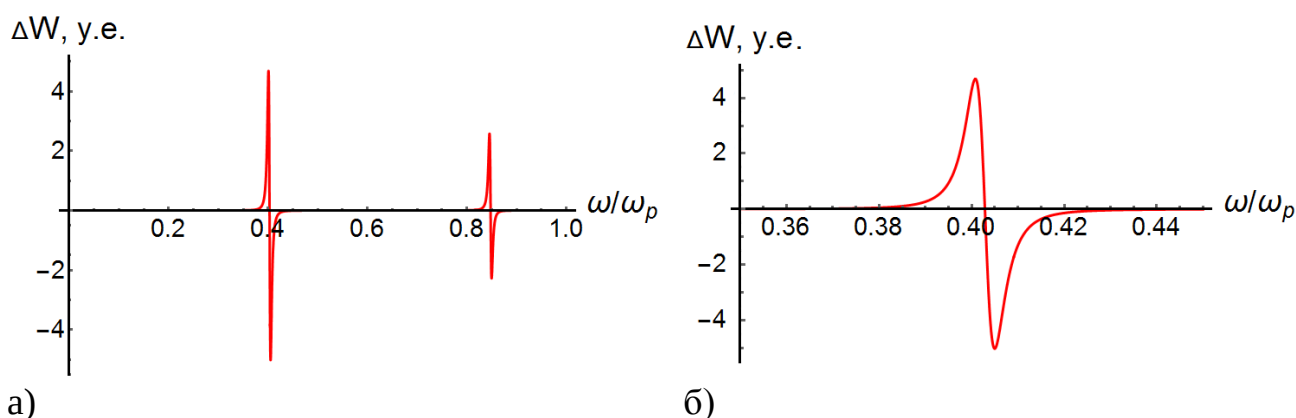


Рис. 4 Ненормированный спектр поглощения магнитного кругового дихроизма (а) биметаллической слоистой наночастицы с ферромагнитным core с нулевым коэффициентом диссипации и серебряной оболочкой ($\omega_p = 13,87 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, $\gamma_{Ag} = 10^{14} \text{ с}^{-1}$). На рис. 4б представлена линия низкочастотного плазмонного резонанса с более высоким разрешением. $R_1 = 20$, $R_2 = 30 \text{ нм}$; $\epsilon_3 = 1$, Q

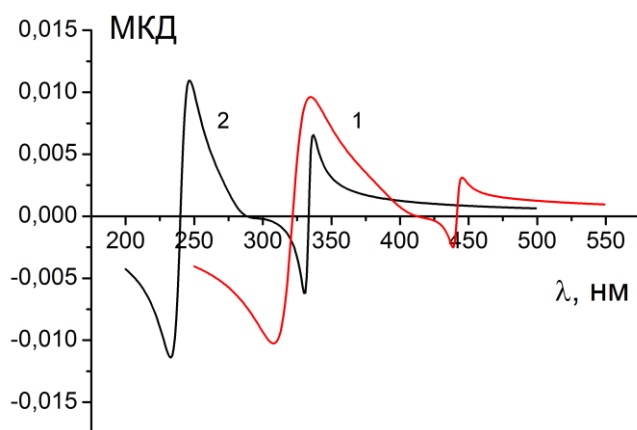
$= 10^{-3}$.

В альтернативном (6) модельном варианте расчет скорости поглощения на основе тензора поляризуемости $\mathbf{A}$ производится на основе выражения

$$W^{(\pm)}(\omega|\mathbf{B}) = \frac{1}{2\hbar} V \operatorname{Im} \left[\mathbf{E}_0^{(\pm)*}(\omega) \vec{\mathbf{A}}(\omega|\mathbf{B}) \mathbf{E}_0^{(\pm)}(\omega) \right]. \quad (10)$$

В отличие от варианта (6) в котором диэлектрическая проницаемость диамагнитного металла оболочки представляется тензором, в модельном варианте (10) тензором является только диэлектрическая проницаемость ферромагнетика. Диэлектрическая проницаемость благородного металла считается скалярной функцией частоты (модель Друде-Лоренца), т.е. в первом приближении факт замагниченности электронной плазмы диамагнетика игнорируется.

В обоих вариантах теоретической модели МКД слоистого композита: и на основе (6), и на основе (10), обнаружены сильные зависимости спектров $\Delta W(\omega)$ МКД от сочетаний металлов композитов и радиусов ядра и оболочки (рис. 5-8). Так, на рис. 5 представлены спектры МКД слоистых наночастиц с кобальтовым ядром и оболочками из золота и серебра. По данным ряда авторов плазменные частоты этих благородных металлов практически совпадают, поэтому очевидно, что различия в спектрах рис. 5 вызваны разными значениями диэлектрических проницаемостей для Au и Ag на сверхвысоких частотах: $\varepsilon_\infty = 6,5 - 9,8$ (Au) и $\varepsilon_\infty = 3,7 - 4,45$ (Ag).



Радиус ферромагнитного ядра $R_1=6$ нм, внешний радиус нанокompозита – $R_2=10$ нм.

Au: $\varepsilon_\infty = 6,5 - 9,8$;

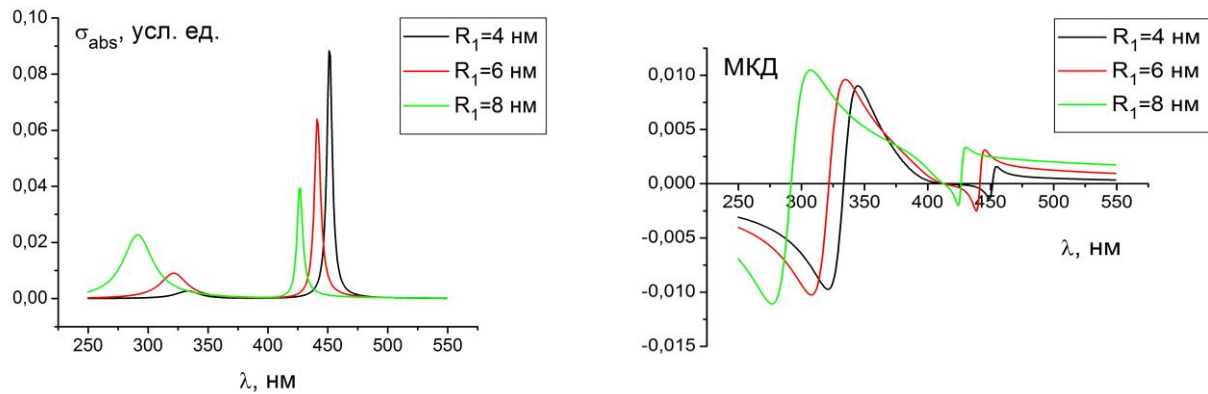
Ag: $\varepsilon_\infty = 3,7 - 4,45$.

Параметр Q Фохта варьировался от 10^{-3} до $5 \cdot 10^{-2}$. $\varepsilon_2 = \text{const}$. Для Co: $\gamma_f = 9,6 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$; $\omega_p = 1,48 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$

Рис. 5 Спектры МКД наночастиц с кобальтовым ядром и оболочками из золота (1) и серебра (2). $\omega_p = 1,37 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$; $\gamma = 4,1 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$.

На рис. 6 представлены спектры поглощения и МКД-спектры слоистой биметаллической наночастицы с кобальтовым ядром при различных толщинах золотой оболочки. С ростом толщины золотой оболочки связанная с

плазмонным резонансом в слое Au линия спектра поглощения увеличивается по амплитуде, тогда как в МКД-спектре эта линия угасает. С ростом радиуса кобальтового ядра возрастает как сечение его поглощения, так и соответствующая полоса в МКД-спектре. С увеличением толщины диаманитной оболочки все резонансные пики сдвигаются в сторону меньших длин волн.

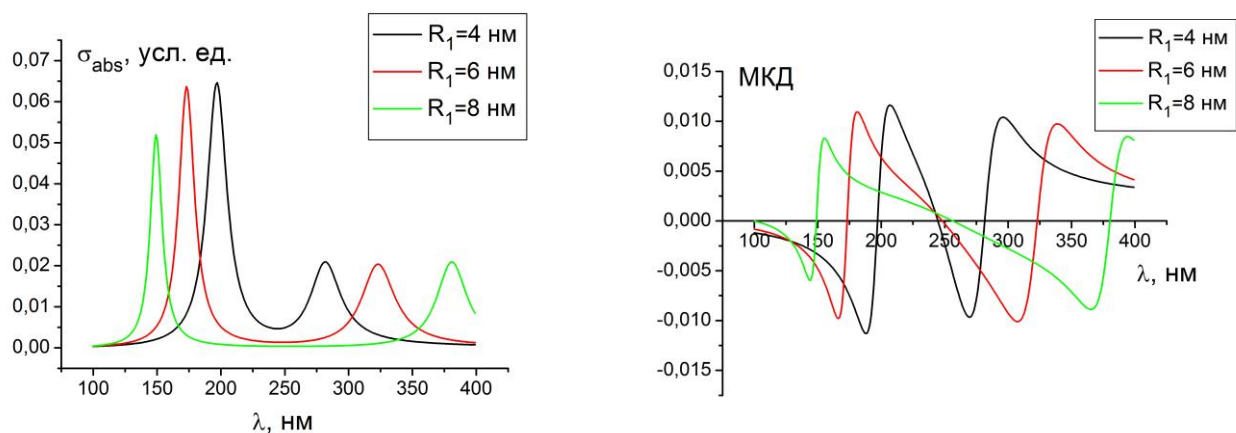


а

б

Рис. 6. Сечения поглощения (а) света и спектры МКД (б) наночастицы с кобальтовым ядром при разных толщинах золотой оболочки. Радиус частицы $R = 10$ нм, параметр Фохта $Q = 10^{-3}$.

На рис. 7 представлены спектры поглощения и МКД-спектры слоистой биметаллической наночастицы с инвертированной по отношению к рис. 6 структурой: золотым ядром и кобальтовыми оболочками различной толщины. Сравнение спектров рис. 6 и 7 указывает на существенные различия в спектральных изменениях, вызванных вариациями геометрических параметров композитов.



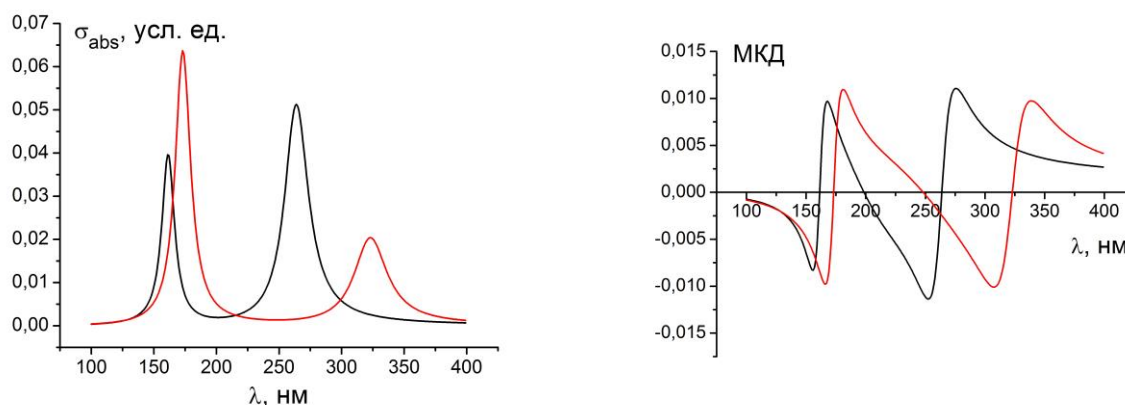
а

б

Рис. 7. Сечения поглощения (а) света и спектры МКД (б) наночастицы с золо-

тым ядром при разных толщинах ее кобальтовой оболочки и $R_2 = 10$ нм, параметр Фохта $Q = 10^{-3}$.

Наконец на рис. 8. показаны изменения в спектрах поглощения и МКД наночастиц с кобальтовыми оболочками и ядрами из различных благородных металлов: золота (красная кривая) и серебра (черная кривая).



а

б

Рис. 8. Сечения поглощения (а) света и спектры МКД (б) наночастицы с золотым (красная кривая) и серебряным (черная кривая) ядром и анизотропной кобальтовой оболочкой. Значения радиусов: кора - $R_1 = 6$, оболочки - $R_2 = 10$ нм, параметр Фохта $Q = 10^{-3}$.

Таким образом, в данной работе исследованы свойства двух вариантов теоретической модели для магнитного кругового дихроизма поглощения энергии электромагнитного поля композитной оболочечной биметаллической наноглобулой: а) с учетом замагниченности плазмы благородного металла оболочки полем ферромагнитного кора и б) на основе представления об эффективной поляризуемости композитной наночастицы и игнорирования замагниченности электронной плазмы диамагнетика в первом приближении. Обнаружены сильные зависимости спектров МКД от порядка сочетания металлов сферического композита и его геометрических параметров.

Работа выполнена по Госзаданию № 3.7758.2017/БЧ Министерства образования и науки РФ.

Список литературы

1. Кособукин, В.А. Эффекты локального поля в магнитооптике двумерных массивов ферромагнитных наночастиц / В.А. Кособукин, Б.Б. Кричевцов // *Физика твердого тел.*, 2010. Т. 52, № 4.- С. 759-765.
2. Гинзбург, В.Л. Волны в магнитоактивной плазме / В.Л. Гинзбург, А.А. Рухадзе // *М.: Наука.* 1975. -256 с.

3. Кучеренко, М.Г. Локализованные плазмоны в замагниченном наноцилиндре и сферическом слоистом композите с анизотропной сердцевинной или оболочкой / М.Г. Кучеренко // *Университет. комплекс как регион. центр образования, науки и культуры: матер. Всеросс. научно-метод. конфер. Оренбургский гос. ун-т. – Электрон. дан. –Оренбург: ОГУ, 2016. – С. 1220-1227.*
4. Kucherenko, M.G. Absorption and spontaneous emission of light by molecules near metal nanoparticles in external magnetic field / M.G. Kucherenko, V.M. Nalbandyan // *Physics Procedia* 73 (2015) 136 – 142. doi:10.1016/j.phpro.2015.09.134
5. Кучеренко, М. Г. Перенос энергии в цилиндрической наноструктуре, состоящей из металлической жилы и коаксиальной оболочки с молекулами люминофора / М.Г. Кучеренко, Т.М. Чмерева // *Журнал приклад. спектр. // 2017. - Т. 84. -№ 3. - С. 358-367.*
6. Кучеренко, М.Г. Магнитный круговой дихроизм оптического поглощения биметаллических слоистых наночастиц с ферромагнитным кором и диамагнитной оболочкой / Кучеренко, М.Г., Чмерева Т.М. // *Международ. конфер. по Фотонике и информац. оптике. Москва. МИФИ. 2018.*
7. Ландау, Л. Д. Электродинамика сплошных сред. Теоретическая физика. Т.8. / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц // М.: Физматлит. 2010. – 656 с.
8. Кучеренко, М.Г. Генерация экситонов и поглощение света молекулами в оболочке слоистой композитной наноструктуры с замагниченной проводящей частью / Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М. // *Университ. комплекс как регион. центр образования, науки и культуры [Электрон. ресурс]: Матер. Всеросс. научно-метод. конфер.; Оренбург. гос. ун-т. - Электрон. дан. - Оренбург: ОГУ, 2017. С. 1812-1821.*

СПЕКАНИЕ КЕРАМИКИ ИЗ ПРИРОДНЫХ ГЛИН ОРЕНБУРЖЬЯ

**Кушнарева О.П., Анисина И.Н., канд. техн. наук,
Каныгина О.Н., д-р физ.-мат. наук
Оренбургский государственный университет**

Глины являются одним из самых давно и широко используемых видов минерального сырья. В различных отраслях промышленности широко применяют глинистые алюмосиликатные минералы и изделия из них. Это производство строительной и тонкой керамики, цемента, огнеупорных материалов, глинистых растворов для буровых установок, производство бумаги, минеральных красок, очистка нефтепродуктов и жиров и многое другое. Такое неослабевающее внимание к глинистому сырью обусловлено широчайшим диапазоном его физических и химических свойств.

Глины различных месторождений, как правило, имеют свои особенности по строению, минералогическому и химическому составу, отличаются степенью кристалличности, дисперсностью, числом и активностью поверхностных ионообменных центров и т.п. Много внимания уделяется изучению этих вопросов применительно к конкретным месторождениям. Подробно изучены глины европейской части России, и очень мало сведений о глинах Южного Урала. Возможность использования Оренбургских глин в производстве функциональных материалов представляется актуальной задачей.

В работе проведено исследование физико-химических процессов, протекающих в природном алюмосиликатном материале при температурном воздействии. Это, прежде всего твердофазные реакции, полиморфные превращения, взаимодействие твердых фаз с расплавами и газообразными веществами, разнообразные комбинированные реакции. Результат спекания определяется сочетанием многочисленных внешних и внутренних факторов, главными из которых являются исходный химический состав, дисперсность материала, кислотность керамической массы и режимы обжига [1-5].

Целью настоящей работы являлась экспериментальная оценка кинетики спекания образцов на основе местных природных глин. Исследование технологических параметров спекания, таких как потеря массы, объемная усадка и плотность образцов дает первичную информацию о процессах, протекающих в керамике.

В качестве объекта исследования были выбраны две типичные природные глины Оренбургской области – каолинит (*K*) и монтмориллонит (*M*) содержащие. Методом полусухого прессования формовали образцы в виде дисков диаметром 35 и высотой 10 мм. В течение двух суток образцы высушивались на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 140 °С, 4 часа. Температурное воздействие осуществлялось в режиме последовательного «ступенчатого» обжига, когда одни и те же образцы выдерживались при температурах 300, 500, 700, 800, 900 и 1000 °С и в режиме «быстрого» нагрева, во время которого образцы обжигались только при одной температуре 1000 °С и 1100 °С. Время обжига со-

ставляло 2 часа, скорость нагрева печи 30 град/мин, охлаждение осуществлялось вместе с печью. Макропараметры спекания определялись по стандартным методикам [6]. Взвешивание выполнялось на аналитических весах с точностью 0,0001 г. Относительная погрешность определения усадки и плотности не превышала 0,2%.

На рисунке 1 показано уменьшение массы образцов *K* и *M* глин при ступенчатом обжиге. Зависимости потери массы от температуры для обеих глин одинаковы в пределах погрешности эксперимента.

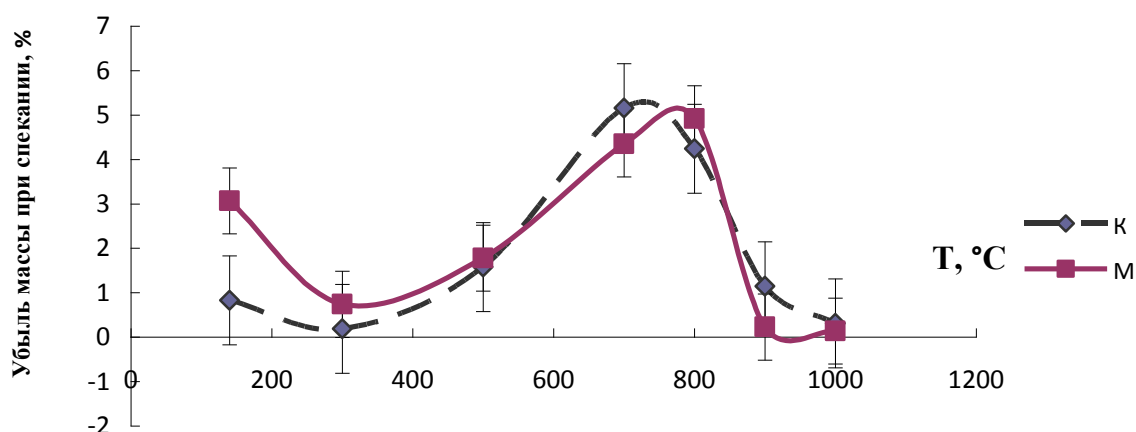


Рисунок 1 - Убыль массы при спекании, %

Данные о суммарной потере массы образцов при различных режимах термообработки представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Суммарная потеря массы образцов на всех этапах обжига, %

Глина	Режим нагрева		
	Ступенчатый обжиг	Быстрый нагрев, 1000 °C	Быстрый нагрев, 1100 °C
<i>M</i>	12,31	11,89	12,01
<i>K</i>	12,63	11,88	11,94

Потеря массы происходит при сушке (монтмориллонитовая глина потеряла около 3%, каолиновая – 1%). В интервале температур от 500 до 800 °C наблюдается линейная зависимость потери массы от температуры. Максимальная потеря массы (5-5,5%) отмечена при 800 °C. Именно в этом интервале температур осуществляются переходы между легкоплавкими оксидами железа. Один из главных процессов – удаление химически связанной воды из глины. При температурах от 450 до 650 °C химически связанная вода удаляется из основных глинистых минералов – каолина, монтмориллонита [7]. Выше 800 °C появляется жидкая стеклофаза, которая, смачивая, твердые глинистые частицы, образует компактное жидко-твердое вещество, масса которого полностью сохраняется до 1000 °C. Быстрее этот процесс идет в монтмориллонит содержащей глине.

Скорость и интенсивность спекания керамических образцов определяют традиционно, по усадке – относительному изменению объема. На различных этапах обжига причины этого явления разные. При сушке наблюдается воздушная усадка, вызванная испарением влаги и сближением глинистых частиц между собой по мере сокращения водных прослоек между ними. Величина воздушной усадки зависит от пластичности глин и от влаги, которая вносится в материал на этапе формирования керамической массы. Изменение размеров образцов в процессе обжига называют огневой усадкой, причина ее в сближении частиц при плавлении жидкой фазы, нерасплавившиеся частицы сближаются за счет сил поверхностного натяжения. Также при обжиге удаляется химически связанная влага. Глубокие химические и физические процессы обуславливают появление новых фаз, размеры, форма и взаимное расположение которых влияют на объем образцов в целом. Воздушная и огневая усадки позволяют судить о возможности появления трещин и других деформаций керамических изделий при сушке и обжиге [8-10].

Результаты определения усадки для образцов монтмориллонит содержащей и каолиновой глины представлены в таблице 2. Для ступенчатого обжига объемная усадка рассчитывалась по отношению к предыдущему объему. Суммарная усадка определена по начальным и конечным объемам. Для монтмориллонит содержащей глины измерения объемов после обжигов при температуре 900 °С и 1000 °С выполнить не удалось, так как образцы частично раскрошились.

Таблица 2 – Объемная усадка образцов глины при различных режимах термообработки, %

Глина	Режимы обжига								
	ступенчатый							1000 °С	1100 °С
	300°С	500°С	700°С	800°С	900°С	1000°С	Σ		
<i>М</i>	1,91	1,55	1,45	2,25	-	-	4,03	6,24	8,95
<i>К</i>	3,63	1,24	2,66	2,54	0,78	1,88	9,56	12,62	12,35

Наибольшее уплотнение материала наблюдается для каолиновой глины в интервалах температур до 300 °С и от 500 °С до 800 °С, для монтмориллонит содержащей глины – от 700 °С до 800 °С. Значительное увеличение усадки (1,88%) происходит при температуре 1000 °С, что, скорее всего, вызвано переходом аморфного глинозема в γ-глинозем и корунд, или появлением муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. При быстром нагреве суммарная усадка для обеих глин выше, чем при ступенчатом обжиге. Для монтмориллонит содержащей глины при быстром нагреве до 1000 °С суммарная усадка составила 6,24%, при ступенчатом – 4,03% (отличие в 1,5 раза), для каолиновой глины нагрев до той же температуры при быстром режиме вызвал усадку в 12,62% против 9,56% при ступенчатом режиме (разница в 1,3 раза). Это свидетельствует о том, что скорость спекания при быстром нагреве существенно выше и структура получится более неоднородной по объему образца. Одной из основных проблем получения

функциональной алюмосиликатной керамики как раз и является неоднородность структуры по объему изделия. На рисунках 2-4 показаны потеря массы и усадка образцов при различных температурах.

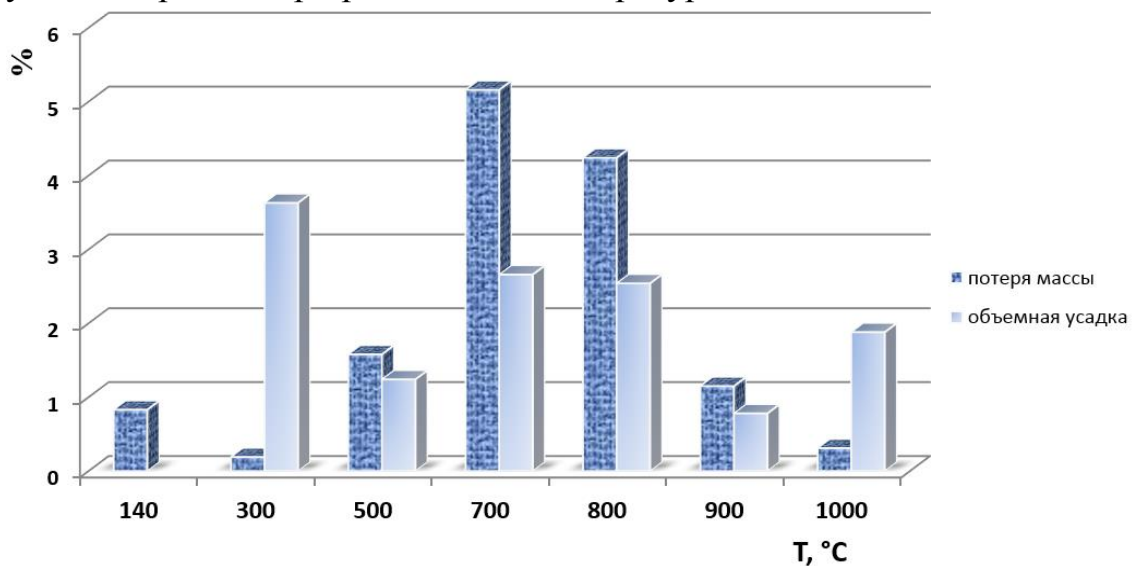


Рисунок 2 – Потеря массы и объемная усадка каолиновой глины

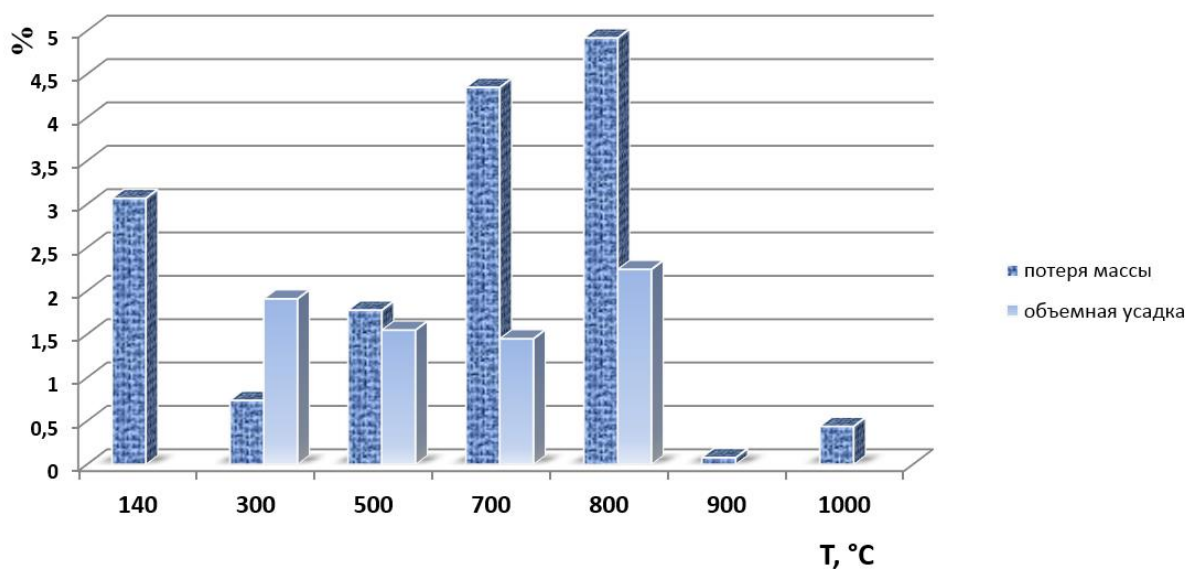


Рисунок 3 – Потеря массы и объемная усадка монтмориллонит содержащей глины

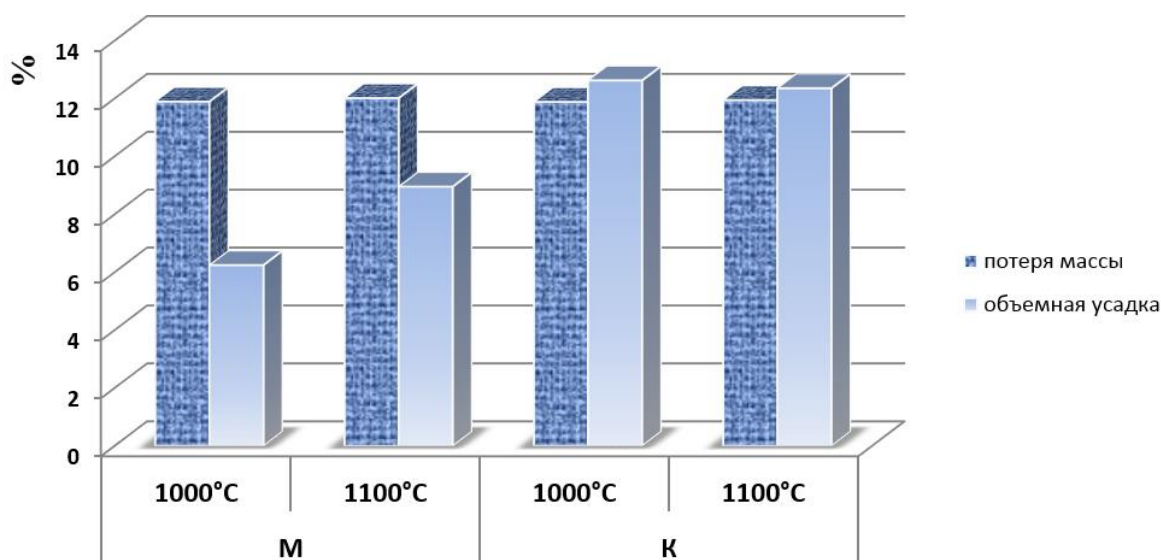


Рисунок 4 – Потеря массы и объемная усадка образцов при однократных обжигах

Расчет плотности производился на основе данных о средних объемах образцов на разных стадиях нагрева и соответствующих значений масс. Изменение плотности при ступенчатом обжиге показано на рисунке 5.

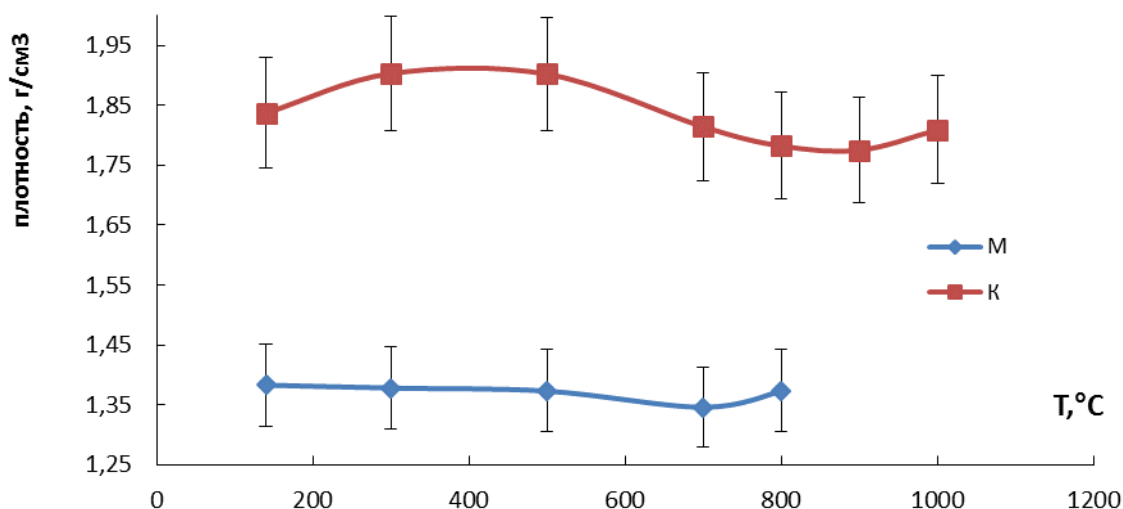


Рисунок 5 – Изменение плотности образцов при обжиге

При однократном обжиге значения плотности для каолиновой глины составляют 1,78 г/см³ и 1,73 г/см³, для монтмориллонит содержащей глины 1,41 г/см³ и 1,48 г/см³ при температурах 1000 °C и 1100 °C соответственно. Плотность керамики, полученной из монтмориллонит содержащей глины существенно выше. Отношение плотностей для каолиновой и монтмориллонит содержащей глин при 800 °C (завершение этапа твердофазного спекания) составляет 1,3:1 при близких исходных значениях плотности.

Таким образом, анализ макроскопических параметров позволяет сделать заключение, что процесс спекания керамики из монтмориллонит содержащей глины более энергоемкий. Это может быть связано с химическими особенностями взаимодействия данной глины с водой затворения, а, именно, влиянием

pH на процесс ионного обмена в керамических массах и изменением *pH* образцов при температурном воздействии.

Список литературы

1. Гегузин Я. Е. Физика спекания. М. : Наука, 1967. – 360 с.
2. Физическая химия силикатов / Под ред. А.А. Пащенко. – М.: Высшая школа, 1986. – 397 с.
3. Рабухин, А.И. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных соединений / А.И. Рабухин, В.Г. Савельев. Учебник. – М. : ИНФРА-М, 2004. – 304 с.
4. Каныгина, О.Н. Физические аспекты термостойкости оксидной керамики / О.Н. Каныгина. – Бишкек : КРСУ, 2003. – 192 с.
5. Шиманский, А.Ф. Физическая химия композиционных и керамических материалов : курс лекций / А.Ф. Шиманский. – Красноярский государственный университет. Химический факультет, 2008. – 57 с.
6. Практикум по технологии керамики : учеб. пособие для вузов / Н.Т. Андрианов [и др.]; под ред. проф. И.Я. Гузмана. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2014. – 336 с.
7. Шишелова, Т.И. Вода в минералах : монография / Т. И. Шишелова ; М-во образования и науки РФ, Иркутский гос. технический ун-т. - Иркутск : Изд-во Иркутского гос. технического ун-та, 2012. – 110 с.
8. Лотов, В.А. Взаимосвязь водно-физических, структурно-механических и теплофизических свойств влажных дисперсных материалов / В.А. Лотов // Стекло и керамика, 2000. – № 5. – С. 17–21.
9. Лотов, В.А. Технология материалов на основе силикатных дисперсных систем / В.А. Лотов. – Томск : Изд-во ТПУ, 2006. – 202 с.
10. Лотов, В.А. Взаимосвязь изменений линейных размеров и объемного фазового состава керамики при спекании / В.А. Лотов // Стекло и керамика. – 2005. – №1. – С. 19–22.

ТУШЕНИЕ ЗАМЕДЛЕННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ В ТКАНЯХ ПРИ ФОТОДИНАМИЧЕСКОМ ЭФФЕКТЕ

Летута С.Н., д-р физ.-мат. наук, профессор,
Пашкевич С.Н., канд. физ.-мат. наук, доцент,
Ишемгулов А.Т.,
Алиджанов Э.К., канд. физ.-мат. наук,
Лантух Ю.Д., канд. физ.-мат. наук, доцент,
Раздобреев Д.А., канд. хим. наук
Оренбургский государственный университет

Введение

Информация о содержании кислорода в тканях живых организмов требуется при оценке состояния организма и прогнозирования хода метаболических процессов. Для получения такой информации необходимо контролировать два противоположных процесса - уменьшение количества кислорода в тканях в результате его потребления и последующее восстановление содержания кислорода до исходного уровня. Согласно современным представлениям, в клетках здоровых тканей и тканей, пораженных патологией, скорости потребления и восстановления исходной концентрации кислорода различны. Поэтому, если иметь в распоряжении метод мониторинга содержания кислорода в тканях, можно диагностировать развитие патологии на очень ранней стадии.

Динамику изменения содержания кислорода в тканях при фотодинамических процессах можно исследовать по кинетике замедленной флуоресценции эндогенных или экзогенных фотосенсибилизаторов (ФС). В качестве экзогенных ФС чаще всего используют органические красители. Замедленная флуоресценция (ЗФ) возникает в результате излучательной релаксации триплетных T_1 состояний молекул. Интенсивность и продолжительность ЗФ ФС зависит от присутствия в среде тушителей T_1 -состояний молекул. Эффективным тушителем триплетных состояний молекул является кислород 3O_2 . В результате взаимодействия молекулы кислорода 3O_2 с молекулой ФС в триплетном состоянии образуется синглетный кислород 1O_2 в реакции: $T_1 + ^3O_2 \rightarrow S_0 + ^1O_2$. Таким образом, по известной концентрации синглетного кислорода (СК) можно в целом оценить содержание кислорода в среде. Известно, что СК отличается высокой химической активностью, что используется в фотодинамической терапии (ФДТ) [1-7]. Некоторые способы оценки эффективности генерации СК в различных средах обсуждаются в [8-21].

Количество СК в среде можно определить различными способами. Прямой способ определения концентрации 1O_2 - измерение его ИК фосфоресценции: $^1O_2 \rightarrow ^3O_2 + h\nu_{\text{ИК}}$. Но зарегистрировать стабильный сигнал фосфоресценции 1O_2 в биологических системах трудно, поскольку квантовый выход собственного свечения 1O_2 очень мал [11-15]. Поэтому часто используют косвенные методы, основанные на способности кислорода 3O_2 тушить триплетные состояния ФС [18-22]. При этом информацию о содержании кислорода получают, исследуя тушение фосфоресценции ФС $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu_{\text{фос}}$ или ЗФ $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_{\text{ЗФ}}$, вы-

званной термической активацией обратной интеркомбинационной конверсии $T_1 \rightarrow S_1$ в молекулах ФС.

Замедленная флуоресценция может возникать и при аннигиляции двух молекул ФС в триплетном состоянии $T_1 + T_1 \rightarrow S_0 + S_1 \rightarrow S_0 + S_0 + h\nu$. Однако в [4-7] показано, что молекулы красителей в тканях находятся преимущественно в связанном состоянии и вклад процесса $T_1 + T_1$ аннигиляции в релаксацию триплетных возбуждений ФС мал.

Если молекулы кислорода в среде могут свободно перемещаться, что имеет место практически во всех биологических средах, то реализуется еще один механизм возникновения ЗФ. В [4-7] показано, что в результате взаимодействия 1O_2 с оставшимися непотушенными триплетными состояниями ФС $T_1 + ^1O_2 \rightarrow S_1 + ^3O_2$ образуются возбужденные синглетные S_1 состояния ФС, которые дают дополнительный вклад в ЗФ $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_{\text{азф}}$. Процесс $T_1 + ^1O_2$ называется синглет-триплетной аннигиляцией (СТА). Возникающую при этом люминесценцию будем называть аннигиляционной ЗФ (АЗФ). Такой тип ЗФ подробно изучен для различных молекул в неживых системах [5-11]. Известны исследования АЗФ в некоторых биосистемах, например, в одиночных комплексах ЛНСП [9], в отдельных клетках [23] и в тканях млекопитающих [4-7].

По кинетике АЗФ можно оценить количество СК в системе. Преимущества АЗФ по сравнению с ИК фосфоресценцией 1O_2 состоят в том, что эта флуоресценция наблюдается в видимой области спектра, она достаточно интенсивна и для ее наблюдения не требуется сложной системы регистрации. Кроме того, по фосфоресценции или термостимулированной ЗФ можно лишь судить о наличии в системе 3O_2 кислорода, а АЗФ содержит информацию непосредственно о СК. Поэтому по кинетике АЗФ можно отслеживать динамику изменения содержания кислорода в среде и эффективность ФДТ в реальном времени, если скорость процесса $T_1 + ^1O_2$ достаточно велика [2-4, 23].

В настоящей работе на примере тканей мышей, по кинетике АЗФ ксантовых красителей исследована динамика изменения концентрации кислорода в среде, дана оценка фотодинамических потерь, предложена методика и определены скорости потребления и восстановления содержания кислорода в тканях.

Методы и объекты исследования

Исследованы ткани мышей линии BYRB. У женских особей этой чистой линии мышей на определенном этапе их жизненного цикла спонтанно образуются злокачественные опухоли молочной железы. Фрагменты здоровых тканей и опухолей для исследований отбирались хирургическим путем. Изучены спонтанные и трансплантированные опухоли. Трансплантированные опухоли получали переносом опухолей от больных животных к здоровым подкожно.

В качестве ФС использовались ксантовые красители - эритрозин, эозин Y, эозин B и бенгальский розовый. Красители этого типа применяются в гистологии для визуализации компонентов цитоплазмы клетки. Выбранные красители имеют высокий квантовый выход в триплетное состояние в воде, интенсивную ЗФ с максимумом в области 560-570 нм и фосфоресценцию с максимумом на 670-690 нм.

Окрашивание тканей осуществлялось путем их погружения в водный раствор красителя с концентрацией 10^{-3} моль/л с последующим промыванием.

Образцы помещали в термостатируемую камеру, которая при необходимости подключалась к баллону с азотом для регулирования содержания кислорода в атмосфере над тканями. Время между операцией на животных и завершением всех экспериментов составляло не более 1 часа.

Для возбуждения молекул красителей использовалась вторая гармоника импульсного лазера YAG: Nd^{3+} (длительность импульса 15 нс, плотность мощности возбуждения $\sim 0,5 \text{ МВт/см}^2$, частота следования импульсов регулировалась в пределах 0,1 - 10 Гц.). Возбуждение производилось не одиночными импульсами, а сериями от 7 до 10 импульсов. Период между импульсами в каждой серии сохранялся постоянным, но в разных сериях, при необходимости, период изменялся от 0,1 сек до 10 сек.

Спектры ЗФ и флуоресценции красителей измерялись как зависимости площади под соответствующей кинетической кривой от длины волны. Все измерения проводились при нормальных условиях.

3. Результаты и их обсуждение

В ходе исследования ЗФ и флуоресценции ксантовых ФС в тканях здоровых и больных мышей при импульсно-периодическом возбуждении серий импульсов (до 10 импульсов в серии) установлены следующие закономерности. При частотах следования возбуждающих импульсов выше 1 Гц интенсивность АЗФ экзогенных красителей в тканях уменьшается от импульса к импульсу. Обнаруженный эффект назван световым тушением замедленной флуоресценции (СТЗФ).

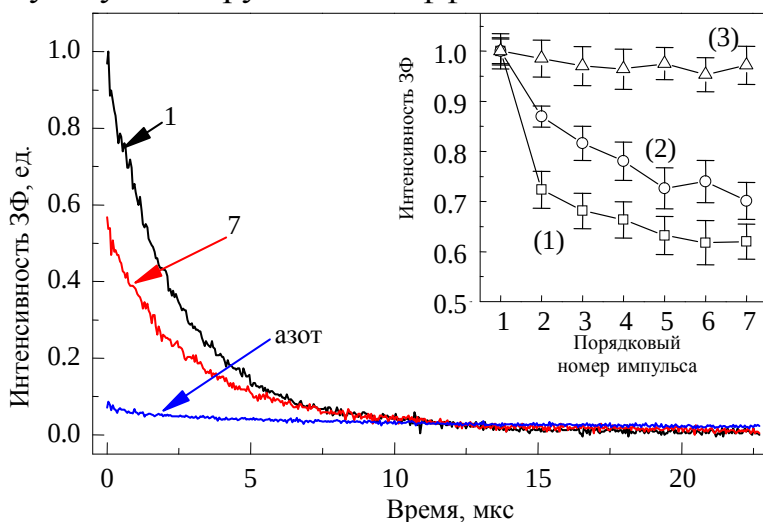


Рис. 1. Кинетика ЗФ эритрозина в опухоли молочной железы мыши после 1-го и 7-го возбуждающего импульса. Нижняя кривая («азот») – ЗФ эритрозина после продувки камеры с образцами газообразным азотом. На вставке – изменение интенсивности АЗФ эритрозина (площадь под кривой ЗФ на участке 0 – 10 мкс) при возбуждении серий из 7 импульсов с частотой 10 Гц (1), 5 Гц (2) и 0,5 Гц (3).

В качестве иллюстрации эффекта СТЗФ на **Рис. 1** показана кинетика ЗФ эритрозина в опухоли молочной железы мыши при частоте возбуждения 5 Гц. Видно, что интенсивность АЗФ красителя после 7-го импульса возбуждения почти на 40 % меньше интенсивности свечения после 1-го импульса (**Рис. 2**, кривые 7 и 1, соответственно).

Дезоксигенация ткани газообразным азотом приводит к существенному (и обратимому) уменьшению интенсивности ЗФ красителей на

участке кривой от 0 до 10 мкс. В отсутствие кислорода (кривая «азот» на **Рис. 2**) кинетика люминесценции полностью определяется термостимулированной ЗФ $T_1 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_{\text{ЗФ}}$ (ТЗФ). В присутствии кислорода к ТЗФ добав-

ляется АЗФ, и поэтому происходит резкое увеличение интенсивности свечения на отрезке времени 0 – 10 мкс. На коротких временах (0 – 10 мкс) кинетика ЗФ практически полностью формируется за счет АЗФ.

Если временной интервал между возбуждающими импульсами превышает 2-3 секунды, кинетические кривые ЗФ не изменяются от импульса к импульсу, т.е. эффект СТЗФ не наблюдается.

Уменьшение интенсивности АЗФ при возбуждении серией импульсов тем заметнее, чем меньше период между импульсами и чем больше энергия импульсов возбуждения. В «длинной» серии (более 10 импульсов возбуждения) уменьшение интенсивности АЗФ достигает насыщения и перестает меняться (вставка на **Рис. 1**). Если период между импульсами возбуждения составляет 0,1 с, то интенсивность АЗФ уменьшается после 5-7 импульсов до 60 % от исходного значения.

Начальная интенсивность флуоресценции по окончании каждого импульса остается постоянной. Таким образом, начальная концентрация триплетных возбуждений ФС в тканях от импульса к импульсу не изменяется.

Интегральная интенсивность и время жизни флуоресценции красителей в тканях незначительно возрастают от импульса к импульсу. Это проявляется в спектрах длительной люминесценции. Относительное изменение интегральной интенсивности ЗФ (полоса 550 – 600 нм) намного больше, чем изменение флуоресценции (полоса 650 – 720 нм).

Эффект СТЗФ не связан с обратимыми фотохимическими реакциями или необратимым фотообесцвечиванием красителей. Об этом свидетельствуют как минимум три фактора. Во-первых, параметры люминесценции не изменяются при низкой частоте следования импульсов возбуждения. Если бы имело место фотообесцвечивание, то тушение ЗФ должно происходить при любой частоте возбуждающих импульсов. Во-вторых, в широком диапазоне спектра не обнаружены новые полосы излучения в окрашенных тканях. В-третьих, начальная интенсивность флуоресценции по окончании каждого возбуждающего импульса не меняется, поэтому исходная концентрация ФС постоянна.

На **Рис. 2** показаны изменения интенсивностей АЗФ, ТЗФ и флуоресценции эозина в различных тканях при возбуждении серией из 7-ми импульсов. Заметное тушение АЗФ наблюдается в спонтанной (**Рис. 2 а**, кривая 1) и трансплантированной (**Рис. 2 б**, кривая 1) опухолях. В здоровой ткани (**Рис. 2 с**, кривая 1), в отличие от опухоли, интенсивность АЗФ не изменяется.

Интенсивности ТЗФ и флуоресценции красителя (**Рис. 2 а, б**, кривые 2, 3) незначительно увеличиваются в опухолях. Но в здоровых тканях изменения этих видов длительной люминесценции (**Рис. 2 с**, кривые 2, 3) остаются в пределах погрешности эксперимента.

На основании представленных экспериментальных данных можно утверждать, что эффект СТЗФ обусловлен уменьшением концентрации кислорода в области облучения ткани.

После лазерного облучения ФС в тканях генерируются активные формы кислорода, в основном синглетный кислород $^1\text{O}_2$. СК окисляет компоненты

ткани с высокой эффективностью. Этот процесс известен как химическое тушение $^1\text{O}_2$. При этом образуется сильная ковалентная связь между $^1\text{O}_2$ и субстратом. Известными мишенями для окисления $^1\text{O}_2$ в тканях служат белки и/или ненасыщенные липиды. СК активно окисляет компоненты злокачествен-

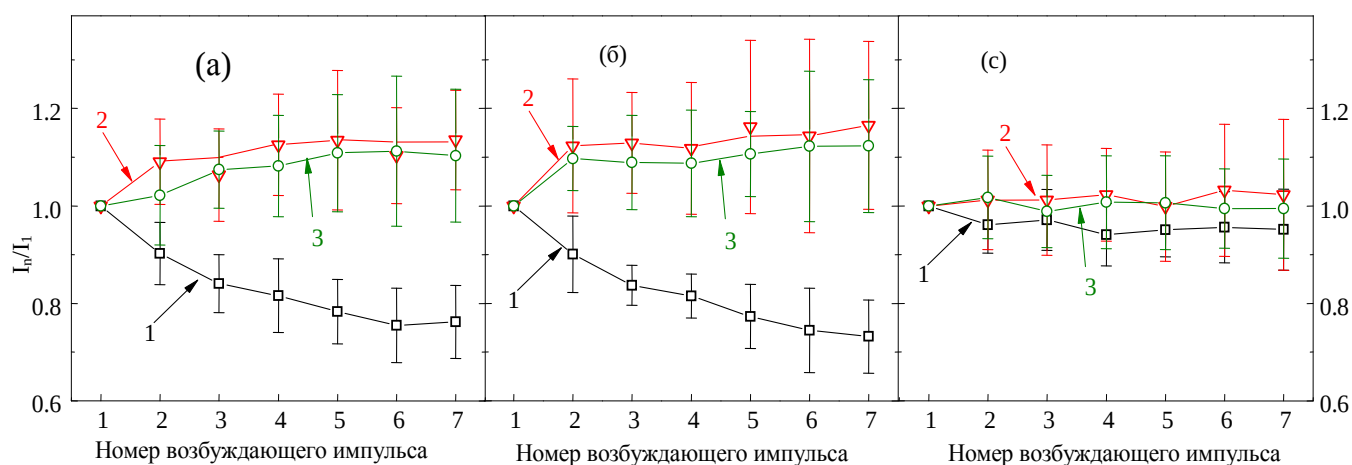


Рис. 2. Изменение интенсивности 3Ф эритрозина в спонтанной (а) и трансплантированной (б) опухолях, а также в нормальной ткани (с) молочной железы мыши при импульсно-периодическом возбуждении серией из 7-ми импульсов следующих с периодом 0.2 сек. Все результаты нормированы на начальное значение. Цифрами обозначены: 1 (черный цвет) площадь под кривой 3Ф на участке 0 – 10 мкс, где доминирует АЗФ; 2 (красный цвет) площадь под кривой 3Ф на участке 20 – 50 мкс, где доминирует ТЗФ; 3 (зеленый цвет) площадь под кинетической кривой флуоресценции на участке 20 – 50 мкс.

ных клеток, вызывая их гибель, что лежит в основе ФДТ. В результате таких химических реакций, количество кислорода в ткани уменьшается.

Химическое тушение $^1\text{O}_2$ конкурирует с процессом СТА, поскольку за время жизни СК в ткани (десятки или сотни наносекунд) он может мигрировать на расстояние нескольких десятков нанометров, что позволяет $^1\text{O}_2$ аннигилировать с T_1 -возбуждениями ФС. Но во время этого процесса количество кислорода в ткани не изменяется, в отличие от химического тушения $^1\text{O}_2$.

Другие каналы релаксации СК – внутренняя безызлучательная конверсия или ИК флуоресценция также не уменьшают общего содержания кислорода $^3\text{O}_2$ в тканях.

Таким образом, наиболее вероятно, что СТЗФ возникает в результате химического связывания $^1\text{O}_2$ с компонентами тканей. Медленная диффузия кислорода из воздуха или кровотока в клетки ткани не может компенсировать быстрый расход кислорода при химическом связывании $^1\text{O}_2$ с субстратом.

Если период между импульсами возбуждения в серии составлял менее 0,5 с, эффект СТЗФ красителей в опухолях молочной железы мышей наблюдался примерно в 90% экспериментов, но почти не наблюдался в тканях здоровых животных. Аналогичные результаты получены для трансплантированных опухолей.

Наиболее отчетливый эффект СТЗФ регистрировался в рыхлых опухолях. Вероятно, такие ткани содержат много воды и водорастворимые ФС легко накапливаются в них. Кроме того, СТЗФ регистрировалось в других органах больных мышей - почках и печени, где визуальнo и гистологически были обнаружены патологии. Возможно, эффект СТЗФ имеет место в тканях с различными патологиями, но у нас пока недостаточно статистики, чтобы надежно под-

твердить или опровергнуть это утверждение. В качестве противоположного примера укажем, что СТЗФ наблюдалось только в 10 % экспериментов в легких животных.

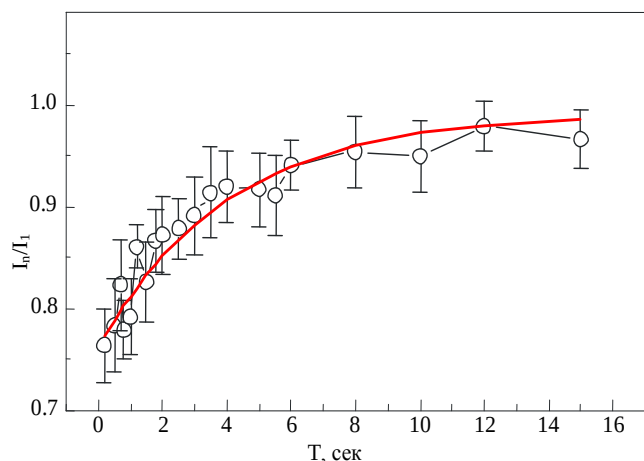


Рис. 3 – Восстановление интенсивности 3Ф эритрозина в опухоли молочной железы мыши.

Если концентрация молекул ФС в триплетном состоянии увеличивается, то эффективность производства $^1\text{O}_2$ растет. Следовательно, в тканях с высоким содержанием ФС вероятность обнаружения СТЗФ выше. В этом смысле опухоли являются хорошим и известным примером. Злокачественные ткани характеризуются активным анаболизмом, что приводит к росту и накоплению белка в клетках. Молекулы протеина могут одновременно служить основой для связывания ФС и химического потребления генерируемого $^1\text{O}_2$.

Используя эффект СТЗФ, можно определить время восстановления исходного содержания кислорода в ткани.

В результате СТЗФ интенсивность АЗФ эритрозина в опухоли молочной железы мыши снижается почти на 50 % после возбуждения серией из 7 импульсов («1-я» и «7-я» кривые на **Рис. 5**). Экспериментально установлено, что если записать новую «контрольную» кривую 3Ф примерно через 10 секунд после окончания серии возбуждения, то она полностью совпадает с кривой 3Ф после 1-го импульса. Таким образом, для полного восстановления исходного содержания кислорода в ткани требуется не более 10 секунд. Процесс восстановления содержания кислорода в тканях можно проследить во времени, записывая «контрольные» кинетические кривые (заметим, что для записи "контрольной" кривой 3Ф используется одиночный импульс) через определенные промежутки времени после окончания серии возбуждения.

На **Рис. 3** показано восстановление интенсивности АЗФ эритрозина в опухоли молочной железы мыши. Были записаны «контрольные» кривые 3Ф с разной задержкой контрольного импульса после окончания цикла возбуждения. Ординаты точек соответствуют площади под «контрольной» кривой 3Ф эритрозина. Сплошная кривая является приближением, построенным для простейшей модели восстановления интенсивности АЗФ. В этой модели предполагается, что скорость восстановления пропорциональна отклонению от равновесия.

Аппроксимация дает функцию:

$$I = I_0 \left(1 - A \exp \left\{ -\frac{T}{\tau} \right\} \right)$$

где $A \approx 0,2$, $\tau \approx 4,5$ сек.

Таким образом, постоянная времени восстановления интенсивности АЗФ в поверхностном слое ткани молочной железы мыши на воздухе составляет несколько секунд. Поскольку интенсивность АЗФ пропорциональна концентрации кислорода, постоянная времени восстановления содержания кислорода в тканях также составляет несколько секунд.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, госзадание № 3.6358.2017 / 8.9.

Список литературы

- 1 Krasnovsky, A.A., Jr., *Primary Mechanisms of Photoactivation of Molecular Oxygen. History of Development and the Modern Status of Research* / A.A. Krasnovsky // *Biochemistry*. – 2007. – № 72. – С. 1065–1080.
- 2 Celli, J.P. *Imaging and photodynamic therapy: mechanisms, monitoring, and optimization* / J.P. Celli, B.Q. Spring, I. Rizvi, C.L. Evans, K.S. Samkoe, S. Verma, B.W. Pogue, T. Hasan // *Chem. Rev.* – 2010. – 110. – P. 2795–2838.
- 3 Liu, W. *Laser-induced fluorescence: Progress and prospective for in vivo cancer diagnosis* / W. Liu, X. H. Zhang, K.P. Liu, S.D. Zhang, Y.X. Duan // *Chinese Science Bulletin*. – 2013. – 58. – P. 2003–2016.
- 4 Летута, С.Н. *Длительная люминесценция органических красителей в клетках биологических тканей* / С.Н. Летута, В.С. Маряхина, С.Н. Пашкевич, Р.Р. Рахматуллин // *Оптика и спектроскопия*. – 2011. – Т. 110. – № 1. – С. 72–75.
- 5 Letuta, S.N. *Delayed luminescence of erythrosine in biological tissue and photodynamic therapy dosimetry* / S.N. Letuta, S.N. Pashkevich, A.T. Ishemgulov, Yu.D. Lantukh, E.K. Alidzhanov, S.S. Sokabaeva, V.V. Bryukhanov // *J. Photochem. Photobiol. B*. – 2016. – 163. – P. 232–236.
- 6 Letuta, S.N. *Features of the Delayed Fluorescence Kinetics of Exogenous Fluorophores in Biological Tissues* / S.N. Letuta, A.F. Kuvandykova, S.N. Pashkevich, A.M. Saletskii // *Rus. J. Phys. Chem. A*. – 2013. – m.87. – С. 1582–1587.
- 7 Letuta, S.N. *The kinetics of exogenous phosphors delayed fluorescence in tissues* / S.N. Letuta, A.F. Kuvandykova, S.N. Pashkevich // *J. Anal. Oncology*. – 2012. – № 1. – P. 107–110.
- 8 Bryukhanov, V.V. *Singlet-triplet annihilation of singlet oxygen and triplet xanthene dye molecules in liquid solutions* / V.V. Bryukhanov, G.A. Ketsle, V.Ch. Laurinas, L.V. Levshin, Z.M. Muldakhmetov // *J. Appl. Spectr.* – 1987. – m. 46. – С. 372–377.

- 9 Gruber, J.M. Singlet-triplet annihilation in single LHCII complexes / J.M. Gruber, J. Chmeliov, T.P. Krüger, L. Valkunas, R. van Grondelle // *Chem. Phys.* – 2015. – V. 17. – P. 19844–19853.
- 10 Scholz, M. Singlet oxygen-sensitized delayed fluorescence of common water-soluble photosensitizers / M. Scholz, R. Dedic, T. Breitenbach, J. Hala // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2013. – № 12. – P. 1873–1884.
- 11 Vinklársek, I.S. Singlet oxygen feedback delayed fluorescence of protoporphyrin IX in organic solutions / I.S. Vinklársek, M. Scholz, R. Dedic, J. Hala // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2016. – № 16. – P. 507–518.
- 12 Schlothauer, J.C. Luminescence investigation of photosensitizer distribution in skin: correlation of singlet oxygen kinetics with the microarchitecture of the epidermis / J.C. Schlothauer, J. Falckenhayn, T. Perna, S. Hackbarth, B. Röder // *J. Biomed. Opt.* – 2013. – V.18. – 115001.
- 13 Mik, E.G. Special article: measuring mitochondrial oxygen tension: from basic principles to application in humans / E.G. Mik // *Anesth Analg.* – 2013. – № 117. – P. 834–846.
- 14 Snyder, J.W. Singlet oxygen microscope: from phase-separated polymers to single biological cell / J.W. Snyder, I. Zebger, Z. Gao, L. Poulsen, P.K. Frederiksen, E. Skovsen, S.P. McIlroy, M. Klinger, L.K. Andersen, P.R. Ogilby // *Acc. Chem. Res.* – 2004. – № 37. – P. 894–901.
- 15 Dmitriev, R.I. Optical probes and techniques for O₂ measurement in live cells and tissue / R.I. Dmitriev, D.B. Papkovsky // *Cell. Mol. Life Sci.* – 2012. – № 69. – P. 2025–2039.
- 16 Li, B. Singlet oxygen detection during photosensitization / B. Li, H. Lin, D. Chen, B.C. Wilson, Y. Gu // *J. Innov. Opt. Health Sci.* – 2013. – № 6. – 1330002.
- 17 Feng, Y. Ratiometric optical oxygen sensing: a review in respect of material design / Y. Feng, J. Cheng, L. Zhou, X. Zhou, H. Xiang // *Analyst.* – 2012. – V.137. – P. 4885–4901.
- 18 Papkovsky, D. Phosphorescent Oxygen-Sensitive Probes / D. Papkovsky, A.V. Zhdanov, A. Fercher, R. Dmitriev, J. Hynes // *Briefs in Biochem. & Mol. Biol.* – Springer. – 2012.
- 19 You, M.X. Fluorescent detection of singlet oxygen: Amplifying signal transduction and improving sensitivity based on intramolecular FRET of anthryl appended porphyrins / M.X. You, Y.X. Wang, H. Wang, R.H. Yang // *Chinese Sci. Bull.* – 2011. – № 56. – P. 3253–3259.
- 20 Losev, A.P. Laser detection of the interaction of a sensitizer in the triplet state with oxygen in biosystems / A.P. Losev, V. N. Knyukshto, I. N. Zhuravkin // *J. Appl. Spectr.* – 1994. – № 60. – P. 71–76.
- 21 Wilson, D.F. Oxygen dependent quenching of phosphorescence: a perspective / D.F. Wilson // *Adv. Exp. Med. Biol.* – 1992. – V. 317. – P. 195–201.
- 22 Кучеренко, М.Г. Изменение кинетики аннигиляционной люминесценции красителей в полимерах под действием лазерного импульса / М.Г. Кучеренко, М.П. Мельник, Г.А. Кеце, С.Н. Летута // *Оптика и спектроскопия.* – 1995. – Т.78. – № 4. – С.649–653.

23 Shen, Y. *Indirect imaging of singlet oxygen generation from a single cell/*
Y. Shen, H. Lin, Z. Huang, D. Chen, B. Li and S. Xie // *Laser Phys. Lett.* – 2011. -
№ 8. – P. 232–238.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМА ОСВЕЩЕНИЯ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ФОТОСИНТЕЗА

Манаков Н.А., д-р физ.-мат. наук, профессор, Влацкая Е.Ф.
Оренбургский государственный университет

В основе функционирования биосферы в целом, а также мирового производства сельскохозяйственных продуктов лежит фотосинтез, поэтому изучение влияния различных факторов на его интенсивность является важной научно-практической задачей. От интенсивности процесса фотосинтеза зависит благополучие всей биосферы нашей планеты.

В частности большой интерес представляет вопрос о влиянии интенсивности света, длины волны, периодичности освещения на интенсивность роста растений, что важно не только для получения высоких урожаев в теплицах, но и с точки зрения экономии электроэнергии.

Исследованию этого вопроса и посвящена настоящая работа.

Зависимость скорости фотосинтеза от интенсивности света имеет форму логарифмической кривой. Линейная зависимость скорости процесса от притока энергии наблюдается только при низкой интенсивности света [1].

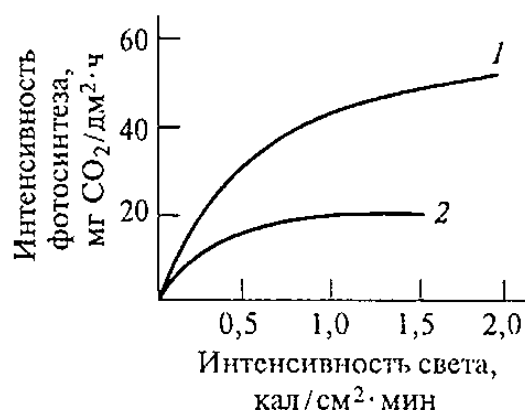


Рисунок 1 – Зависимость интенсивности фотосинтеза от интенсивности света

Фотосинтез начинается при очень слабом освещении. Впервые это было показано на установке искусственного освещения. Света керосиновой лампы оказалось достаточно для начала фотосинтеза и образования крахмала в растительных клетках. У многих светолюбивых растений максимальная (100%) интенсивность фотосинтеза наблюдается при освещённости, достигающей половины от полной солнечной, которая, таким образом, является насыщающей. Дальнейшее возрастание освещённости не увеличивает фотосинтез, а затем снижает его. [2]

Под действием повышенной интенсивности света в начальный период (1-20 мин) освещения падает фотосинтетическая эффективность как ответная реакция клетки на световое воздействие. Фотоингибирование (повреждающее действие света) в этот период носит все еще обратимый характер, а клетки со-

храняют свою жизнеспособность. Однако при дальнейшем освещении (после 20 мин) клетки уже не справляются с фотоингибированием, и происходит накопление продуктов перекисного окисления липидов. Именно в этот период и происходит гибель клеток.

Свет разных длин волн по-разному влияет на интенсивность фотосинтеза. Поглощенная хлорофиллом световая энергия принимает участие в реакциях первого и второго этапов фотосинтеза; реакции третьего этапа являются темновыми, т.е. происходит без участия света. Усиление интенсивности фотосинтеза при одновременном освещении растения двумя лучами монохроматического света различной длины волны по сравнению с его интенсивностью, наблюдаемой при раздельном освещении этими же лучами, получило название эффекта Эмерсона. Опыты с различными комбинациями дальнего красного света и света с более короткой длиной волны над зелеными, красными, сине-зелеными и бурыми водорослями показали, что наибольшее усиление фотосинтеза наблюдается в том случае, если второй луч с более короткой длиной волны поглощается вспомогательными пигментами.

Для сбора данных из подручного материала была собрана экспериментальная установка.

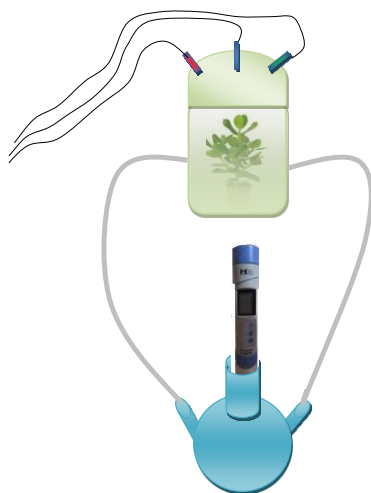


Рисунок 2- Экспериментальная установка по исследованию фотосинтеза

К верхней части сосуда с растением подсоединены светодиоды различных цветов (электрическая схема установки представлена ниже). Светодиоды могут быть включены по очереди или одновременно. Это регулируется при помощи выключателей. Под действием освещения происходит процесс фотосинтеза. Концентрация углекислого газа и кислорода меняется, воздух через трубку проходит в колбу с дистиллированной или питьевой водой. Кислород и углекислый газ растворяются в воде, что в свою очередь влияет на ее электропроводность. Электропроводность воды измеряется с помощью кондуктометра.

Эксперимент проводился в 4 этапа.

1 этап. Емкость с растением плотно накрывается фольгой и светонепроницаемым колпаком. В колбу заливается питьевая вода. Через каждый час снимаются показания кондуктометра.

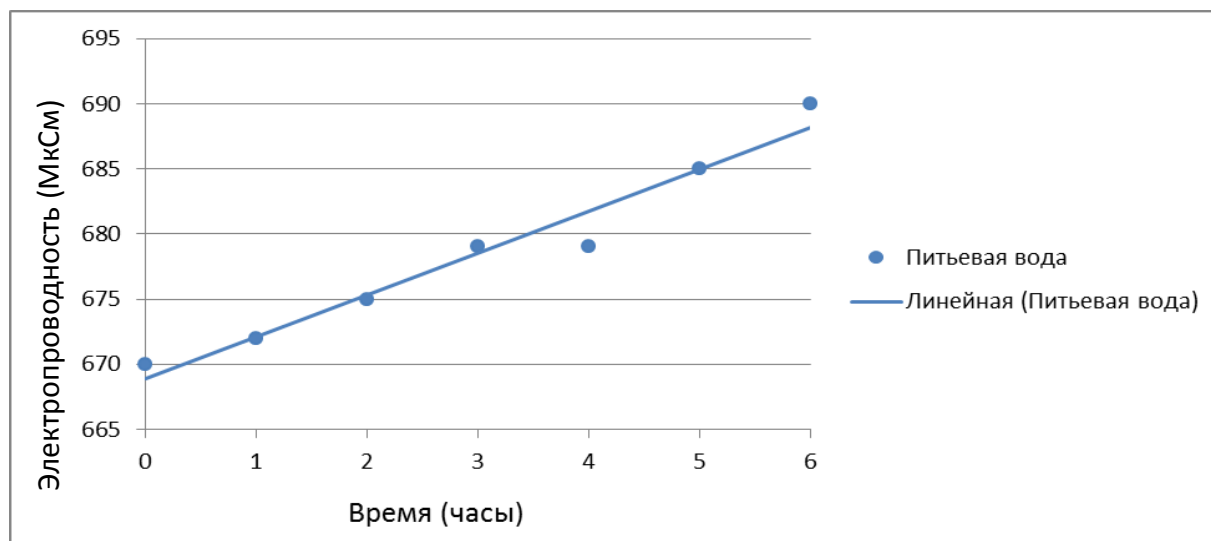


Рисунок 3 – график изменения электропроводности питьевой воды при отсутствии освещения растения

Таблица 1. Изменение электропроводности питьевой воды при отсутствии освещения

Время (часы)	Электропроводность питьевой воды (МкСм)
0	670
1	672
2	675
3	679
4	679
5	685
6	690
12	720
18	743
24	760

2 этап. На втором этапе проводились измерения при одновременном включении пары светодиодов одного цвета. Показания снимались через каждый час. Результаты представлены на графике 4.

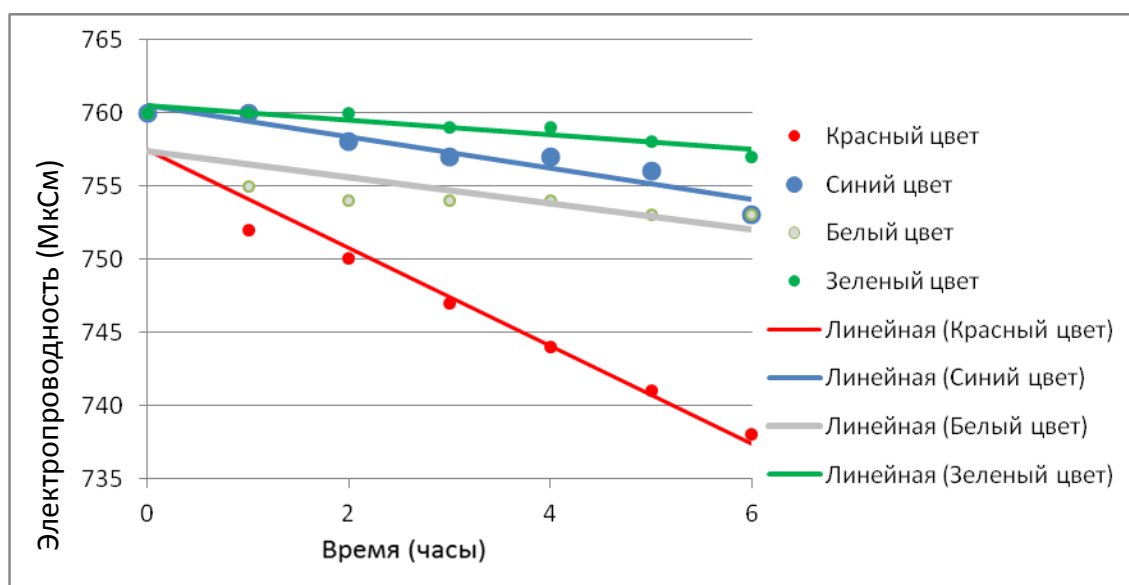


Рисунок 4 – График изменения электропроводности питьевой воды при освещении разными светодиодами

Таблица 2. Изменение электропроводности питьевой воды при освещении разными светодиодами

	Электропроводность питьевой воды при освещении (МкСм)			
Время (часы)	Красным светом	Синим светом	Белым светом	Зеленым светом
0	760	760	760	760
1	752	760	755	760
2	750	758	754	760
3	747	757	754	759
4	744	757	754	759
5	741	756	753	758
6	738	753	753	757
12	730	740	750	752
18	725	737	744	750
24	721	736	740	747

3 этап. На этом этапе проводились измерения при одновременном включении пары светодиодов одного цвета. Показания снимались через каждый час. Результаты представлены на рисунке 6.

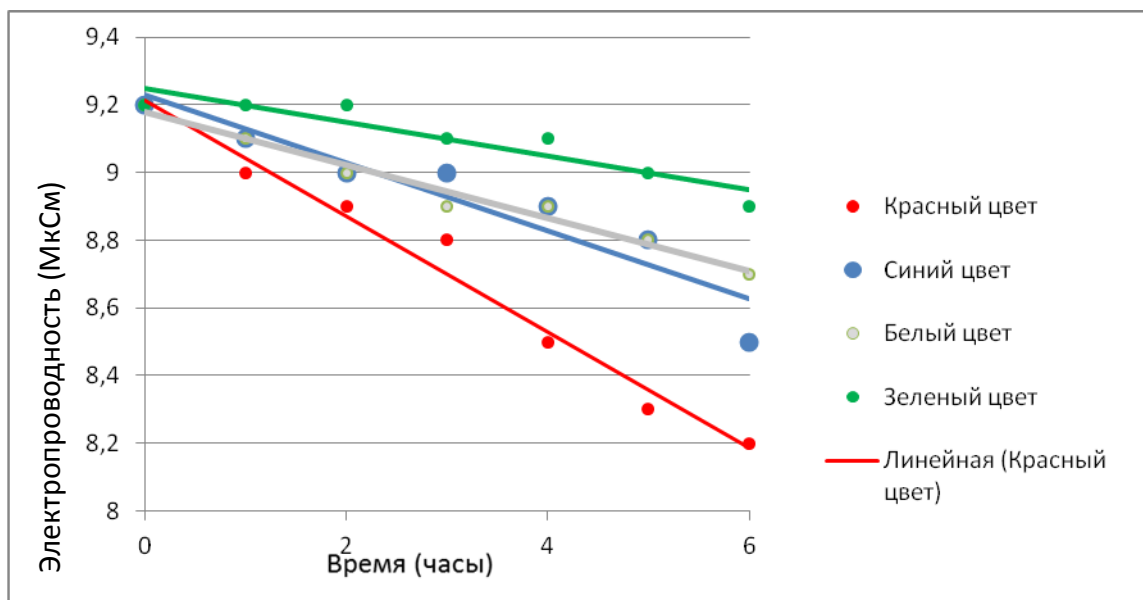


Рисунок 6— График изменения электропроводности дистиллированной воды для освещения разными светодиодами.

Завершающим этапом эксперимента являлось непрерывное чередование отсутствия освещения и освещения светодиодами разных цветов с периодом, равным 24 часа.

В результате тестирования установки установлена зависимость интенсивности фотосинтеза от длины волны освещения, которая качественно согласуется с известными литературными данными.

Установлено, что более интенсивно процесс фотосинтеза проходит при освещении растений красным светом, а при освещении зеленым светом скорость фотосинтеза снижается.

На основании наших исследований мы можем прийти к выводу, какого цвета светодиоды использовать. Затраты на электричество будут одинаковыми, а рост растения разным.

На практике для выращивания в домашних условиях цветов или рассады овощных культур можно использовать светодиоды красного спектра.

Список литературы

1. Владимиров, Ю.А., Потапенко А.Д. Физико-химические основы фотобиологических процессов / Ю.А. Владимиров, А.Д. Потапенко - М.: Просвещение, 1999. - 45-47с.
2. Рейвн П., Эверт Р., Айкхорн С. Современная ботаника: В 2-х томах: Пер. с англ. — М.: Мир, 1990. — 344 с.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НА МИКРОМАГНЕТИЗМ НАНОЧАСТИЦ

Манаков Н.А. - д.ф.-м.н. профессор, Чакак А.А. - доцент
Оренбургский государственный университет

С развитием нанотехнологий и широким использованием нанообъектов все больший интерес представляет анализ влияния поверхностных эффектов на функционирование последних. В частности хорошо известно, что любое изменение констант материала в тонком поверхностном слое ферромагнитной частицы и формирование поверхностной анизотропии существенно модифицирует её микромагнитные свойства [1]. Образование такого слоя может быть связано как с поверхностными нарушениями структуры, так и со снижением локальной кристаллографической симметрии атомов поверхностных и приповерхностных слоев. Что приводит к формированию поверхностной магнитной анизотропии (ПМА) типа «перпендикулярная легкая ось» или «легкая плоскость» (константы ПМА $K_s < 0$ и $K_s > 0$, соответственно). Все это влияет на эффективные магнитные параметры нанообъектов, их доменную структуру, процессы намагничивания и перемагничивания, а следовательно и на их эксплуатационные характеристики.

Сложившиеся к настоящему времени представления о микромагнетизме ферромагнитных наночастиц, как правило, не учитывают влияние поверхностного слоя и поверхностной анизотропии на их магнитные свойства. Таким образом оценивать потенциальные возможности их использования в устройствах микроэлектроники чрезвычайно сложно. Поэтому целью настоящей работы стала попытка на отдельных примерах, полученных с помощью аналитических методов и численного моделирования, показать возможные эффекты, связанные с поверхностным слоем и поверхностной магнитной анизотропией.

В работах [2-9] влияние поверхностного слоя на магнитные свойства квазиоднодоменных частиц сферической и цилиндрической формы рассматривалось на основе представлений, разработанных У.Ф. Брауном и Е.И. Кондорским. Вариационная задача решалась посредством минимизации полного термодинамического потенциала частицы методом Ритца и точными численными расчетами. Критическое поле разрушения однородно намагниченного состояния определялось как поле, в котором происходит разрушение локального минимума полного термодинамического потенциала. При достаточно тонком поверхностном слое и малом изменении в нем магнитных параметров были получены приближенные аналитические выражения для радиуса абсолютной однодоменности R_c и критического поля разрушения однородно намагниченного состояния H_0 . В случае изменения в поверхностном слое лишь константы магнитной анизотропии для сферических частиц:

$$R_c \approx R_{c0} (1 - 0,12 \Delta K / (M_s \sqrt{A}) - l),$$
$$H_0 \approx H_{00} + 7,4 \Delta K l / M_s R,$$

где R_{c0} и H_{00} – радиус абсолютной однодоменности и критическое поле разрушения однородно намагниченного состояния для однородной частицы, l – поверхностного слоя, R – радиус частицы, A – константа обменного взаимодействия, ΔK – изменение константы магнитной анизотропии в поверхностном слое.

Таким образом учет поверхностного слоя меняет функциональный вид зависимости критерия абсолютной однодоменности ($R_{c0} \approx 1,4\sqrt{A/M_s}$ [7]). При определенных условиях это может приводить к существенному изменению радиуса абсолютной однодоменности и резкому увеличению или уменьшению коэрцитивной силы частиц. Учет влияния поверхностного слоя позволяет объяснить существенное отличие реально достижимых значений коэрцитивной силы от теоретического предела.

Разработка численной (математической) методики вычисления распределения намагниченности в одноосных магнетиках с учетом различных типов поверхностной магнитной анизотропии была проведена в работах [11-14].

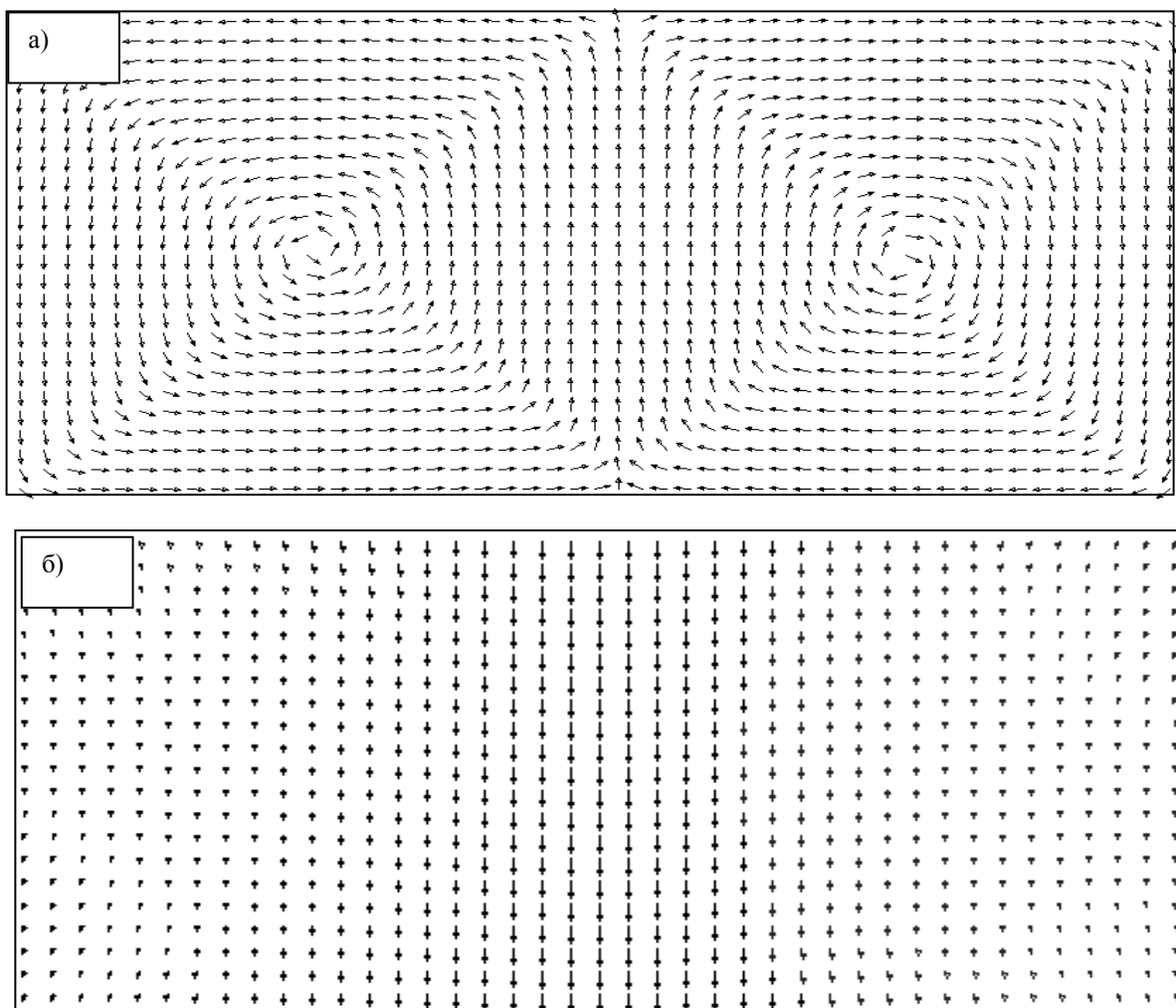


Рисунок 1. Доменные структуры при $k_T=10^{-4}$ без учета (а) и с учетом (б) поверхностной анизотропии типа «легкая ось»

для иллюстрации влияния поверхностной анизотропии на доменную структуру была выбрана нанопластинка с параметрами $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($A = 1. \times 10^{-6}$ Эрг/см, $M_s = 1275$ Гс, $K_1 = 4.5 \times 10^7$ Эрг/см³, $K_2 = 6.6 \times 10^6$ Эрг/см³) размерами по координатным осям x , y и z $40 \times 20 \times 5$ нм, соответственно. Ось легкого намагничивания (ОЛН) ориентировалась по оси z . Величина внутриобъемной анизотропии нанопластинки изменялась путем умножения констант K_1 и K_2 , характерных для $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, на коэффициент $k_T > 0$.

В случае низкой внутриобъемной анизотропии (при $k_T = 10^{-4}$), из размагниченного начального состояния, которое моделировалось случайным выбором ориентации векторов намагниченности в узлах сетки, большинство выборок при $K_s = 0$ приводят к двухдоменной вихревой структуре (рисунок 1а). Если в этом состоянии «включить» поверхностную анизотропию типа «легкая плоскость», то вид доменной структуры практически не меняется. Включение же поверхностной анизотропии типа «легкая ось» приводит к существенным изменениям: происходит образование двух доменов с ориентацией намагниченности вдоль ОЛН (рисунок 1б). Кроме структуры, показанной на рисунке 1а, при $k_T = 10^{-4}$ возможно также существование равновесных структур, подобных структуре Ландау и квазидоменных структур с намагниченностью, ориентированной преимущественно параллельно плоскости пластинки (поперек ОЛН). И в этих случаях включение поверхностной анизотропии типа «легкая плоскость» существенного влияния на поле намагниченности не оказывает. Включение поверхностной анизотропии типа «легкая ось» приводит к формированию однодоменной структуры, векторы намагниченности в которой ориентированы вдоль ОЛН.

В случае более высокой внутриобъемной анизотропии ($k_T = 0.5$) при $K_s = 0$ случайные выборки после установления равновесия приводят к однодоменной, двухдоменной или трехдоменной полосовым структурам с блоховскими границами и ориентацией намагниченности в доменах вдоль ОЛН. Причем в последнем случае, возможно вращение векторов в доменных границах, как в одном направлении, так и в противоположных. При «включении» поверхностной анизотропии любого типа однодоменная структура не изменяется. В двухдоменной структуре при «включении» поверхностной анизотропии типа «легкая плоскость» изменяется тип доменной границы с блоховской на неелевскую, а анизотропия типа «легкая ось» существенных изменений не вносит.

Изменение в трехдоменной структуре при «включении» поверхностной анизотропии происходит по-разному. Если вращение векторов в блоховских границах имеет противоположное направление, то «включение» поверхностной анизотропии типа «легкая плоскость» приводит систему в двухдоменное состояние с неелевской границей. Легкоосная поверхностная анизотропия в таком случае существенного влияния не оказывает. Если вращение векторов в доменных границах имеет одинаковое направление, то при «включении» поверхностной анизотропии любого типа система переходит в однодоменное состояние. Качественно отличающееся поведение почти одинаковых трехдоменных струк-

тур объясняется их различным «запасом устойчивости» к возмущению, которое вносится включением поверхностной анизотропии.

В случае высокой внутриобъемной анизотропии ($k_T = 5$) получаются доменные структуры, подобные тем, что получены для $k_T = 0.5$, но с более узкими доменными границами. Однако, в отличие от предыдущего случая, включение поверхностной анизотропии любого типа ни на одну из них заметного влияния не оказывает.

Таким образом, влияние поверхностной анизотропии типа «легкая плоскость» на доменные структуры не существенно в случаях низкой или очень высокой внутриобъемной анизотропии. Если же параметры внутриобъемной анизотропии имеют некоторые промежуточные значения, то поверхностная анизотропия типа «легкая плоскость» может оказаться важным фактором, и должна учитываться при расчетах доменных структур. Влияние поверхностной анизотропии типа «легкая ось» существенно для материалов как с умеренными значениями внутриобъемной анизотропии, так и для материалов с малыми ее значениями.

В работе [15] мы провели анализ возможности магнитной записи на блоховских доменных границах монокристалльной нанопластики $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ без учета поверхностной анизотропии ($K_s = 0$). Наличие достаточно большой поверхностной анизотропии $K_s > 0$ приводит к модификации равновесной доменной структуры: наряду с блоховскими в пластинке формируются неелевские доменные границы не пригодные для магнитной записи (см. рисунок 2).

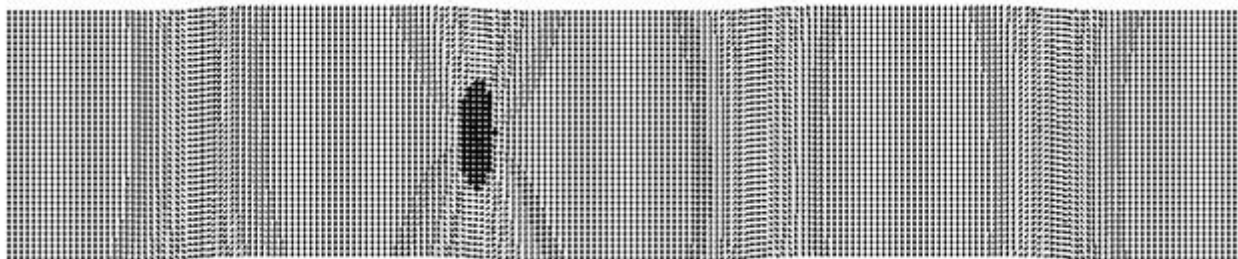


Рисунок 2. Доменная структура в пластинке $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ размером $100 \times 20 \times 10$ нм ($K_s > 0$)

Неелевские границы можно превратить в блоховские, если над ними включить ортогонально плоскости пластинки сравнительно небольшое внешнее поле H_z равное 1.3 (в единицах H/M_s). Однако для перемагничивания блоховских границ при $K_s > 0$ (при формировании магнитной записи) требуется поле равное 24, что в 10 раз больше, чем соответствующее поле при $K_s = 0$, равное 2,4.

Это объясняется разными механизмами перемагничивания доменных границ [16,17]. При $K_s = 0$ под действием внешнего поля блоховская граница вытесняется на одну из сторон пластинки. Затем появляется перемагниченный участок, заполняющий полосу действия внешнего поля (рисунок 3 а, б).

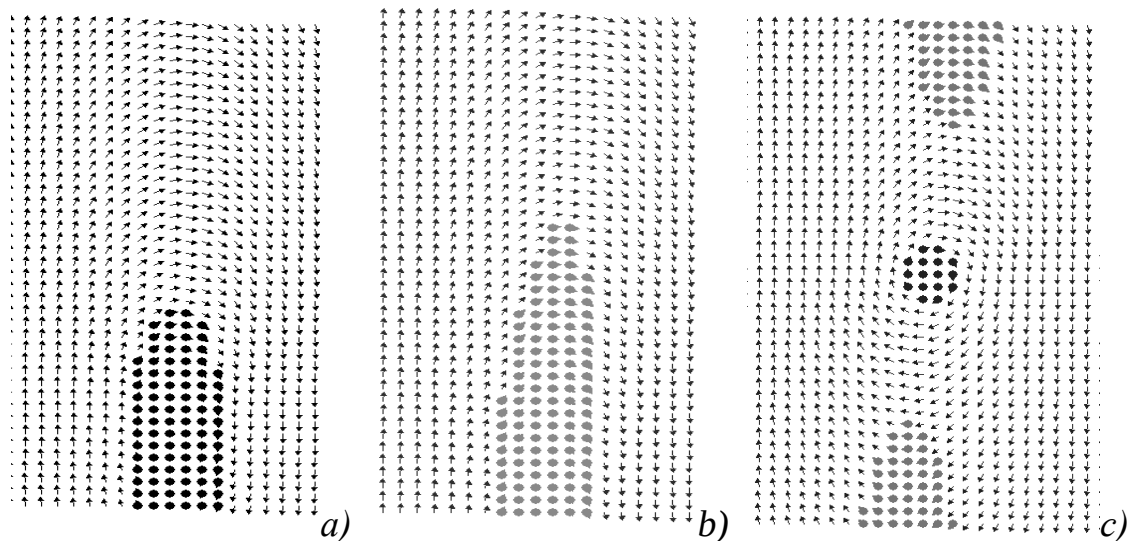


Рисунок 3. Перемагничивание блоховской границы при $K_s = 0$ во внешнем поле $H_z = 2.4$ (a – выдавливание старой границы; b – появление новой) и при $K_s > 0$ в поле $H_z = 24$ (неравновесные состояния)

При $K_s > 0$ ядро перемагничиваемой блоховской границы остается в центре пластинки, а зародыши перемагничивания появляются сразу с двух сторон, сжимая границу (рисунок 3 c). Такое перемагничивание сопровождается значительным ростом плотности обменной энергии границы по сравнению со случаем $K_s = 0$ (более, чем в 10 раз), поэтому для её перемагничивания требуется большое внешнее поле. Таким образом, мы видим, что в данном случае поверхностная магнитная анизотропия существенно влияет на микромагнитное поведение нанопластинки.

Список литературы

1. Манаков Н.А. Процессы перемагничивания быстрозакаленных сплавов высокоанизотропных редкоземельных магнетиков. Автореферат докт. дисс. Институт физики металлов УрО РАН: Екатеринбург, 1994, 38 с.
2. Крюков И.И., Манаков Н.А. Микромагнетизм двухфазных квазиоднодоменных частиц // ФММ. – 1983. – Т. 56, вып. 1. – С. 5-8.
3. Krjukow I.I., Manakow N.A., Sadkow V.B. Micromagnetism of two-phase quasi-single domain particles // Proceedings International Conference on Magnetism of rare-earths and actinides. – Bucharest, 1983. – P. 257-260.
4. Крюков И.И., Манаков Н.А., Садков В.Б. Микромагнетизм двухфазных квазиоднодоменных сферических частиц // ФММ. – 1985. – Т. 59, вып. 3. – С. 455-462.
5. Крюков И.И., Манаков Н.А., Садков В.Б. Влияние поверхностной неоднородности на магнитное поведение мелких частиц // Физика магнитных материалов. - Калинин: Изд-во Калинин. ун-та, 1988. – С. 4-18.

6. А.М.Еремин, Н.А.Манаков, Ю.В.Толстобров. Численное моделирование зародышеобразования обратных доменов на дефектах в высокоанизотропных магнетиках // *Материалы Всероссийской школы-семинара "Магнитная анизотропия и гистерезисные свойства редкоземельных сплавов"*. - Тверь, 2003. – С. 3-10.
7. Манаков Н.А., Лебедева И.В., Толстобров Ю.В. Численное моделирование процесса перемагничивания неоднородных цилиндрических квазиоднодоменных частиц // *Вестник Оренбургского государственного университета*. – 2004. - № 10. – С.119-122.
8. Krjukow I.I., Manakow N.A. To the question about the quasi – single domain state of two – phase particles // *Abstracts The 10 th International colloquium on magnetic films and surfaces*. – Yokohama, Japan, September 13-16, 1982, 15p9.
9. Крюков И.И., Манаков Н.А. Микромагнетизм двухфазных квазиоднодоменных частиц // *Физика магнитных материалов*. – Калинин: Изд-во Калинин. ун-та, 1982. – С. 38-43.
10. Кондорский Е.И. Микромагнетизм и перемагничивание квазиоднодоменных частиц // *Изв. АН СССР, сер. физ.* - 1978. - Т. 42. – С.1638-1645.
11. Шилинг Г. С. Математическое и компьютерное моделирование при решении задач о распределении намагниченности в кристаллах // *Естественные и технические науки*. – 2007. - №2(28). С. 252-253.
12. Манаков Н.А., Толстобров Ю. В., Шилинг Г.С. Микромагнитное моделирование влияния поверхностной анизотропии на доменные структуры в нанопластинке // *Вестник Оренбургского государственного университета*. – 2009. - № 10. – С. 130-133.
13. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2012613793 «Расчет трехмерного поля намагниченности в пластинке с поверхностной анизотропией (Ks_3D)» от 23.04.2012. Авторы: Толстобров Ю. В., Шилинг Г.С., Коротких Д.Ю.
14. Шилинг Г.С. Влияние поверхностной анизотропии на формирование доменных структур в одноосных магнетиках. Автореферат канд. дисс. Санкт-Петербургский государственный университет: Санкт Петербург, 2013. – 18 с.
15. Tolstobrov Yu. V., Manakov N. A., Zaigraev A. S. Magnetic Recording on Domain Walls in a Single Crystal Film // *Technical Physics Letters*, 2009, Vol. 35, No. 10, pp. 879-881.
16. Толстобров Ю.В., Манаков Н.А., Шилинг Г.С. Влияние поверхностной анизотропии типа "легкая плоскость" на магнитную запись на доменных границах // *Письма в ЖТФ*, 2011, Т. 37, вып. 5. – С. 38-42.
17. Tolstobrov Yu.V., Manakov N.A., Shiling G.S., Korotkih D.Yu. Stability of Magnetic Recording on Domain Walls // *Technical Physics Letters*, 2012, Vol. 38, No. 12, pp. 1070-1072.

БИБЛИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В ОБЛАСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОПОГРАФИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОВЕРХНОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АНОДНЫХ ПЛЁНОК МЕТОДОМ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЙ ГРАДАЦИИ

Найда В. В.

Оренбургский государственный университет

Возможности современных информационных технологий позволяют получать доступ к базам данных библиотечных систем [1] по компьютерным сетям. Методы библиометрического анализа [2,3] дают возможность быстро оценить актуальность и новизну темы работы.

Целью данной работы являлся анализ актуальности исследований в области изучения топографических особенностей поверхности наноструктурированных анодных плёнок методом калориметрической градации.

Известно, что пленки пористого анодного оксида алюминия, полученные в щелочных электролитах, не изучались в широких масштабах [4]. Лишь в отдельных случаях оценивали их коррозионную стойкость, износостойкость, электрические характеристики. Исследование топографических особенностей поверхности наноструктурированных анодных плёнок осуществляется на кафедре промышленной электроники и информационно-измерительной техники в рамках Госбюджетной НИР «Получение и исследование наноразмерных материалов на основе анодного оксида алюминия» Рег. № 114102270095. Тема НИР соответствует кодам ГРНТИ 29.19.17; 29.19.15, приоритетному направлению РФ и Оренбургской области - индустрия наносистем и критическим технологиям: компьютерное моделирование наноматериалов, наноустройств и нанотехнологий; технологии диагностики наноматериалов и наноустройств.

Соответствующих тематике НИР перечень ключевых слов и словосочетаний включает словосочетания: топографическая особенность пленок; наноструктурированные анодные пленки; анодные пленки; калориметрический метод градации RGB. В качестве основных источников научной информации служили сайты: <http://elibrary.ru>, <http://www1.fips.ru>.

В ходе поиска публикаций, по ключевым словам, было выделено 83 источника. Для структурирования результатов библиографического поиска была разработана библиографическая таблица, включающая сведения о типе работы, ее выходных данных и содержании (рисунок 1).

Таблица 1 – Результаты библиографического поиска

№ п/п	Выходные данные	Краткое описание	Ссылка
Патенты			
1	Анодная многослойная пленка Щербаков И.В., Слепцов В.В., Рязанцев С.Н. патент на изобретение RUS 2308112 26.12.2005	Изобретение относится к области электротехники, в частности к слоистым пленочным электродам для электролитических конденсаторов, слою которых имеют существенные отличия по составу и физической структуре. Анодная многослойная пленка для электролитических конденсаторов содержит токопроводящую физически активированную подложку с развитой поверхностью и оксидное покрытие с включениями пористого вентильного металла, преимущественно алюминия.	https://elibrary.ru/item.asp?id=18621419
2	Способ получения наноструктурированного многослойного трехмерного композитного материала для отрицательного электрода литий-ионной батареи, композитный материал, отрицательный электрод литий-ионная батарея Кривченко В.А., Рахимов А.Т., Суетин Н.В., Пилевский А.А., Евлашин С.А., Иткис Д.М., Семененко Д.А. патент на изобретение RUS 2459319 08.07.2011	Группа изобретений относится к химической и электротехнической промышленности, в частности к способу получения материала для отрицательного электрода литий-ионной батареи, к наноструктурированному трехмерному композитному материалу, отрицательному электроду литий-ионной аккумуляторной батареи и к самой батарее.	https://elibrary.ru/item.asp?id=18461505
3	Способ разноцветного окрашивания изделий из	Изобретение относится к области получения защитно-декоративных	https://elibrary.ru/item.asp?id=18461505

Рисунок 1 – Фрагмент библиографической таблицы

Согласно анализу библиографической таблицы, были определены количественные показатели публикационной активности:

- общее число публикаций – 83;
- число патентов – 3;
- число статей в журналах – 69;
- число статей в журналах, входящих в Web of Science или Scopus - 2;
- число статей в журналах, входящих в ядро РИНЦ – 42;
- число статей в журналах, входящих в RSCI – 40;
- средневзвешенный импакт-фактор журналов, в которых были опубликованы статьи – 0,542;
- число авторов – 262;
- среднее число публикаций в расчете на одного автора – 0,32;
- суммарное число цитирований публикаций – 181;
- среднее число цитирований в расчете на одну статью – 2,18;

- число статей, процитированных хотя бы один раз – 38;
- число самоцитирований (из статей этой же подборки) – 28;
- индекс Хирша – 8.

Статистическая обработка библиографического списка позволила выявить динамику публикаций по проблеме процесса создания и изучения анодных пленок (рисунок 2).

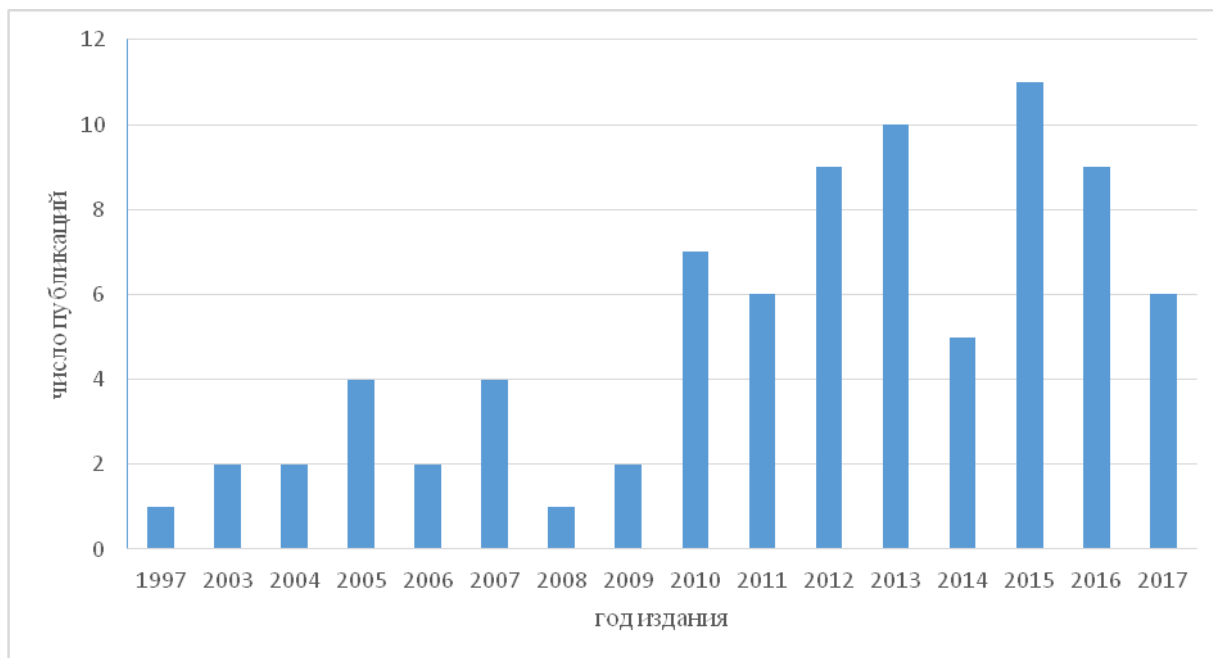


Рисунок 2 - Распределение публикаций по годам

Судя по диаграмме, наблюдается устойчивый рост интереса к проблеме процесса создания и изучения анодных пленок.

Данные библиографической таблицы позволили сгруппировать публикации по различным критериям. В результате было установлено, что наибольший интерес к теме НИР проявляет журнал Электрохимия. Применение анодных пленок наиболее актуально в областях химии, физики, электронике и радиотехнике. Ведущей организацией по изучению проблемы создания анодных пленок является Воронежский государственный университет.

Судя по распределению публикаций по авторам, ведущим автором по рассматриваемой проблематике является Милешко Леонид Петрович, сотрудник Южного федерального университета (г. Таганрог). В системе РИНЦ у Милешко Л.П. всего найдено 124 публикации с общим количеством цитирований 360. Активно занимаются исследованием анодных пленок и сотрудники Оренбургского Государственного Университета (Каныгина Ольга Николаевна, Филяк Марина Михайловна).

Динамика публикаций по числу цитирований иллюстрируется рисунком 3.

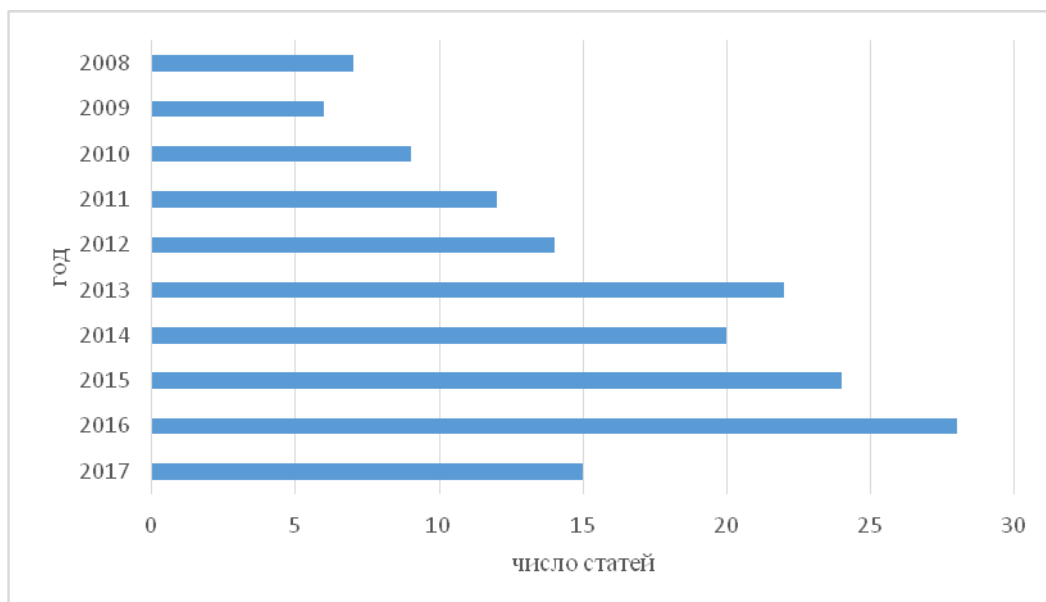


Рисунок 3 – Распределение публикаций по числу цитирований

Согласно рисункам 2 и 3, можно сделать вывод, что наблюдается достаточно активное цитирование публикаций по выбранной теме исследований. Наибольшее количество цитирующих публикаций приходится на 2016 году.

Таким образом, в результате проведенного библиометрического анализа была подтверждена актуальность исследований в области изучения топографических особенностей поверхности наноструктурированных анодных плёнок. Были выявлены ведущие организации и авторы, работающие по данной тематике. Определены направления научных исследований и базовые журналы, в которых публикуется наибольшее количество работ.

Список литературы

1. Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU [Электронный ресурс]. - Режим доступа : <http://elibrary.ru> (дата обращения: 02.11.2016).
2. Библиометрический анализ экономической научной литературы : учебное пособие для бакалавров и магистрантов, обучающихся по направлениям «Экономика» и «Менеджмент» / М.В. Лычагин, Г.М. Мкртчян, В. И. Сулов, А. М. Лычагин; М - во образования и науки Рос. Федерации, Новосиб. гос. ун - т, Экон. фак. — Новосибирск : Экон. фак. НГУ, 2013. — 102 с.
3. Маршакова-Шайкевич, И.В. Россия в мировой науке [Текст] / И.В. Маршакова-Шайкевич; Рос. акад. наук, Ин-т философии. — М. : ИФРАН, 2008. — 227 с.; 20 см. — Библиогр. : с. 207–209. — 500 экз. — ISBN 978- 5-9540-0100-6.
4. Филяк, М.М. Особенности формирования анодного оксида алюминия в щелочных электролитах / М.М. Филяк, О.Н. Каныгина // Вестн. Оренб. Гос. ун-та - 2013. - № 1 (150). С. 154-159.
5. Филяк, М.М. Кинетические закономерности электрохимического окисления алюминия в электролитах на основе гидроксида натрия / М.М. Филяк, О.Н. Каныгина // Физика и химия обработки материалов. — 2015. — №5. — С.54-59.

БИБЛИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАБОТ ПО ТЕМЕ «ПОЛУЧЕНИЕ АНОДНОГО ОКСИДА В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ (NAOH) И СВОЙСТВА АНОДНЫХ ПЛЕНОК»

Найда В. В.

Оренбургский государственный университет

Возможности современных информационных технологий позволяют получать доступ к базам данных библиотечных систем [1] по интернет сетям. Методы библиометрического анализа [2, 3] дают возможность быстро оценить актуальность и новизну темы работы.

Целью данной работы являлся анализ актуальности исследований в области получения анодного оксида в щелочном электролите (NaOH) и изучения свойств анодных пленок.

Технология анодирования известна давно, но в последнее время она стала активно совершенствоваться в связи с возможностью применения процесса анодирования для получения пористых пленок с заданной морфологией и, как следствие, с определенными свойствами [4].

В качестве основных источников научной информации служили сайты: <http://elibrary.ru>, <http://www1.fips.ru>.

В ходе поиска публикаций, на тематику научно исследовательской работы (НИР), было выделено 61 источника. Для структурирования результатов библиографического поиска была разработана библиографическая таблица, включающая сведения о типе работы, ее выходных данных и содержании (рисунк 1).

Таблица 1 – Результаты библиографического поиска

№ п/п	Выходные данные	Краткое описание	Ссылка
Патенты			
1	Способ толстослойного анодирования плоских алюминиевых изделий Козырев Е.Н., Бурцева К.Г. патент на изобретение RUS 2062824	Изобретение относится к области электрохимической обработки металлов, в частности к способам толстослойного анодирования плоских алюминиевых изделий, и может быть использовано для получения твердых пластин оксида алюминия в качестве подложек при производстве элементов электронной техники.	https://elibrary.ru/item.asp?id=17577737
2	Способ управления подачей оксида алюминия в электролитические ячейки для получения алюминия Ларсен А.С. патент на изобретение RUS 2220231 10.06.1999	Изобретение относится к способу управления подачей оксида алюминия в электролитические ячейки для получения алюминия, основанному на измерении электрического сопротивления между электродами ячейки, величина которого регистрируется через фиксированные интервалы времени.	https://elibrary.ru/item.asp?id=17378415
3	Электрохимический способ получения оксида алюминия Дресвянников А.Ф., Петрова Е.В., Цыганова М.А. патент на изобретение	Изобретение относится к области получения высокоактивного оксида алюминия и может быть использовано для изготовления особо прочных и огнеупорных керамических изделий, композиционных материалов, в качестве катализатора и носителя	https://elibrary.ru/item.asp?id=18478554

Рисунок 1 – Фрагмент библиографической таблицы

Согласно анализу библиографической таблицы, были определены количественные показатели публикационной активности:

- общее число публикаций – 61;
- число патентов – 3;
- число статей в журналах – 36;
- число статей в журналах, входящих в Web of Science или Scopus - 2;
- число статей в журналах, входящих в ядро РИНЦ – 16;
- число статей в журналах, входящих в RSCI – 15;
- средневзвешенный импакт-фактор журналов, в которых были опубликованы статьи – 0,439;
- число авторов – 107;
- среднее число публикаций в расчете на одного автора – 0,57;
- суммарное число цитирований публикаций – 98;
- среднее число цитирований в расчете на одну статью – 1,61;
- число статей, процитированных хотя бы один раз – 20;
- число самоцитирований (из статей этой же подборки) – 21;
- индекс Хирша – 5.

Статистическая обработка библиографического списка позволила выявить динамику публикаций по проблеме процесса получения анодного оксида в щелочном электролите и изучения свойств анодных пленок (рисунок 2).

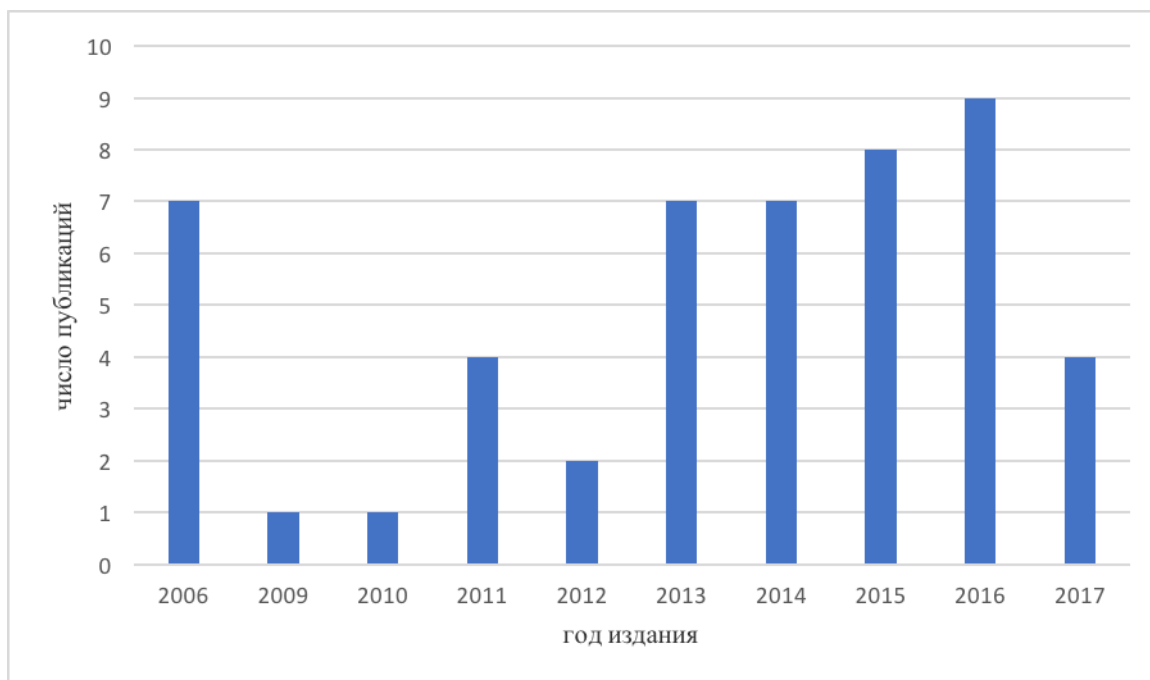


Рисунок 2 - Распределение публикаций по годам

Судя по диаграмме, наблюдается стабильный рост интереса к проблеме процесса создания и изучения анодных пленок.

Данные библиографической таблицы позволили сгруппировать публикации по различным критериям. В результате было установлено, что наибольший интерес к теме НИР проявляет журнал Вестник Оренбургского государственного университета.

Динамика публикаций по тематике иллюстрируется рисунком 3.

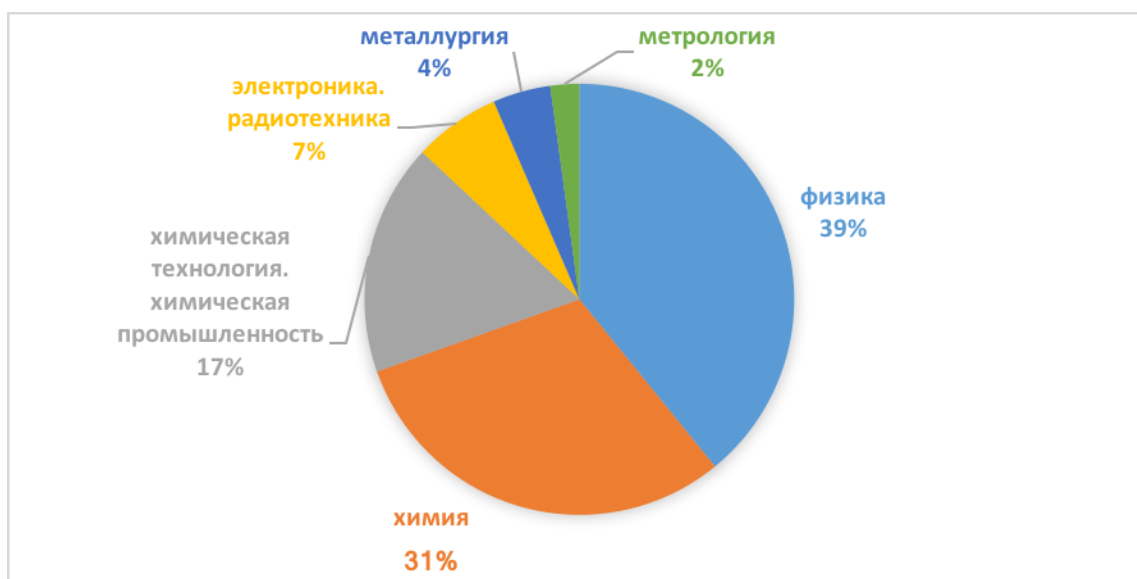


Рисунок 3 - Распределение публикаций по тематике

Получение анодного оксида в щелочном электролите наиболее актуально в областях физики, химии, химической технологии и химической промышленности, электронике и радиотехнике, металлургии (рисунок 3). Ведущими организациями библиографической таблицы (рисунок 1) по изучению проблемы создания анодного оксида в щелочном электролите являются Оренбургский государственный университет и Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова.

Судя по распределению публикаций по авторам, ведущими авторами по рассматриваемой проблематике является Каныгина Ольга Николаевна и Филяк Марина Михайловна, сотрудники Оренбургского государственного университета (г. Оренбург). В системе РИНЦ у Каныгиной О.Н. всего найдено 95 публикации с общим количеством цитирований 129. В системе РИНЦ у Филяк М.М. всего найдено 22 публикации с общим количеством цитирований 29.

Таким образом, в результате проведенного библиометрического анализа была подтверждена актуальность исследований в области получения анодного оксида в щелочном электролите (NaOH) и изучения свойств анодных пленок. Были выявлены ведущие организации и авторы, работающие по данной тематике. Определены направления научных исследований и базовые журналы, в которых публикуется наибольшее количество работ.

Список литературы

1. *Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU [Электронный ресурс]. - Режим доступа : <http://elibrary.ru> (дата обращения: 02.11.2016).*
2. *Библиометрический анализ экономической научной литературы : учебное пособие для бакалавров и магистрантов, обучающихся по направлениям «Экономика» и «Менеджмент» / М.В. Лычагин, Г.М. Мкртчян, В. И. Сулов, А. М. Лычагин; М - во образования и науки Рос. Федерации, Новосиб. гос. ун - т, Экон. фак. — Новосибирск : Экон. фак. НГУ, 2013. — 102 с.*
3. *Маршакова-Шайкевич, И.В. Россия в мировой науке [Текст] / И.В. Маршакова-Шайкевич; Рос. акад. наук, Ин-т философии. — М. : ИФРАН, 2008. — 227 с.; 20 см. — Библиогр. : с. 207–209. — 500 экз. — ISBN 978- 5-9540-0100-6.*
4. *Филяк, М.М. Особенности формирования анодного оксида алюминия в щелочных электролитах / М.М. Филяк, О.Н. Каныгина // Вестн. Оренб. Гос. ун-та - 2013. - № 1 (150). С. 154-159.*
5. *Филяк, М.М. Кинетические закономерности электрохимического окисления алюминия в электролитах на основе гидроксида натрия / М.М. Филяк, О.Н. Каныгина // Физика и химия обработки материалов. — 2015. — №5. — С.54-59.*

СИНТЕЗ И СТАБИЛИЗАЦИЯ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА ДЛЯ НАНОРЕАКТОРОВ НА ОСНОВЕ Al_2O_3 И СИЛОХРОМА С-80

Неясов П.П., Алимбеков И.Р.

Центр лазерной и информационной биофизики,
Оренбургский государственный университет

Наличие высокой магнитной восприимчивости у наночастиц магнетита (Рис. 1) позволяют использовать их в качестве магнитоуправляющих элементов в спин-селективных реакциях и в частности реакциях триплет-триплетной аннигиляции, характер протекания которой около таких частиц в нанореакторе подробно описан в работе [1].

В настоящее время разработано множество методов синтеза магнитных наночастиц [2], включая наночастицы магнетита Fe_3O_4 и маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Магнетит является смешанным оксидом железа (II, III), имеющим кристаллическую структуру обращенной шпинели. Выше температур Вервея, $T_V \sim 120$ К, магнетит обладает структурой шпинели с кубической симметрией и параметром решетки равным $8,396 \text{ \AA}$. При комнатной температуре объемный магнетит является магнитомягким материалом с коэрцитивной силой $H_c \sim 200\text{--}400 \text{ Э}$ и намагниченностью насыщения $92 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ [3].



Рис. 2. Микросуспензия нестабилизированных магнитных частиц при действии внешнего магнитного поля.

Ниже критического размера D_c (для магнетита данная величина, по разным литературным источникам, может принимать значения от 3 до ~ 100 нм [4]) магнитные наночастицы находятся в однодоменном состоянии и проявляют такие специфические свойства, как спин-кантинг [5], состояние суперспинового стекла [6], а также высокую поверхностную анизотропию [7].

В связи с разработкой методов синтеза оболочечных наночастиц магнетита и в том числе покрытых металлической оболочкой [8], они могут найти применение в такой области физики как наноплазмоника, как при усовершенствовании уже рассмотренных задач [9, 10], так и для задач, связанных с магнитным круговым дихроизмом [11, 12].

Целью данной работы является, как исследование параметров синтеза магнитных наночастиц магнетита в целом, так и влияние типа и концентрации ионогенных стабилизаторов на частицы, подбор оптимальных параметров, ве-

ществ и концентраций. Последний раздел посвящен получению нанопористых систем, содержащих магнитные частицы.

Материалы и методы

Реагенты: хлорид железа (III) гексагидрат, железо металлическое восстановленное, кислота хлороводородная (HCl), этановая (CH₃COOH), лимонная ((HOOCCH₂)₂C(OH)COOH), гидроксид аммония (NH₄OH), натрия (NaOH), калия (KOH), микропорошок пористого оксида алюминия (Al₂O₃), силохрома С-80.

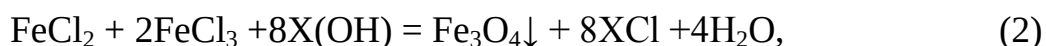
Из всех возможных методик синтеза магнетита нами была выбрана методика химического синтеза путем соосаждения из солей (II) и (III) валентного железа [13], а именно хлоридов железа, состава: FeCl₂·4H₂O и FeCl₃·6H₂O. Данная методика была выбрана исходя из критериев: доступности исходных реагентов, простоты проведения эксперимента и возможности контролирования формирования наночастиц и их характеристик.

Для проведения синтеза использовалась соль FeCl₂·4H₂O, полученная по методике, описанной в [14], схему ее синтеза можно записать в виде следующего уравнения химической реакции:



Дополнительная очистка реагента FeCl₂·4H₂O проводилась методом перекристаллизации.

Процесс образования магнетита можно изобразить следующей схемой реакции:



где X(OH) основание вещества X.

Выбранное нами отношение количеств веществ FeCl₂, FeCl₃, участвующих в реакции равняется 1:2, что также видно из уравнения (2). В качестве восстановителей были выбраны следующие основания: NH₄OH, NaOH и KOH.

Для получения частиц к раствору солей железа объемом 5 мл постепенно добавляли в избытке раствор восстановителя объемом 5 мл в течение 10 секунд и доводили, таким образом, значение pH раствора до ~10.

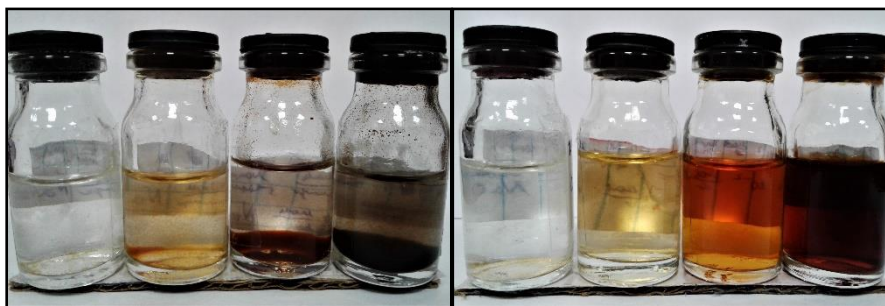


Рис. 3. Вид образцов, полученных при избыточной концентрации восстановителя NaOH равной (слева), при недостаточной $c_{\text{NaOH}} = 8 \cdot c_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}$ моль/л (справа). На обоих рисунках: концентрация солей $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в растворе слева на право: 10^{-4} моль/л, 10^{-3} моль/л, 10^{-2} моль/л, 10^{-1} моль/л.

Весь процесс происходил при постоянном перемешивании на скорости 1000 об/мин в течение 10 мин. Важным моментом являлся контроль pH среды, так как, выпадение осадка (частиц) осуществляется при значении pH равным 9-10 [13]. На Рис. 2 подтверждается, что выпадение осадка магнетита и смещение химического равновесия в сторону его образования происходит при $\text{pH} \approx 10$. Синтез проводился при комнатной температуре и в атмосфере воздуха.

Полученные частицы отделялись от раствора методом магнитной сепарации. Осадок конгломератов частиц в дальнейшем многократно промывался дистиллированной водой.

Результатами синтеза стали полученные водные суспензии, содержащие частицы магнетита. Было обнаружено, что оптимальным значением концентрации солей $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в растворе является 0,1 моль/л. (Рис. 2 слева). При концентрации $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ меньше 10^{-2} моль/л происходит выпадение немагниточувствительных частиц гидроксида железа (III). Размер полученных наночастиц при использовании в качестве восстановителя NH_4OH составляет 20 нм, при использовании NaOH – 84 нм и для KOH – 76 нм.

Результаты и обсуждения

Стабилизация наночастиц и получение ионной феррожидкости

Под действием магнитных сил и сил Ван-дер-Ваальса-Лондона, наночастицы в водных р-рах с $\text{pH} \geq 6$ коагулируют с образованием микрочастиц (Рис. 1). Для непосредственного получения коллоидных растворов наночастиц, в приготовленные по методике, описанной ранее, микросуспензии добавлялись растворы кислот и оснований.

В данной работе нами исследована возможность применения в качестве стабилизаторов ряда кислот и оснований: HCl, HNO_3 , CH_3COOH , $(\text{HO}-\text{OSCH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$, NaOH, KOH.

Исходный размер коагулированных частиц магнетита в растворе составлял 870 нм и 40 мкм с процентным содержанием 41% и 56% соответственно (Рис. 3).

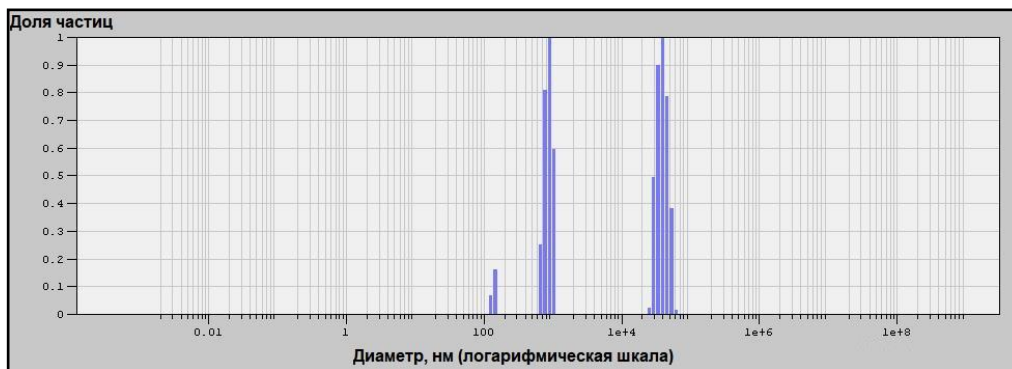
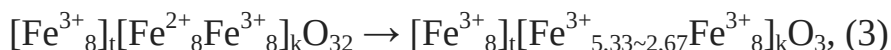
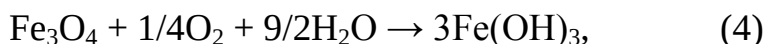


Рис. 4. Распределение частиц магнетита по размерам в нестабилизированном растворе. Слева на право: 2-ой пик – 870 нм, 3-ий пик – 40 мкм.

Было выявлено, что эффективная декоагуляция таких конгломератов возможна только в короткий период после синтеза (от нескольких десятков минут до нескольких часов, в зависимости от внешних условий). В результате окислительных процессов, происходящих с наночастицами, изначальная форма – магнетит переходит в маггемит, характеризующийся более слабой магнитной восприимчивостью, с перестройкой кристаллической решетки. Данный процесс можно записать в виде следующей схемы:



Так же возможен процесс окисления, происходящий на поверхности частиц, с образованием гидроксида железа (III):



Атомы железа, находящиеся на поверхности наночастиц магнетита, ведут себя как кислоты Льюиса и являются акцепторами электронов. Данная конфигурация позволяет частицам магнетита образовывать двойной электрический слой на поверхности с ионами стабилизатора. Наглядно данный процесс представлен на Рис. 4.

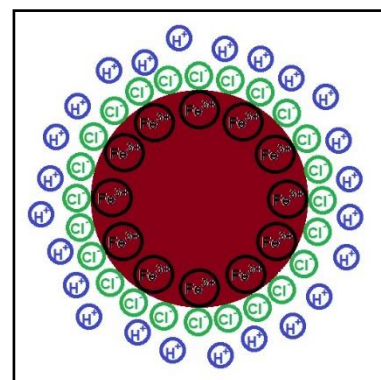


Рис. 4. Образование вокруг наночастицы магнетита двойного электрического слоя при стабилизации HCl.



Рис. 5. Распределение частиц магнетита по размерам в растворе, стабилизированном HCl ($c_{\text{HCl}}=0.3$ моль/л). Слева на право: 2-ой пик – 22 нм, 3-ий пик – 62 нм.



Рис. 6. Распределение частиц магнетита по размерам в растворе, стабилизированном HNO₃ ($c_{\text{HNO}_3}=0.3$ моль/л). Слева на право: 1-ый пик – 11 нм, 2-ой пик – 64 нм.

Для получения наночастиц, к синтезированным микросуспензиям добавлялась соляная кислота, концентрация которой в р-рах доводилась до следующих значений: 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.5 и 1 моль/л. В результате анализа полученных коллоидных растворов было выявлено, что эффективная стабилизация достигается при широких значениях концентрации, от 0.02 до 0.5 моль/л. Процентное количество наноразмерных частиц (1-100 нм), при этом варьируется от 50% до 80%. При концентрациях HCl превышающих 0.5 моль/л происходит растворение наночастиц в кислоте с образованием FeCl₃. На Рис. 5 приведено распределение частиц магнетита по размерам для концентрации HCl равной 0.3 моль/л, при этом частицы с диаметрами 22 и 67 нм составляют 22% и 67% соответственно от всех частиц.

Стабилизация наночастиц с помощью азотной кислоты, как показали эксперименты, так же осуществима, при этом оптимальные концентрации и доля наноразмерных частиц совпадают со значениями, полученными для HCl. На Рис. 6 приведено распределение частиц по размерам для концентрации HNO₃ равной 0.3 моль/л, при этом частицы с диаметрами 11 и 64 нм составляют 14% и 66% соответственно.

При повышении pH стабилизированных р-ров до значений ≥ 6 , наночастицы снова коагулировали в микроразмерные конгломераты.

Исследование показало, что стабилизация наночастиц не происходит при значениях $pH \geq 7$. Добавление р-ров щелочей NaOH и KOH не приводило к изменению размеров микрочастиц.



Рис. 5. Распределение частиц магнетита по размерам в растворе, стабилизированном CH_3COOH ($c_{CH_3COOH} = 0.3$ моль/л). Слева на право: 1-ый пик – 45 нм, 2-ой пик – 166 нм.



Рис. 8. Распределение частиц магнетита по размерам в растворе, стабилизированном лимон. кисл. ($c_{\text{лим. кисл.}} = 0.3$ моль/л). Слева на право: 2-ой пик – 73 нм.

Из органических кислот в роли стабилизаторов были выбраны уксусная и лимонная кислоты. Список их концентраций в растворах совпадает со списком для HCl. Оптимальный диапазон концентраций для них лежит в пределах от 0.1 до 1 моль/л, что объясняется тем, что данные кислоты более слабы по сравнению с неорганическими и при максимально возможных концентрациях образуют р-ры с $pH=2$. При концентрациях выше 1 моль/л также наблюдается интенсивное взаимодействие кислот с наночастицами, при концентрациях меньших 0.1 моль/л значительная часть частиц не деагулирует. В отличие от неорганических кислот, р-ры, стабилизированные уксусной и лимонной кислотой, имеют более узкое распределение частиц по размерам. Для коллоидных р-ров с CH_3COOH процентное количество наноразмерных частиц (1-100 нм) при этом варьируется от 50% до 90%, а для лимонной кисл. - от 70% до 100%. Растворы с данными стабилизаторами показывают высокую степень стабильности и однородности в продолжительном периоде времени.

На Рис. 7 приведено распределение частиц по размерам для концентрации CH_3COOH равной 0.5 моль/л, при этом частицы с диаметрами 45 и 166 нм составляют 53% и 32% соответственно. На Рис. 8 для лимонн. кисл. той же концентрации основная доля частиц (77%) имеет диаметр 73 нм.

Получение систем типа – «нанореактор с магнитной частицей»

В связи с необходимостью в такой сложной системе, как нанореактор, содержащий магнитную частицу, впервые появившейся в задаче, описанной в [1], была предпринята попытка получения такой системы на основе нанопористых порошков оксида алюминия Al_2O_3 и силохрома С-80. Так как размер пор для Al_2O_3 равен ~ 40 нм, а для силохрома ~ 50 нм, использовались полученные ранее порошки с наночастицами магнетита диаметром 20 нм.

Для получения таких систем к микропорошкам Al_2O_3 и силохрома массой 3 г добавлялись коллоидные растворы наночастиц объемом 2 мл и производилось их упаривание в течении 1 ч при температуре 95°C до полного высушивания. Фотографии полученных суспензий, представленные на Рис. 9-10 демонстрируют появившуюся, после адсорбции наночастиц магнетита, магнитную восприимчивость микрочастиц.

Попытка синтеза наночастиц непосредственно в порах порошков не увенчалась успехом, что связано с обрастанием и блокированием каналов на поверхности сорбентов образующимся магнетитом, а также изменением локальной концентрации солей в порах.

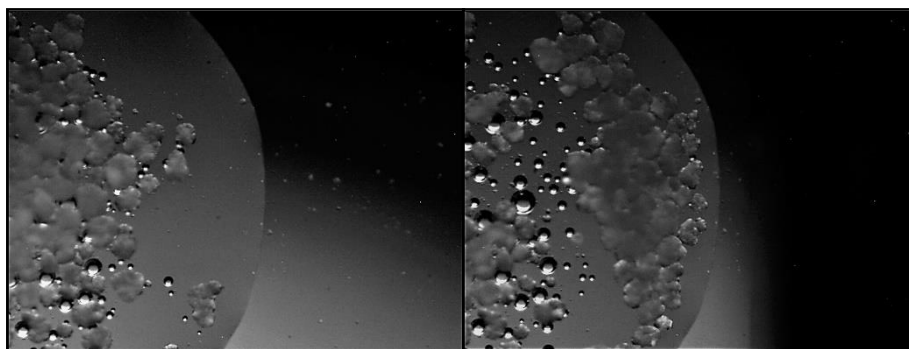


Рис. 9. Фотографии с каплей микросуспензии, содержащей частицы пористого оксида алюминия Al_2O_3 , включающего в себя адсорбированные магнитные наночастицы. Слева: частицы сорбента до внесения в магнитное поле. Справа: частицы сорбента в магнитном поле собираются в области его наибольшей напряженности у поверхности неодимового магнита.

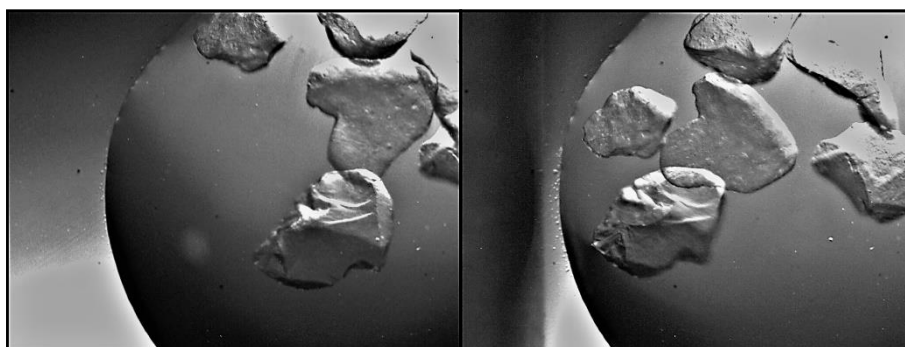


Рис. 10. Фотографии с каплей микросуспензии, содержащей пористые частицы силохрома С-80 с адсорбированными магнитными частицами. Слева: частицы сорбента до внесения в магнитное поле. Справа: частицы сорбента после внесения в магнитное поле.

Авторы выражают благодарность Вострецову Р.С. за помощь в проведении синтеза наночастиц магнетита.

Список литературы

1. Кучеренко М. Г. Аннигиляция триплетных молекулярных возбуждений в сферических порах с ферромагнитными частицами / Кучеренко М. Г., Неясов П. П. // Матер. Всеросс. научно-метод. конфер. «Универ. комплекс как регион. центр образования, науки и культуры». Оренбургский гос. ун-т. – 2017. – С. 1787-1795.
2. Губин С.П. Магнитные наночастицы: метод получения, строения и свойства / Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // Успехи химии. - 2005. - Т. 74. - С. 539-574.
3. O'Grady K. Particle size analysis in ferrofluids / O'Grady K., Bradbury A. // J. Magn. Magn. Mater. - 1983. - V. 39. - С. 91–94.
4. Krishnan K. M. Nanomagnetism and spin electronics: materials, microstructure and novel properties / Krishnan K. M., Pakhomov A. B., Bao Y., Blomqvist P., Chun Y., Gonzales M., Griffin K., Ji X., Roberts B. K. // J. Mater. Sci. - 2006. - V. 41. - С. 793–815.
5. Roca A. G. Magnetite nanoparticles with no surface spin canting / Roca A. G., Niznansky D., Poltierova-Vejpravova J., Bittova B., Gonzalez-Fernandez M.A., Serna C. J., Morales M. P. // J. Appl. Phys. - 2009. - V. 105. - С. 114-309.
6. Bedanta S. Superparamagnetism / Bedanta S., Kleemann W. // J. Phys. D: Appl. Phys. - 2009. - V. 42. - С. 013001.
7. Jamet M. Magnetic Anisotropy of a Single Cobalt Nanocluster / Jamet M., Wernsdorfer W., Thirion C., Maily D., Dupuis V., Melinon P., Perez A. // Phys. Rev. Lett. - 2001. - V. 86. - С. 4676 – 4679.
8. Рудаковская П.Г. Синтез наночастиц магнетит-золото, имеющих структуру типа ядро-оболочка / Рудаковская П.Г., Белоглазкина Е.К., Мажуга А.Г., Клячко Н.Л., кабанов А.В., Зык Н.В. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. – 2015. – Т.56. - №3. – С. 181-189.
9. Kucherenko M.G. Dipole Polarizabilities and Absorption Cross Sections of Two-Particle Nanoclusters of Conductive Homogeneous and Layered Particles with the Degenerate Electron Gas / Kucherenko M.G., Nalbandyan V.M. // Russian Physics Journal. - 2017. - 59 (9). - P. 1425-1432.
10. Kucherenko M.G. Energy Transfer in a Cylindrical Nanostructure Consisting of a Metal Wire and a Coaxial Covering with Luminophore Molecules / Kucherenko M.G., Chmereva, T.M. // Journal of Applied Spectroscopy – 2017. - 84 (3) - P. 382-390.
11. Кучеренко М.Г. Спектры магнитного кругового дихроизма слоистых наночастиц с ферро- и диамагнитными компонентами / Кучеренко М.Г., Чме-

рева Т.М., Воронцов А.А. // Всероссийская научно-методическая конференция "Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры". - 2018. - Оренбург. ОГУ.

12. Кучеренко М.Г. Магнитный круговой дихроизм оптического поглощения биметаллических слоистых наночастиц с ферромагнитным кором и диамагнитной оболочкой / Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М. // 7-ая Междунар. конф. «Фотоника и информационная оптика». – 2018. – Москва, НИЯУ МИФИ.

13. Петракова А. В. Синтез магнитных наночастиц оксида железа для применения в иммуноанализе / Петракова А.В., Урусов А.Е., Костенко С.Н., Придворова С.М., Васильев М.А., Жердев А.В. // Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН. - Москва. - 2012. - С 7.

14. Карякин Ю.В. Чистые химические вещества / Карякин Ю.В., Ангелов И.И. – Москва: «Химия» – 1974. – С. 406.

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ОРГАНИЧЕСКОГО ПОЛУПРОВОДНИКА МЕН-PPV ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ И В УСЛОВИЯХ НИЗКОГО ВАКУУМА

Пеньков С.А., Кучеренко М.Г., доктор физ.-мат. наук, профессор
Центр лазерной и информационной биофизики,
Оренбургский государственный университет

Сегодня органические полупроводники на основе полимеров с сопряженными связями продолжают оставаться не только предметом теоретических исследований, но и являются одним из основных компонентов при производстве органических светоизлучающих диодов (ОСИД) и солнечных элементов на их основе.

В ряду полимеров с сопряженными связями, поли [парафениленвинилен] (PPV) и его замещенные производные, такие как поли[2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилен] (МЕН-PPV), вызывают особый интерес из-за их эффективной электролюминесценции. В данной работе мы предпочли использовать полимер МЕН-PPV, который является производным PPV, растворимым в органических растворителях. Одним из направлений исследования полимеров с сопряженными связями, и МЕН-PPV в частности, является исследование влияния магнитного поля на такие процессы как проводимость и электролюминесценция [3-6], фотолюминесценция и фотоиндуцированное поглощение органических светоизлучающих диодов [7,8]. Электролюминесценция органических светоизлучающих диодов обусловлена рекомбинацией противоположных по знаку носителей заряда. Этот процесс сам по себе является магнитозависимым, так как электроны и дырки, участвующие в рекомбинации имеют спиновое квантовое число $S=1/2$, обеспечивающее возможность спиновой селективности. Некоторые авторы отмечают проявление влияния магнитного поля на подвижность носителей заряда [3, 5]. Однако в ряде работ было показано, что носители заряда в МЕН-PPV могут существовать в форме поляронов, а магнитозависимой является рекомбинация с их участием [4, 6]. Аналогично жидким и газообразным средам, где наблюдается триплет-триплетная аннигиляция (ТТА) диффундирующих электронных возбуждений, локализованных на молекулах, в полимере с сопряженными связями происходит процесс ТТА экситонов [7, 8, 10].

В данной работе исследовано влияние магнитного поля на фотолюминесценцию органического полупроводника МЕН-PPV при понижении давления воздуха до 10^2 Па. В качестве образца использовалась полимерная пленка органического полупроводника, производного полифениленвинилена, **poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]** (МЕН-PPV) с молекулярной массой $M_r \sim 150000-250000$ и шириной запрещенной зоны $E_g \sim 2,3$ эВ. Полимер использовался без очистки и дополнительной обработки. Для получения пленок приготавливался раствор полимера МЕН-PPV, с массовой долей 0,1 %, в

бензоле. Полученный раствор наносился на стеклянные подложки размером 10x25 мм. Образцы подвергались сушке.

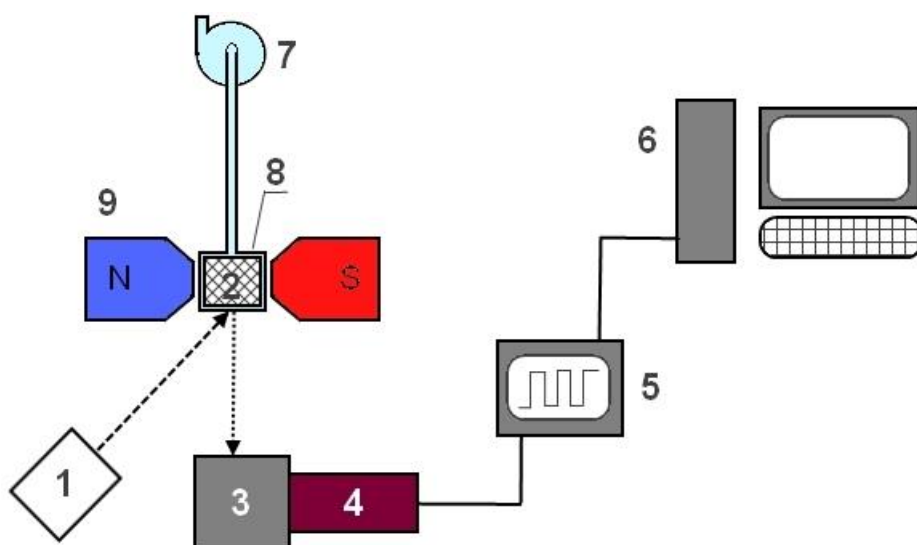


Рис. 1 Схема экспериментальной установки. 1 – лазер (длина волны излучения 532 нм), 2 – образец, 3 – монохроматор, 4 – ФЭУ, 5 – осциллограф, 6 – компьютер, 7 – вакуумный насос, 8 – вакуумная оптическая кювета, 9 – электромагнит.

Для измерения параметров, отражающих степень влияния магнитного поля на фотолюминесценцию использовалась установка, схема которой представлена на рис. 1. Образец помещался в вакуумную оптическую кювету (8) между полюсами электромагнита (9). Использование форвакуумного насоса (7) позволяло изменять давление в кювете в пределах $10^5 - 10^2$ Па.

Фотолюминесценция образца вызывалась излучением непрерывного Nd:YAG лазера АТС 53-250, с длиной волны излучения 532 нм. Электромагнит ЭМ-1 (9) позволял регулировать магнитное поле в пределах 0-400 мТл. В ходе эксперимента, образец 2 облучался непрерывным излучением лазера (1), вызывая фотолюминесценцию полимера. Сигнал люминесценции пропусклся через монохроматор (3), что позволяло спектрально избавляться от отраженного лазерного излучения. Далее сигнал на длине волны 560 нм поступал на ФЭУ (4). Осциллограф (5) в режиме самописца регистрировал сигнал с ФЭУ. С помощью форвакуумного насоса (7) производилась деаэрация образца, помещенного в прозрачную вакуумную кювету (8). При этом давление в кювете понижалось до значения 100 Па.

Результаты и обсуждение

Известно, что люминесценция полимера обуславливается в том числе и Т-Т аннигиляцией экситонов. Если вклад ТТА в люминесценцию соизмерим с вкладом от других процессов, таких как радиационный распад экситонов, рекомбинация электронов и дырок и т.д., то можно ожидать отрицательный эф-

фekt магнитного поля, т.е. при увеличении индукции магнитного поля интенсивность люминесценции будет уменьшаться как, например, в работе [1].

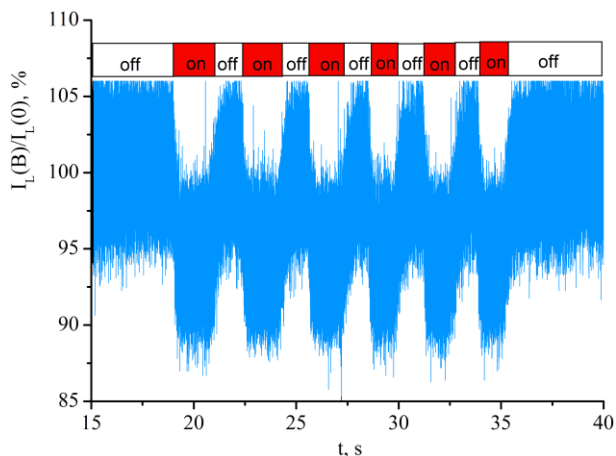


Рис. 2 Осциллограмма люминесценции полимера МЕН-PPV, модулированной действием импульсного магнитного поля при давлении воздуха $P=100$ Па.

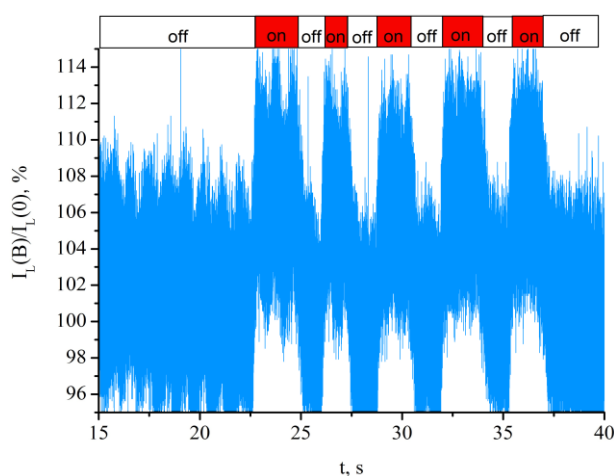


Рис. 3 Осциллограмма люминесценции полимера МЕН-PPV, модулированной действием импульсного магнитного поля при атмосферном давлении.

На рис. 2 представлен график зависимости люминесценции деаэрированного полимера от времени, при воздействии магнитного поля. Из графика видно, что во время включения магнитного поля (интервалы времени выделены красными окнами с надписью “on”) интенсивность люминесценции полимера падала до 5%. Данный факт свидетельствует о значительном вкладе ТТА в регистрируемую люминесценцию.

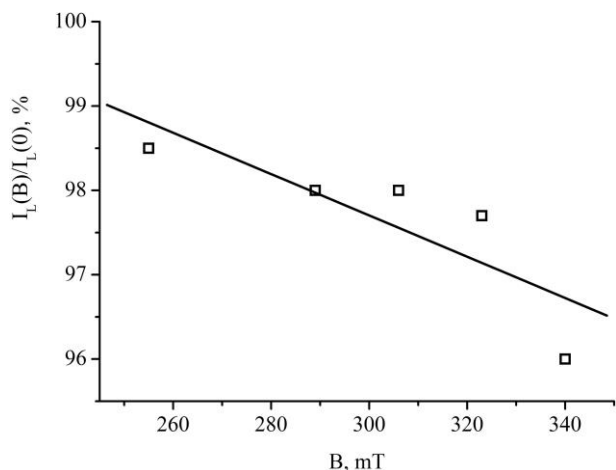


Рис. 4 Эффект магнитного поля в люминесценции полимера МЕН-PPV при давлении воздуха $P=100$ Па. Прямоугольными маркерами обозначены экспериментальные данные, сплошная линия — аппроксимирующая

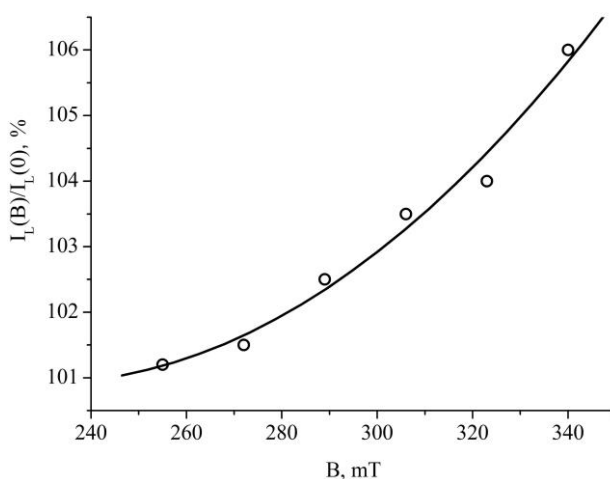


Рис. 5 Эффект магнитного поля в люминесценции полимера МЕН-PPV при атмосферном давлении. Круглыми маркерами обозначены экспериментальные данные, сплошная линия — аппроксимирующая кривая.

щая кривая.

На рисунках 4 и 5 представлены экспериментальные данные и аппроксимирующие зависимости эффекта магнитного поля люминесценции полимера МЕН-PPV от индукции магнитного поля для случаев с откачкой (рис. 4) и при атмосферном давлении (рис. 5). Результаты измерения интенсивности свечения в диапазоне индукции магнитного поля 0 - 200 мТл не представлены по причине малой величины полезного сигнала на фоне шума.

Известно, что молекулы кислорода являются эффективными тушителями триплетных состояний. В случае повышения давления воздуха в кювете с образцом увеличивается концентрация молекулярного кислорода в полимере. В этом случае, возбужденные триплетные состояния органического полупроводника преимущественно будут тушиться молекулярным кислородом в состоянии $^3\Sigma_g(O_2)$. Наряду с процессом ТТА в полимере возможен процесс $T-^3\Sigma_g(O_2)$ - тушения мигрирующими молекулами кислорода. Зависимость скорости данного процесса от магнитного поля должна быть аналогичной зависимости скорости ТТА от магнитного поля. Однако при преобладании $T-^3\Sigma_g(O_2)$ - тушения, суммарный эффект магнитного поля будет положительным. Из осциллограммы рис. 3 видно, что при высокой концентрации молекул кислорода в периоды воздействия магнитным полем наблюдается положительный эффект в фотолюминесценции пленки МЕН-PPV.

Список литературы

1. Faulkner, L.R. *Magnetic field effects on anthracene triplet- triplet annihilation in fluid solutions* / L.R. Faulkner, A.J. Bard // *J. Amer. Chem. Soc.* 1969. -V.91. - N23. - P.6495-6496.
2. Tachikawa, H. *Magnetic field effects on oxygen quenching of delayed fluorescence of anthracene and pyrene in fluid solution* / H. Tachikawa, A.J. Bard. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1973. - V. 95. -N.5. - P. 1672-1673.
3. Bobbert, P.A. *Bipolaron Mechanism for Organic Magnetoresistance* / P.A. Bobbert, T.D. Nguyen, F.W.A. van Oost, B. Koopmans, M. Wohlgenannt // *Phys. Rev. Lett.*, 2007. - V.99. - N.21. - P. 6801.
4. Desai, P. *Magnetoresistance and efficiency measurements of Alq₃ -based OLEDs* / P. Desai, P. Shakya, T. Kreouzis, W. P. Gillin, N. A. Morley, and M. R. J. Gibbs // *Phys. Rev. B*, 2007. -V.75. - N.9. - P. 4423.
5. Bergeson, J.D. *Inversion of Magnetoresistance in Organic Semiconductors* / J.D. Bergeson, V.N. Prigodin, D.M. Lincoln, and A.J. Epstein // *Phys. Rev. Lett.*, 2008. - V.100. - N.6. - P. 7201.
6. Nguyen, T.D. *Isotope effect in spin response of π -conjugated polymer films and devices* / T.D. Nguyen, G. Hukic-Markosian, F.J. Wang, L. Wojcik, X.G. Li, E. Ehrenfreund, and Z. Valy Vardeny // *Nat. Mater.*, 2010. - V.9. - P. 345.
7. Gautam, Bhoj R. *Magnetic field effect on excited-state spectroscopies of π -conjugated polymer films* / Bhoj R. Gautam, Tho D. Nguyen, Eitan Ehrenfreund and Z. Valy Vardeny // *Phys. Rev. B*, 2012. - V.85. - N.20. - P.5207.

8. Gautam, Bhoj R. Magnetic field effect spectroscopy of C60-based films and devices / Bhoj R. Gautam, Tho D. Nguyen, Eitan Ehrenfreund, and Z. Valy Vardeny // *J. Appl. Phys.*, 2013. – V.113. - N14. – P.3102.

9. Кеңле, Г.А. Влияние магнитного поля на замедленную люминесценцию кислородонасыщенных растворов красителей / Г.А. Кеңле, М.Г. Кучеренко // *Журнал прикл. спектр.* 1989. - Т.51. - №1. - С.40-47.

10. Кучеренко, М.Г. Экситонные процессы в полимерных цепях: монография / М.Г. Кучеренко, В.Н. Степанов. - Оренбург: Университет, 2013. - 207 с.- ISBN 978-5-4417-0177-8.

О ДВУХ НЕ ПОДТВЕРДИВШИХСЯ ГИПОТЕЗАХ (МОДЕЛЬ АТОМА ТОМСОНА; КЛАССИЧЕСКИЙ РАДИУС ЭЛЕКТРОНА)

**Расовский М.Р., к.ф.-м.н, доцент, Климова Т.В., к.п.н.,
Оренбургский государственный университет**

Для объяснения новых физических явлений, либо для истолкования уже известных, в науке нередко выдвигаются те или иные гипотезы. Впоследствии эти гипотезы подвергаются экспериментальной проверке и в случае их подтверждения приобретают статус достоверных научных положений, моделей или даже законов. Гипотезы же, не подтвержденные опытом, как правило, забываются как не представляющие более никакого научного интереса. Однако бывают и исключения: некоторые гипотезы, на проверку оказавшиеся несостоятельными, тем не менее, представляют интерес не только для историков науки, но и как полезные и поучительные попытки решить ту или иную серьезную физическую проблему. Двумя яркими примерами подобных гипотез являются, на наш взгляд, модель атома Томсона и классический радиус электрона. Эти две гипотезы, несмотря на то, что они были опровергнуты экспериментом, имеют довольно глубокий физический смысл, по своей сути довольно просты и могут, как нам представляется, будут весьма полезны в учебных целях. Их подробный разбор в университетских курсах электродинамики и атомной физики может помочь студентам лучше понять логику развития физической науки, ее «кухню», увидеть на конкретных примерах, как фундаментальные понятия применяются к решению новых задач. Посредством введения в образовательный процесс материала, содержащего попытки предложить решение вопросов важных для науки, доказательство их несостоятельности, либо, наоборот, справедливости, мы включаем студента в проблемно-ориентированную, диалоговую учебно-познавательную среду, которая усилит мотивацию к изучению научных закономерностей, рефлексия и самооценку собственных результатов деятельности в будущем. Сомнение - один из основных принципов науки, даже среди самых фундаментальных положений нет таких, которые не могут быть подвергнуты пересмотру.

Открытие Дж. Дж. Томсоном в 1897 г. первой элементарной частицы – электрона, как часто бывает, поставило перед физиками ряд новых фундаментальных вопросов, среди них – вопрос об устройстве вновь открытой частицы, а также о том, какую роль она должна играть в будущей модели атома. Ответом на эти вопросы стали, соответственно, гипотеза Х.-А. Лоренца о классическом радиусе электрона и модель атома Дж. Дж. Томсона.

Прежде чем остановится на сущности этих гипотез, напомним хорошо известную электростатическую задачу об электрическом поле равномерно заряженного шара радиусом R с общим зарядом Q . Решение задачи ищется либо на основе теоремы Гаусса, либо с помощью уравнения Пуассона/Лапласа. Как нетрудно убедиться, величина электрического поля равномерно заряженного шара дается соотношением

$$E(r) = \begin{cases} \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 R^3} r, & r < R; \\ \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r^2}, & r \geq R, \end{cases} \quad (1)$$

где r – радиальная координата в сферической системе, начало координат которой выбрано в центре заряженной сферы шара.

1. Модель атома Томсона.

Путь внутри равномерно и положительно заряженного шара радиусом R и зарядом Q находится электрон, отстоящий в рассматриваемый момент времени на расстоянии r от центра шара. Очевидно, что на электрон со стороны электрического поля (1) будет действовать сила, проекция которой на радиальное направление равна

$$F_r(r) = -kr, \quad (3)$$

$$k \equiv \frac{eQ}{4\pi\epsilon_0 R^3}, \quad (4)$$

Мы видим, что электрическая сила, действующая на электрон в атоме Томсона, подчиняется «закону Гука» (3) и, следовательно, является квазиупругой силой, вызывающей гармонические колебания электрона с круговой частотой:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} = \sqrt{\frac{Q}{4\pi\epsilon_0 m R^3}}$$

Наличие таких колебаний объясняет испускание атомом электромагнитного излучения соответствующей частоты.

Как известно эксперимент Э. Резерфорда, осуществленный Г. Гейгером и Э. Марсденом в 1911 г., продемонстрировал несостоятельность томсоновской модели, которая впоследствии была заменена вначале планетарной моделью Резерфорда – Бора, а затем – квантовомеханической моделью. Однако простая и физически прозрачная модель атома, предложенная Томсоном, представляется весьма полезной и поучительной для студентов, изучающих атомную физику.

2. Классический радиус электрона.

В начале XX в., в первую очередь благодаря работам Х. Лоренца, доминировало представление об электроне как о заряженном шаре некоторого радиуса r_0 . Оценим эту величину, исходя из предположения (см. напр., [1,2]), что вся масса электрона имеет чисто электромагнитное происхождение. При таком подходе энергия покоя электрона $E_0 = mc^2$ отождествляется с его электрической энергией W .

Для нахождения последней, воспользуемся соотношением:

$$W = W_1 + W_2,$$

где W_1 и W_2 представляют собой, соответственно, энергию, сосредоточенную внутри заряженного шара, и энергию внешнего по отношению к шару электрического поля. Каждое из этих двух слагаемых можно записать в виде:

$$W_i = \int \omega dV,$$

где $\omega = \frac{\varepsilon_0 E^2}{2}$ – объемная плотность энергии, а интегрирование производится по соответствующей (внутренней либо внешней) области пространства. С учетом симметрии задачи интегрирование проведем в сферических координатах, в которых элемент объема $dV = 4\pi r^2 dr$.

Имеем:

$$W_1 = \frac{\varepsilon_0}{2} \int_0^{r_0} E^2 dV = \frac{\varepsilon_0}{2} 4\pi \frac{Q^2}{16\pi^2 \varepsilon_0^2 r^6} \int_0^{r_0} r^4 dr = \frac{Q^2}{40\pi \varepsilon_0 r_0};$$

$$W_2 = \frac{\varepsilon_0}{2} \int_{r_0}^{\infty} E^2 dV = \frac{\varepsilon_0}{2} 4\pi \frac{Q^2}{16\pi^2 \varepsilon_0^2} \int_{r_0}^{\infty} \frac{dr}{r^2} = \frac{Q^2}{8\pi \varepsilon_0 r_0}.$$

Таким образом, полная электрическая энергия заряженного шара равна

$$W = W_1 + W_2 = \frac{3Q^2}{20\pi \varepsilon_0 r_0}.$$

(Заметим, что в гауссовой системе единиц это же выражение имело бы вид

$$W = \frac{3Q^2}{5r_0}.)$$

Если встать на точку зрения Лоренца, о которой говорилось выше, то следует принять:

$$\frac{3Q^2}{20\pi \varepsilon_0 r_0} = mc^2,$$

где m – масса электрона.

Отсюда получаем выражение для классического радиуса электрона ($Q \equiv e$):

$$r_0 = W_2 = \frac{3e^2}{20\pi \varepsilon_0 mc^2} = \frac{3 \cdot (1,6 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 9 \cdot 10^9}{5 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \cdot (3 \cdot 10^8)^2} = 1,7 \cdot 10^{-15} \text{ (м)}.$$

В настоящее время, как отмечается, например в [2], классический радиус электрона утратил свой первоначальный смысл и является лишь полезным параметром с размерностью длины, образованным из фундаментальных констант e , m и c , который с успехом применяется в ряде задач электродинамики. Его, как известно, применяют и в атомной физике для опровержения гипотезы о спине электрона как моменте вращения последнего вокруг собственной оси.

Согласно современным представлениям, электрон считается истинно элементарной частицей, линейные размеры которой заведомо меньше нижнего предела расстояний, еще доступных измерением ($\sim 10^{-18}$ м). В таком случае классический радиус электрона можно трактовать и как расстояние между двумя электронами, на котором энергия их электромагнитного взаимодействия равна энергии покоя [2]:

$$\frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 r_0} = mc^2 \text{ (мы здесь пренебрегли несущественным множителем 3/5)}.$$

При этом расстояния порядка r_0 представляются минимальными расстояниями, на которых еще выполняются законы классической электродинамики. На самом деле, однако, квантовая теория дает гораздо большее значение для

нижнего предела применимости классических представлений, совпадающее по порядку величины с комптоновской длиной волны электрона:

$$\lambda_e = \frac{h}{mc} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 3 \cdot 10^8} \approx 2,4 \cdot 10^{-12} \text{ (м)}$$

(как показывается, например, в [3], на расстояниях порядка λ_e становятся существенными квантово-релятивистские эффекты).

Подводя итог сказанному, еще раз отметим, что даже те гипотезы в физике, которые не получили экспериментального подтверждения, в методическом отношении могут оказаться весьма полезными.

Список литературы

1. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теория поля – М.: Наука, 1989.
2. Наумов А.И. Электродинамика – М.: Прометей, 1989.
3. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Квантовая электродинамика. – М.: Наука, 1989.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ЖИЗНИ СТУДЕНТОВ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНИЧЕСКИХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ

**Рачинских А.В., Стрекаловская А.Д., канд. биол. наук, доцент
Оренбургский государственный университет**

При использовании современных компьютеров в образовательном процессе на оборудование возлагается выполнение функций по выбору способа и средств предъявления учебной информации.

На современном этапе компьютер служит средством ускоренного изучения лекционного и практического материала, оптимизации деятельности преподавателя, как средство, выполняющее функции оперативного обновления учебной информации; как средство корректировки, контроля и оценки учебной деятельности, ее активизации и стимулирования. Это принципиально важно для организации самостоятельной работы студентов.

Наиболее часто используемыми средствами при выполнении самостоятельной работы студентов становятся сетевые программы, электронные и методические пособия, компьютерные системы в классе с проектором для мультимедийных презентаций.

Все материалы регистрируются согласно требованиям учебного заведения Оренбургского государственного университета и предаются в базу электронной библиотеки.

Студентам кафедры медико-биологической техники легче работать с электронными формами информации, чем с бумажными носителями. Электронные форматы книг удобнее в хранении, занимают незначительный объем, а средства поиска на электронных носителях намного быстрее действеннее ручных.

В библиотеках Оренбургского государственного университета собраны учебные пособия различных авторов и направленности, электронные учебники, статьи, подборки документов, государственные стандарты, санитарные нормы и правила для различных учреждений. Имеется набор методических материалов по дисциплинам которые преподаются на кафедре Медико-биологической техники. Преподаватели кафедры зарегистрировали электронные пособия по дисциплинам «Биохимия» и «Эксплуатация и техническое обслуживание медицинской техники».

Студенты кафедры активно используют материалы библиотеки в самостоятельной работе. Главным примером при пользовании электронной библиотеки университета является то, что она служит средством информационной помощи при выполнении студентами курсовых работ по дисциплине «Информационные технологии» и «Эксплуатация и техническое обслуживание медицинской техники».

Электронная библиотека снабжена информацией об возможностях использования информационных систем в работе медицинских изделий, представлены требования к размещению аппаратов в лечебных учреждениях Орен-

бурга и Оренбургской области, а также сведения о распространении программного продукта и его применении в медицинских изделиях.

Для более детального изучения информационной системы студент получает информацию из библиотеки о функциональных возможностях системы, а именно:

- формат представления информационного продукта;
- список аббревиатур используемых инженерами кафедры медико-биологической техники;
- подборка тестов и вопросов по различным предметам преподаваемых на кафедре.

На кафедре «Медико-биологической техники» разработана, постоянно пополняется и актуализируется электронная библиотека учебных материалов. В процессе выполнения самостоятельной работы студенты находят в глобальной сети Интернет дополнительную информацию, которая после глубоко изучения и актуализации ее значимости для на настоящего применения преподавателями размещается библиотеку научных и учебных материалов кафедры.

С недавних пор сотрудники кафедры стали использовать систему Moodle с той целью чтобы студенты кафедры смогли получать актуальные материалы, смогли пройти экспресс-тестирование по выбранным предметам. По завершению работы в программе Moodle студент может отправить преподавателю кафедры оформленную работу. Сотрудники кафедры смогут посредством программы Moodle учитывать активность студента по интересующим его образовательным предметам и таким образом провести оценку выполнения им самостоятельной или курсовой работы.

Преподаватели кафедры при ознакомлении студентов с новым материалом для наглядности используют проектор. Они предлагают студенту наглядно увидеть демонстрируемый материал, что позволяет сделать процесс обучение более информативным и познавательным, таким образом студент кафедры медико-биологической кафедры втягивается в процесс ознакомления с учебной информации.

Использование технических средств в процессе обучения способствует не только эффективному усвоению материала но и:

- активизирует умственную деятельность обучающихся;
- развивает способность связать теорию с практикой;
- формирует способность использования технической литературы;
- повышает интерес к обучению и делает его более доступным.

Поэтому студенты выполняющие самостоятельные или курсовые работы для оформления могут использовать программное обеспечение такое как MSWord и Powerpoint.

В презентацию выносятся значимые данные, определения, термины, списки, таблицы, рисунки и графики, что визуально увеличивает восприятие материала. Студенты выступают с подготовленными докладами и презентация-

ми на практических занятиях. Подобранный при этом студентами материал пополняет электронную библиотеку материалов кафедры МБТ.

На кафедре собраны электронные библиотеки результатов дипломных работ выпускников, которые используют дипломники, продолжающие работать в аналогичных направлениях. Поэтому дипломные работы включают как сами разработки, так и руководства для пользователей и примеры заданий по изучению данных систем. При самостоятельном изучении данного материала студент сначала работает, используя методические указания и руководство пользователя, а далее закрепляет знания при выполнении тестовых заданий.

С четвертого и третьего курса студенты кафедры МБТ проходят практику в сервисных организациях Оренбурга (такие как ООО «ЭЛИНС»), а затем устраиваются на предприятия и в организации города. В основном устраиваются по специальности, чтобы в дальнейшем остаться работать на предприятии и написать дипломную работу по тематике, предложенной специалистами организации.

Электронная библиотека учебных материалов, мультимедийные технологии и учебные варианты информационных систем, реально используемых в организациях-работодателях, являются примерами особо значимых таких технологий.

Список литературы

1. *Инновационные образовательные технологии в высшей школе: теория и практика: монография / под ред. Т.Ф. Кряклиной. – Барнаул: Изд-во ААЭП, 2010. – 180 с.*

2. *Лопухов, В.М. Роль информационных технологий при подготовке кадров правоохранительных организаций // Материалы международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы экономики и права на современном этапе развития России». -Барнаул: Изд-во ААЭП, 2008, Том 2, С. 184-187*

РАЗРАБОТКА УНИВЕРСАЛЬНОЙ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ УСТАНОВКИ ИЗМЕРЕНИЯ УГЛОВЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ

**Русинов А.П., канд. физ.-мат. наук, доцент,
Кислов Д.А., канд. физ.-мат. наук, Налбандян В.М.
Оренбургский государственный университет,
Центр лазерной и информационной биофизики**

Введение

В рамках Государственного задания на 2017-2019 годы по теме «Плазмонные характеристики слоистых нанокompозитных частиц со структурой «ядро-оболочка», многочастичных кластеров и пространственных решеток на их основе» (научный руководитель, профессор Кучеренко М.Г.) посредством глубокой модернизации имеющегося оборудования была реализована автоматизированная установка измерения угловых зависимостей. Данная установка существенно расширила перечень экспериментальных методов используемых в лабораториях ЦЛИБФ. Появилась возможность исследовать оптические свойства тонких диэлектрических и металлических пленок методами эллипсометрии, измерять угловые зависимости спектров люминесценции и рассеяния с учетом поляризации света, а также непосредственно регистрировать поверхностный плазмонный резонанс (ППР) в тонких пленках благородных металлов при различных внешних условиях. Данная экспериментальная техника в настоящее время находит многочисленные приложения в области биосенсорики, химической и медицинской физике [1-2].

1. Электронно-механическая часть установки

Установка реализована на базе гониометра HZG 3 (Рис. 1.). В нем сохранены корпус и основные механизмы привода подвижного столика, а электропривод и управляющая электроника заменены современными компонентами, принципиально превосходящими заменяемое. Кроме того реализовано сопряжение установки с компьютером позволяющее с помощью специально написанного программного обеспечения задавать режимы ее работы, получать экспериментальные данные с прибора и обрабатывать их.

Основная механическая часть установки имеет два рельса, один из них неподвижный, второй может двигаться в одной плоскости с первым рельсом по дуге окружности относительно общего центра (см. рис.1) в диапазоне 25-335 градусов. На подвижном рельсе, в зависимости от задачи, возможно расположение источника света (лазер, светодиод) или регистрирующего устройства (фотодиод, ФЭУ) с интегрированной оптической щелью, поляризаторами и светофильтрами.

Для высокоточного позиционирования подвижного рельса был установлен биполярный шаговый двигатель rh7-1319 управляемый через H-мост, реализованный на микросхеме L298. Использование шагового двигателя позволяет

легко изменять направление, скорость и ускорение при вращении подвижной части прибора. Это дает возможность быстрого старта, остановки и реверсирования с точностью позиционирования до 0.018 градусов (программно может быть доведено до 0.009 градусов).



Рис. 1. Внешний вид установки собранной на базе гониометра HZG 3

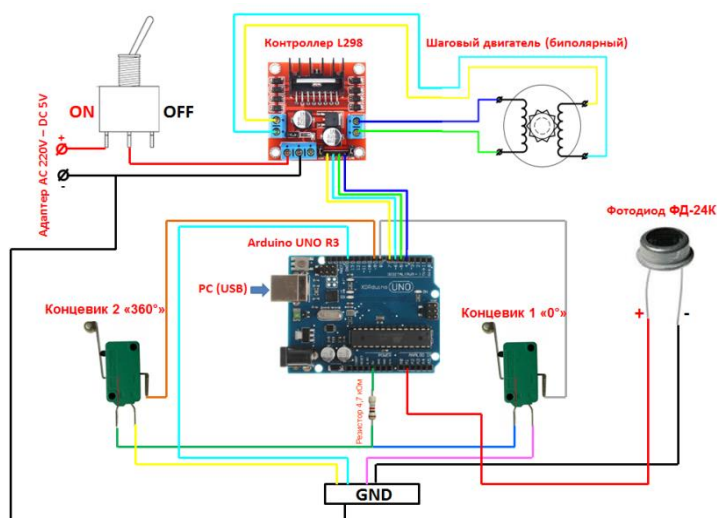


Рис. 2. Электронная часть установки. Схема подключений.

Модуль, управляющий режимами работы установки и поддерживающий протокол связи с компьютером, реализован на плате Arduino UNO R3 с микроконтроллером ATmega328, схема его подключения приведена на рисунке 2. Плата Arduino UNO R3 по четырем цифровым выходам через H-мост управляет обмотками шагового двигателя, через два цифровых входа осуществляет контроль границ диапазона сканирования, считывает через аналоговый вход данные со светодиода и передает их на компьютер. Питание микроконтроллера и связь с персональным компьютером осуществляется по протоколу USB 2.0.

2. Программное обеспечение

Программный пакет функционально разделен на две части: **драйвер микроконтроллера** ATmega328, интегрированного в установку, осуществляет самодиагностику узлов прибора, контролирует положение подвижной части спектрометра и считывает данные с фотоприемника и **пользовательская программа**, взаимодействующая с микроконтроллером через USB-порт, позволяет задавать режим сканирования (диапазон углов, скорость, угловое разрешение, направление сканирования и т.д.), получать данные с прибора, отображать их в графическом окне и сохранять в удобном для дальнейшей обработки формате.

Драйвер микроконтроллера реализован в программной среде Arduino (C++) в виде циклически повторяющегося участка кода, основными элементами которого является мониторинг состояния прибора (отсутствие ошибок) и ожи-

дание кодовой команды с компьютера по интерфейсу USB 2.0. Список команд драйвера составлен таким образом, чтобы в полной мере реализовать функциональность экспериментальной установки (см. таб. 1). После получения команды драйвер выполняет соответствующий участок кода и возвращается в основной цикл. Для обработки ошибочных сигналов и внештатных ситуаций предусмотрен блок кода, осуществляющий очистку регистра входного порта и «мягкий» перезапуск установки, тем самым восстанавливая ее работоспособность. При управлении шаговым двигателем используется внешняя библиотека AccelStepper.h, позволяющая задавать направление и угол поворота и регулировать максимальную скорость и ускорение двигателя.

Таблица 1.

Код ко-манды	Функция
«1»	Запускает движение подвижной части установки по часовой стрелке на заданное число шагов двигателя с текущими скоростью, ускорением и угловым разрешением. Параллельно производится считывание показаний с фотоприемника и их передача в компьютер. Предусмотрена также экстренная остановка сканирования при достижении крайнего положения.
«2»	Аналогичен предыдущему, только поворот осуществляется против часовой стрелки.
«3»	Выполняет однократное считывание показаний с фотоприемника и передает их в компьютер.
«5»	Возвращает в компьютер записанные в драйвере текущие установки сканирования (число шагов, скорость, ускорение и угловое разрешение)
«7»	Перемещает подвижную часть установки в заданное положение из доступной области сканирования.
«8»	Запускает начальное тестирование установки, при успешном прохождении которого выдает код готовности к работе.
«9»	Записывает в драйвер новые установки сканирования (число шагов, скорость, ускорение и угловое разрешение).

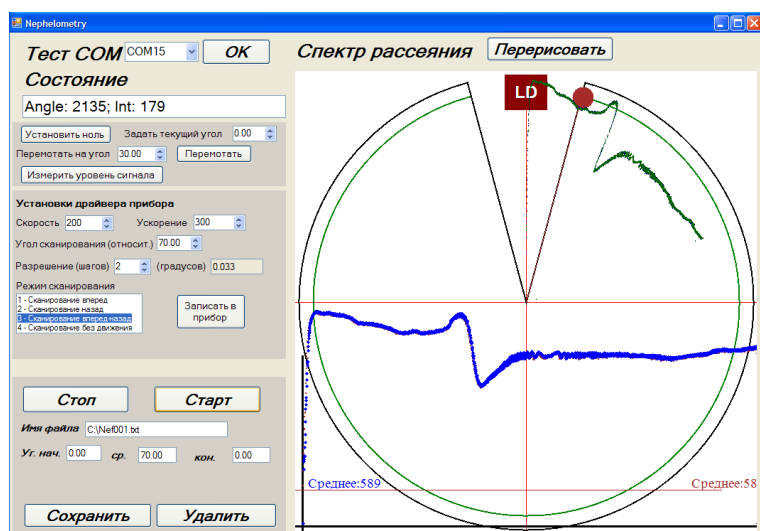


Рис. 3. Вид рабочего окна программы по завершению измерений.

Excel и Origin. В правой части окна размещена графическая область, где отображаются результаты измерений в полярных координатах связанных с осью установки в реальном угловом масштабе, ниже данные зависимости перерисовываются в декартовых координатах в относительных осях с автоматическим масштабированием.

3. Исследование поверхностного плазмонного резонанса методом нарушенного полного внутреннего отражения

При реализации эксперимента данная установка использовалась для регистрации угловых зависимостей коэффициента отражения света от тонких (10-100 нм) металлических пленок в схеме нарушенного полного внутреннего отражения. В этом качестве установка представляет собой универсальный высокоселективный спектрометр поверхностного плазмонного резонанса, по ряду параметров превосходящий имеющиеся на рынке приборы аналогичного типа [3].

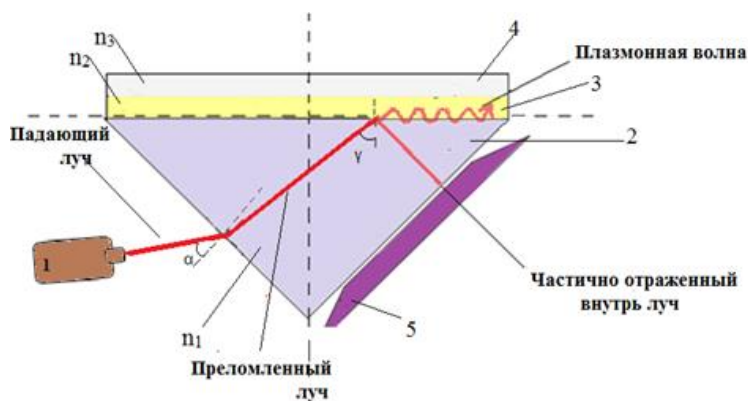


Рис. 4. Схема оптической части плазмонного

Прикладная программа представляет собой Windows-приложение разработанное в среде Visual Studio 2017 на языке программирования C#. Окно программы функционально разделено две части (см. рис. 3): слева – рабочая область, позволяющая проводить подключение к драйверу прибора через последовательный порт и выполнять его инициализацию, задавать параметры и диапазон сканирования, а также сохранять полученные данные в текстовом формате, совместимом с MS

спектрометра.

1 – источник света (полупроводниковый лазер 650 нм);

2 – прямоугольная призма (ТФ-5);

3 – слой металла (Au, Ag) нанометровой толщины;

4 – Исследуемый раствор;

5 – Фотоприемник (ФД – 24);

n_1 – показатель преломления призмы из оптического стекла тяжелый флинт ($n = 1.74$);

n_2 – Комплексный показатель преломления плёнки благородного металла нанометровой толщины (~ 50 нм);

n_3 – показатель преломления исследуемой среды.

Далее показано, что данный прибор может с успехом применяться в качестве сенсора для определения концентрации различных веществ в растворах. В основу оптического плазмонного спектрометра положена схема возбуждения поверхностных плазмонов по методу Кречмана [4] (рис. 4).

В данной работе нами использовались стеклянные прямоугольные призмы с напыленным на ее основание тонким (порядка 50 нм) слоем металла. Металлическая пленка

наносилась на призму магнетронным напылением, при этом схема покрытия варьировалась: серебро; серебро, покрытое золотом; золото.

Призма крепилась в центре неподвижного столика в специальном держателе со стеклянным окошком. Между призмой и стеклом был предусмотрен специальный герметичный зазор толщиной 2-3 мм для введения исследуемой жидкости. Угол, при котором происходит резонанс, очень чувствителен к изменению показателя преломления среды, смежной с поверхностью металла. Условие возникновения поверхностного плазмонного резонанса в металлической пленке записывается как:

$$\frac{2\pi}{\lambda} n_1 \sin \theta = k_{sp} \sqrt{\frac{n_2^2(\omega) n_3^2}{n_2^2(\omega) + n_3^2}} \quad (1)$$

где λ – длина волны возбуждающего света; θ – угол падения лазерного луча на металлический слой; k_{sp} – волновой вектор поверхностных плазмонов в металле.

Типичные угловые зависимости коэффициента отражения света от металлических плёнок для системы «металл-воздух» показаны на рисунке 5. Видно, что для всех образцов при определенном угле падения на кривых угловой зависимости коэффициента отражения света возникает провал. В этот момент металл активно поглощает свет, что обусловлено возникновением поверхностного плазмонного резонанса. Для каждого образца угол, при котором наблюдается резонанс, разный. Для плёнки Ag этот угол равен 35° , для слоистой пленки Au@Ag – 30.5° . Плазмонный резонанс в плёнке Au наступает при угле падения света в 33.23° .

Если к металлу с наружной стороны добавить диэлектрическую среду, то форма кривой не меняется, однако угол ППР сдвигается в сторону больших значений пропорционально изменению диэлектрической проницаемости. Для иллю-

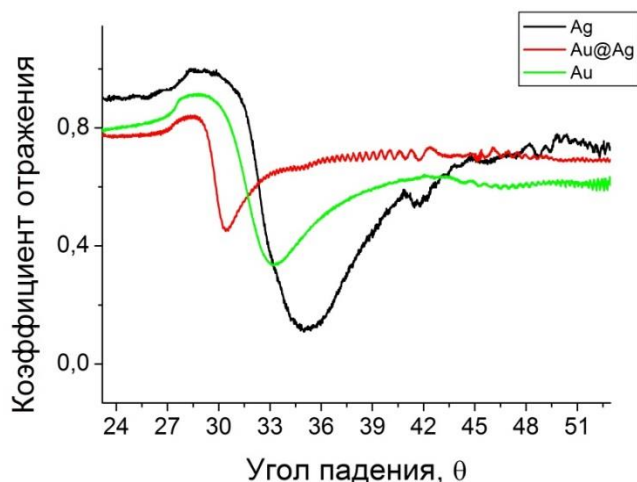


Рис. 5. Зависимость коэффициента отражения от угла падения света для системы «металл-воздух» для трёх плёнок (Ag, Au@Ag, Au)

ствительность сенсора, работающего на разных плёнках металла, введём величину:

$$\eta = \frac{\Delta\theta}{\Delta\epsilon} \quad (2)$$

Разность углов, стоящая в числителе формулы (2), высчитывалась по экспериментальным данным. Для диэлектрической проницаемости использовались табличные значения.

На рисунке 6 представлены зависимости угла возникновения поверхностного плазмонного резонанса от концентрации этилового спирта и сахара для призм с разными плёнками металла.

Из рисунка 6 следует отметить, что угол возникновения ППР изменяется линейно, в зависимости от концентрации примеси в растворе. Угол наклона прямой, который характеризует чувствительность прибора, для каждой плёнки металла разный. Наилучшая чувствительность обнаружилась у сенсора на основе слоистой наноплёнки.

страции работы установки в режиме плазмонного сенсора были взяты две экспериментальные системы: «сахар + вода» и «этанол + вода».

Для плавного изменения диэлектрической проницаемости исследуемого образца варьировалась концентрация примеси в образце: для системы «этанол + вода» концентрация этанола изменялась в пределах 0 – 100%; для системы «сахар + вода» концентрация приготовленных растворов варьировалась в диапазоне от 0.0417 до 0.2085 г / мл.

Для того чтобы сравнить чув-

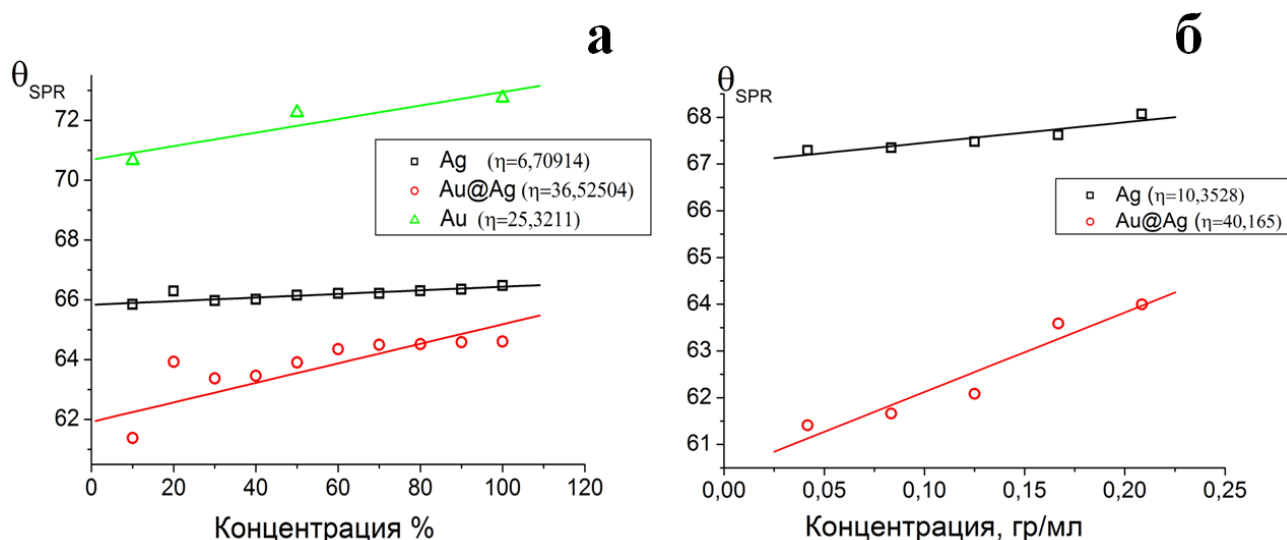


Рис. 6. Концентрационная зависимость угла возникновения поверхностного плазмонного резонанса на разных плёнках для смеси: а – «вода + этанол»; б – «сахар + вода»

При рассмотрении двух растворов этанола и сахара, величина η для одной плёнки разная, так как среда отличается не только диэлектрической проницаемостью, но и учитывается взаимодействия исследуемой среды с металлическим напылением.

Необходимо отметить, что полученные экспериментальные результаты находятся в хорошем согласии с теоретическими расчетами других авторов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Госзадания № 3.7758.2017/БЧ, РФФИ в рамках научного проекта № 15-08-04132\17_a и Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (стипендия Президента Российской Федерации, № СП-1340.2015.1)

Список литературы

1. Wong C.L., Ho H P., Yu T.T., Suen Y.K., Chow W.W.Y., Wu S.Y., Law W.C., Yuan W., Li W.J., Kong S.K., et al. Two-dimensional biosensor arrays based on surface plasmon resonance phase imaging // *Applied Optics*. 2007. Vol. 46. № 12. P. 2325.
2. Lee J.-Y., Chou T-K., Shill H.-C. Polarization-interferometric surface-plasmon-resonance imaging system. 2008. Vol. 33. № 5. P. 434-436.
3. Lecamyer P., Canva M., Rolland .T. Metallic film optimization in a surface plasmon resonance biosensor by the extended Rouard method // *Applied Optics*. 2007. Vol. 46. № 12. P. 2361.
4. Schroter U., Heitmaim D. Grating couplers for surface plasmons excited on thin metal films in the Kretschmann-Raether configuration // *Physical Review B*. 1999. Vol. 60. № 7. P. 4992- 4999.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ЭВОЛЮЦИЮ ЦВЕТОВЫХ ПАРАМЕТРОВ АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКИ

Савинкова Е.С., Макаров В.Н.
Оренбургский государственный университет

Методом колориметрии оценено влияние микроволновой обработки на значения цветовых параметров образцов алюмосиликатной керамики, полученной на основе природной типичной глины Оренбуржья. Установлен факт влияния микроволнового излучения на фазовые превращения, протекающие при высоких температурах.

Ключевые слова: цветовые параметры, глина, керамика, сушка, обжиги

К алюмосиликатам относят обширный класс кристаллических веществ, типичными и наиболее распространенными представителями которых являются природные минералы. Слоистые минералы – алюмосиликаты, к которым относятся каолинит, монтмориллонит, бентонит и др. являются продуктами разрушения горных пород, и образуют многочисленные виды природных глин, представляющих собой по существу смеси, отличающиеся как соотношением основных компонентов - глинозема и кремнезема, так и содержанием входящих в них различных оксидов. Основой великого множества этих родственных соединений служит алюмосиликатный остов с варьируемым отношением алюминия к кремнию, а в качестве встраиваемых элементов выступают многочисленные оксиды и другие вещества в разнообразных комбинациях.

Оренбургская область обладает огромными запасами глин, полноценному использованию которых мешает недостаточное знание физических процессов синтеза керамики. В современном мире идут исследования по возможности оптимизации структуры и, следовательно, функциональных свойств керамических изделий, варьированием внутренних параметров – состава керамической массы [1,2].

В последнее время возросло число публикаций, посвященных экспериментальным воздействиям микроволнового электромагнитного излучения на порошки природных глин [3], авторами работ [4,5] установлены факты структурных изменений частиц глинистых минералов на мезо- и микроуровнях. В настоящей работе представлены результаты исследования влияния микроволнового электромагнитного излучения на структурные изменения в керамической массе при высоких температурах. Методами колориметрической градации определено влияние режимов сушки образцов в электромагнитном поле микроволнового диапазона на последующие изменения структурных превращений в керамическом материале во времена спекания.

С целью повышения информативности экспериментальных результатов использован режим ступенчатых обжигов – в электропечи типа ПЛ 5/12.5 последовательно при температурах: 300, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100,

1200°C. Выдержка при каждой температуре составляла два часа; скорость нагрева – 30 К/мин. После каждого обжига образцы охлаждали вместе с печью.

Образцы из монтмориллонит содержащей природной глины, химический состав которой представлен в таблице 1, с размерами частиц не более 640 мкм, формовали путем полусухого прессования в форме дисков размерами $d=21$ и $h=10$ мм, сушили на воздухе 72 часа при комнатной температуре.

Таблица 1 – Химический состав глины [2]

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	П.П.П., %	Σ, %
55,9	9,51	0,86	18,63	0,72	2,05	1,9	3,24	7,08	99,89

Затем первую партию (I) образцов сушили в муфельном шкафу при температуре 160°C 2 часа. Вторую партию (II) образцов обрабатывали в микроволновой камере в течение 40 минут при увеличении мощности от 20 до 100% ($N_{max}=750$ Вт, $f=2,45$ ГГц). Технологические параметры сушки обоих способов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Технологические параметры

Параметры	Муфель	МВ-излучение
Температура, °C	160	120
Время, мин.	120	40
Усадка, %	0,7	1,1
Потеря массы, %	1,74	3,43
Энергозатраты, о.е.	15	1

Существенные различия между технологическими показателями процессов сушки в муфеле и МВ- печи состоят в том, что при близких значениях температуры образцов за время, меньшее в 3 раза, образец теряет в 2 раза больше воды при большей усадке. В микроволновой печи нагрев происходит в объеме образца и для этого активного испарения влаги достаточно 120 ± 10 °C. Различия в макропараметрах, которые «наследуются» и при дальнейшем повышении температуры, подробно описаны в работе авторов [6].

Потеря массы и усадка являются важными макроскопическими параметрами, косвенно подтверждающими изменения в процессах и результатах структурных изменений спекающейся керамики в конкретный момент. Наиболее достоверные результаты можно получить, используя новый, получивший достаточно широкое применение в изучении структуры керамических материалов, метод колориметрической градации [7-10], позволяющий непосредственно наблюдать и измерять значения цифровых параметров. Оптические свойства – значения цветовых параметров красной (R), зеленой (G) и синей (B) компонент, интегральных коэффициентов (КО) отражения оценивали по цифровым изображениям образцов в XYZ - пространстве. Модель XYZ основана на замерах характеристик человеческого глаза (так называемого "Стандартного Колориметрического Наблюдателя"). XYZ – единственная цветовая модель, в которой

любой цвет, ощущаемый человеком, представим только положительными значениями координат. Значения цветовых параметров – коэффициентов отражения КО и цветных компонент R, G, B, измеренные для исследуемых партий образцов, представлены на рисунках 1 – 3. Погрешность измерений составляет $\pm 0,01$.

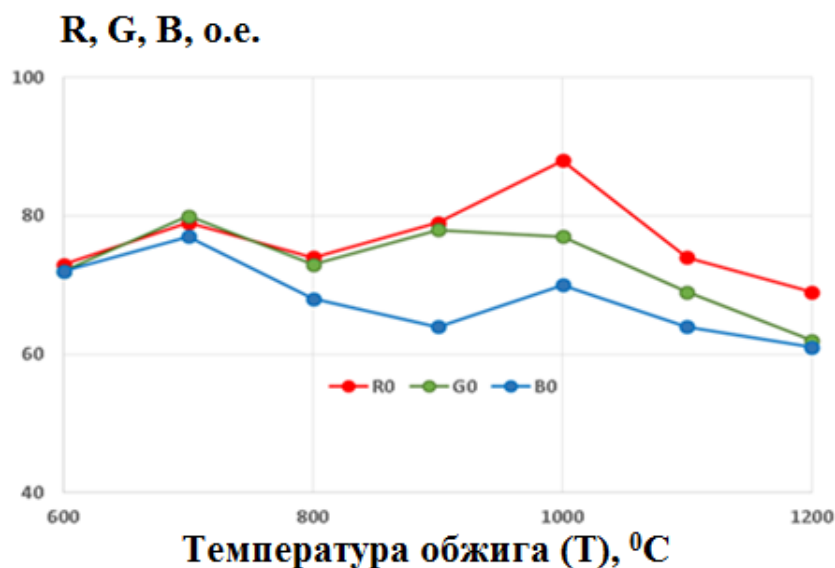


Рисунок 1 - Зависимости R, G, B параметров для образцов, обожженных при разных температурах (традиционная сушка в муфельной печи)

Видно, что во всем температурном интервале обжига доминирует красная компонента, которая достигает максимального значения после обжига при 1000°C , что соответствует процессу активного фазового превращения оксидов железа в гематит Fe_2O_3 . Дальнейшее снижение цветовых параметров с повышением температуры обжига можно объяснить образованием на поверхности образцов полупрозрачной стеклофазы.

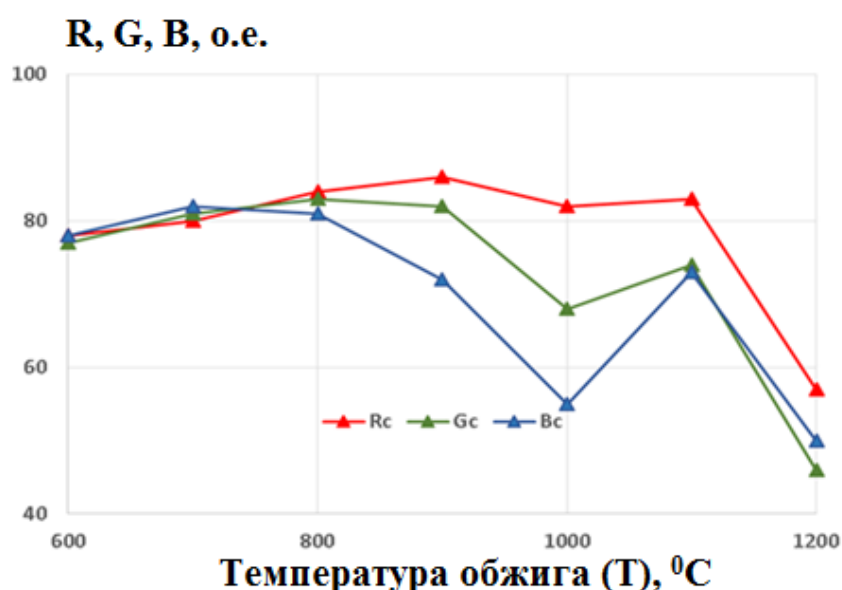


Рисунок 2 - Зависимости цветовых параметров для образцов, высушенных путем микроволновой обработки.

Сравнение графических зависимостей цветовых параметров, изображенных на этих рисунках 1 и 2, показывает, что значения R, G, B после обжига при 900⁰C в пределах погрешности не различаются.

Обжиг при 1000⁰C приводит к резкому снижению синей компоненты (на 20%), что свидетельствует о существенных различиях в образовавшихся фазовых составах. Снижение в 1,5 раза значений цветовых параметров образцов, подвергнутых микроволновому воздействию, обожженных при 1200⁰C.

Результаты эволюции интегральных коэффициентов отражения от поверхностей образцов обеих партий представлены на рисунке 3. На рисунке 3 показаны изображения поверхностей разрушения образцов, обожженных при 1000, 1100 и 1200⁰C. Слева приведены образцы партии I, после сушки в муфельной печи. Справа – образцы партии II, высушенные в электромагнитном микроволновом поле. После обжига при 1000⁰C имеют разные оттенки, после 1100⁰C – разноцветную дисперсность белых частиц кристобалита. Обжиг при 1200⁰C кардинально меняет фазовый состав, характер излома и поровое пространство.

Партия I (сушка в муфеле)

Партия II (сушка в микроволновом поле)



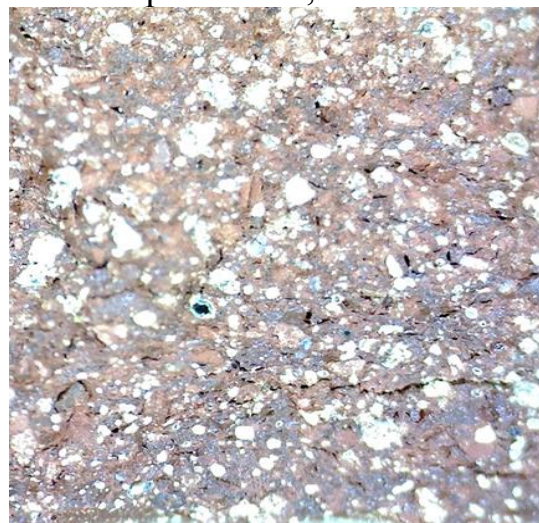
Обжиг при 1000⁰C, X 50



Обжиг при 1000⁰C, X 50



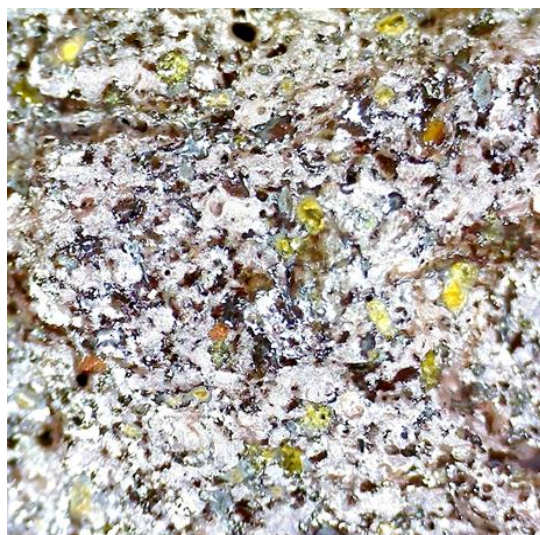
Обжиг при 1100⁰C, X 50



Обжиг при 1100⁰C, X 50



Обжиг при 1200⁰С, X 50



Обжиг при 1200⁰С, X 50

Рисунок 3 - Изображения поверхностей разрушения обожженных образцов партий I и II

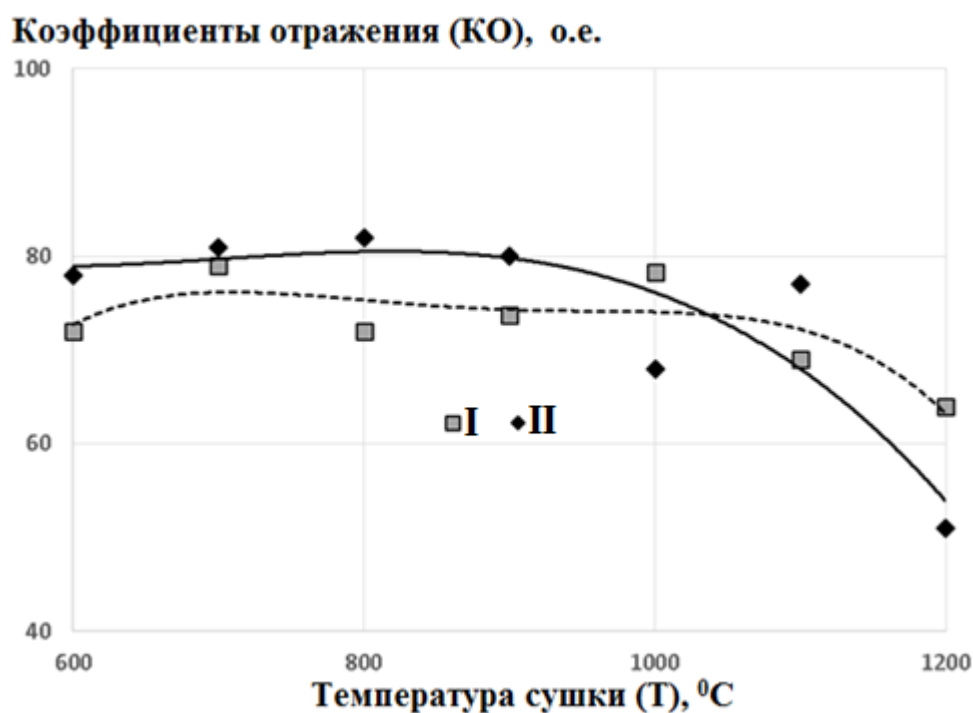


Рисунок 4 – Температурные зависимости коэффициентов отражения для образцов, высушенных в муфеле и в микроволновой камере.

По температурным зависимостям значений цветовых параметров для обеих партий образцов можно определить, что на протяжении значительного температурного диапазона от 600 до 900 °С поверхности образцов, подвергнутых микроволновому воздействию, имеют большие значения коэффициентов отражения после обжига. При 1000 °С ситуация существенно изменяется, и далее значения КО понижаются. Значения КО партии II изменяются скачкообразно.

но и после обжига при 1200 °С становятся в 2 раза меньше, чем для образцов партии I (рисунок 4). Это факт указывает на большее количество стеклофазы в образцах, подвернутых микроволновому облучению. Анализ различий в процессах формирования фазовых составах в двух партиях образцов требует специального комплекса исследований.

Авторы статьи выражают благодарность кандидату физико-математических наук Четвериковой Анне Геннадьевне и доктору физико-математических наук Каныгиной Ольге Николаевне за ценные советы при планировании исследования.

Список литературы

1. Фракционные составы кирпичных глин Оренбуржья/ О.Н. Каныгина, О.С. Кравцова, И.Н. Анисина и др.// Вестник Оренбургского государственного университета. – 2011. – №12 (131). – С. 396-398.

2. Анисина, И.Н. Влияние состава шихты на кинетику спекания монтмориллонитосодержащей глины / И.Н. Анисина, А.Г. Четверикова, О.Н. Каныгина// Материаловедение. – 2012. – №12. – С. 48-52.

3. Прохина, А. В. Модификация поверхности глинистых минералов с высоким содержанием монтмориллонита в электромагнитном поле высокой частоты / А.В. Прохина, Н.А. Шаповалов, М.М. Латыпова // Современные наукоемкие технологии. 2011. № 1. С. 135-136.

4. Знаменский, Л.Г. Низкотемпературный синтез муллита в керамике по золь-гель процессу при электроимпульсном воздействии на коллоиды / Л.Г. Знаменский, А.С. Варламов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2014. – №4-5. – С. 2-5.

5. Женжурист, И.А. Эффективность микроволновой обработки глинистых композиций при подборе шихты в технологии керамики // Строительные материалы. – апрель 2015. – С.60-63.

6. Савинкова, Е.С. Качественная модель структурных превращений в образце из природной глины при температурном воздействии / Е.С. Савинкова, О.Н. Каныгина // Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры. Материалы Всероссийской научно-методической конференции.: Оренбургский государственный университет. – 2017. – С. 1844-1847.

7. Четверикова, А.Г. Оптико-физические методы регистрации слабых структурных откликов дисперсных глинистых систем на воздействие микроволнового излучения / А.Г. Четверикова, М.М. Филяк, О.Н. Каныгина, Е.С. Савинкова // Измерительная техника. – 2017. – №11. – С. 27-32.

8. Четверикова, А.Г. Метод колориметрической градации в RGB-пространстве как способ регистрации структурных изменений в керамическом материале / А.Г. Четверикова, О.Н. Каныгина // Измерительная техника. № 6. 2016. С. 44–48.

9. ГОСТ 13068-67. Колориметрия. Термины, буквенные обозначения. - Введ. 1968 – 01 – 01. – М. : Изд-во стандартов, 1967. – 15 с.

10. Фершильд М. Д. Модели цветового восприятия, 2-е издание / пер. с англ. А.Е. Шадрин. USA : Rochester Institute of Technology, 2006.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ БИНАРНОЙ СМЕСИ КСАНТЕНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В БИОПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

Тихонов Г.А., Лантух Ю.Д., к. ф-м. н, доцент, Чайченко К.В.
Оренбургский государственный университет

Исследованы спектры поглощения и люминесценции красителей эозина, родамина С и их смеси в твёрдых биополимерных матрицах различного состава. Обнаружено явление индуктивно-резонансного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами красителей.

Ключевые слова: желатин, хитозан, биополимерные композиты, родамин С, эозин, индуктивно-резонансный перенос энергии.

Введение

Применение красителей, иммобилизованных внутри или адсорбированных на поверхности биополимеров, в технике и науках о жизни обуславливает интерес к фотофизическим и фотохимическим свойствам таких систем.

Биополимеры как материалы, получаемые из возобновляемых источников, обладают значительным потенциалом при использовании в современных технологиях. Они находят применение в медицине, аналитической и прикладной химии, в индустрии упаковочных материалов и др.

Желатин представляет собой линейный высокоасимметричный полипептидный полимер белковой природы, в котором отдельные звенья макроцепи связаны пептидной связью $-NH-CO$. Макромолекулы желатина состоят в среднем из 500-600 аминокислотных остатков, так что их молекулярная масса лежит в пределах 40000-100000 и более [1]. Полимерные матрицы на основе желатина, активированные органическими красителями, широко используются в настоящее время для создания высокоэффективных регистрирующих сред для голографии и оптической обработки информации, лазеров на красителях и других оптоэлектронных приложений.

Хитозан является β -(1-4)-2-амино-2-дезоксид-Д-гликополисахаридом, производным хитина – второго по распространенности (после целлюлозы) в природе полисахарида. Интерес к изучению свойств хитозана возник благодаря комплексу уникальных физико-химических и биологических свойств этого биополимера, обуславливающих многообразие областей его применения. Хитозан является поликатионным полимером. Благодаря биосовместимости с тканями человека и низкой токсичности хитозан предлагается на роль невирусного носителя в генной терапии. Способность усиливать регенеративные процессы в организме, подавлять рост бактерий привлекательны для использования хитозана в хирургии и других областях медицины. Известны применения хитозана в аналитической химии, текстильной, полиграфической промышленности, а также в качестве сорбентов в различных областях науки и техники.

Поскольку биополимеры, и хитозан в том числе, обладают большой способностью к межмолекулярным взаимодействиям, то одним из наиболее эффективных способов улучшения их характеристик является образование полимолекулярных комплексов с другими биополимерами и полярными синтетическими полимерами. Так, в кислых растворах хитозана в присутствии отрицательно заряженных полиэлектролитов возникает самосборка (био) полиэлектролитных комплексов [2]. Особый интерес вызывает комплекс желатина с хитозаном, ввиду того, что эти полимеры содержат в своем составе функциональные группы разной полярности, а, следовательно, имеется возможность управления распределением сайтов связывания в этих биополимерах с органическими красителями.

Одним из наиболее важных применений материалов на основе системы биополимер – органический краситель является создание высокоэффективных лазеров. Лазеры на красителях с плавной непрерывной перестройкой на протяжении многих лет используются для спектроскопических исследований, в том числе для диагностики медико-биологических объектов. Одним из важных преимуществ лазеров на красителях является возможность получать при соответствующем выборе красителя интенсивное когерентное излучение почти любой длины волны в диапазоне от 340 до 1175 нм. Кроме того, длину волны генерации лазера на одном и том же красителе можно перестраивать непрерывно в области нескольких сотен ангстрем [3].

Важной задачей в совершенствовании лазеров на красителях является увеличение мощности их излучения. Одним из способов её решения является использование двух- и многокомпонентных растворов красителей, в которых энергия электронного возбуждения молекул одного люминофора передаётся молекулам другого, обеспечивающего генерацию. При лазерном возбуждении использование Д–А (Д – донор, А – акцептор энергии возбуждения) растворов красителей позволяет получить лазерное вынужденное излучение таких веществ, которые имеют малую величину коэффициента поглощения на длине волны возбуждения и поэтому в однокомпонентных растворах не генерируют. Уже в первых работах, посвящённых исследованию переноса энергии электронного возбуждения и его влияния на генерацию двухкомпонентных систем, при накачке азотным лазером была получена генерация на второй компоненте в видимой области спектра (исследовалась система Р6Ж+крезил фиолетовый (КФ)) и даже в ближней ИК области [4].

Ранее, в работе [5] нами были исследованы спектры поглощения и люминесценции красителя акридинового оранжевого в биополимерных матрицах желатина, хитозана и в смешанной желатин-хитозановой матрице. Выявлено, что состав желатин-хитозановой матрицы позволяет влиять на выход люминесценции лиганда – красителя акридинового оранжевого, введенного в матрицу.

Целью настоящей работы являлось исследование особенностей люминесценции красителей родамин С (РС), эозин (Э) и их смеси (РС+Э) в пленках желатина и хитозана.

Материалы и методы исследования

В работе использовался фотографический желатин марки А, хитозан фирмы MP Biomedicals, красители эозин и родамин С фирмы Sigma-Aldrich. Методика приготовления растворов и плёнок полимеров описана в работе [5]. В качестве анализатора спектров поглощения и люминесценции плёнок с красителями использовался оптоволоконный спектрометр AvaSpec-2048-2. Для возбуждения люминесценции красителей использовался твердотельный лазер с диодной накачкой KLM-473. Длина волны возбуждения люминесценции 473 нм, мощность лазерного излучения 640 мкВт.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены нормированные спектры поглощения родамина С, и эозина (молярная концентрация красителей в плёнке $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Здесь же представлен спектр поглощения смеси этих красителей с соотношением (по концентрации) РС/Э = 0,25. Матрицей служила смешанная желатин-хитозановая плёнка состава ж/х = 0,67.

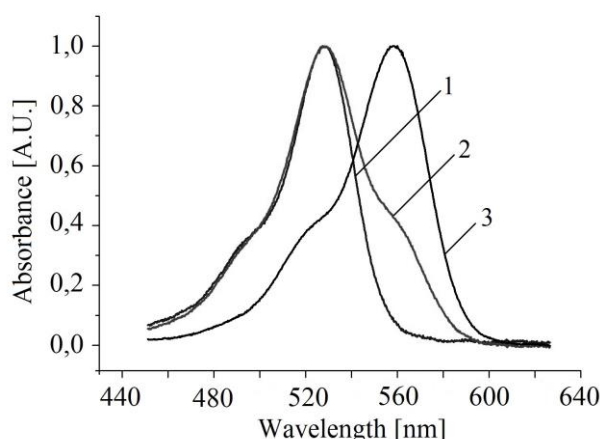
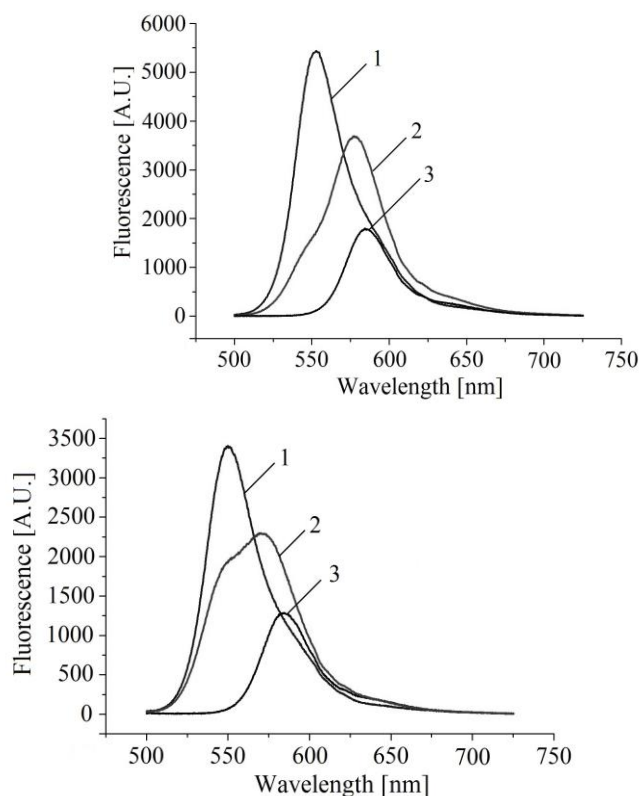


Рисунок 1 – Нормированные спектры поглощения родамина С, эозина и смеси красителей в желатин-хитозановой матрице.

- 1 – эозин;
- 2 – смесь красителей РС/Э = 0,25;
- 3 – родамин С

Из рисунка видно, что в смеси красителей при данном их соотношении в поглощении преобладает вклад эозина, доля родамина С в поглощении мала.

На рисунке 2 приведены спектры флуоресценции родамина С, эозина и смеси этих красителей с соотношением РС/Э = 0,25 в матрицах желатина и хитозана.



a

б

Рисунок 2 – Спектры флуоресценции родамина С, эозина и смеси красителей: *а)* в матрице желатина, *б)* в матрице хитозана.

1 – эозин;

2 – смесь красителей РС/Э = 0,25;

3 – родамин С

Из рисунка 2 видно, что:

1) возбуждение на $\lambda = 473$ нм в системе желатин – РС и хитозан – РС позволяет получить слабую флуоресценцию красителя;

2) выход такой флуоресценции возрастает при добавлении в систему донора энергии электронного возбуждения (эозина). Рост люминесценции акцептора (РС) составляет около 30%.

3) в целом в пленке хитозана эффективность флуоресценции ниже по сравнению с желатином.

На рисунке 3 приведены спектры люминесценции родамина С, эозина и смеси красителей с соотношением РС/Э = 0,25 в желатин-хитозановой матрице.

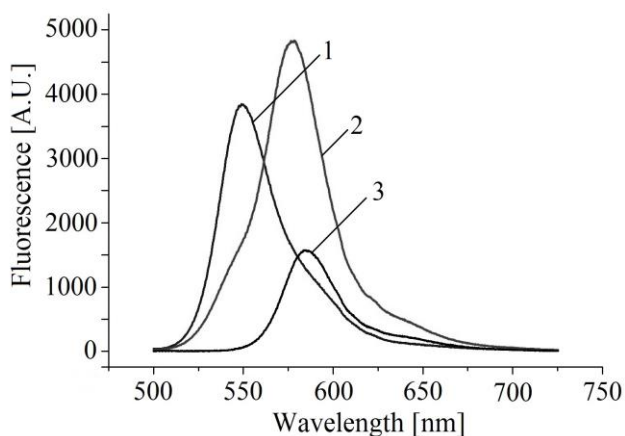


Рисунок 3 – Спектры люминесценции родамина С, эозина и смеси данных красителей в желатин-хитозановой матрице, отношение ж/х = 0,67.

1 – эозин;

2 – смесь красителей РС/Э = 0,25;

3 – родамин С

Из рисунка видно, что смешанной желатин – хитозановой матрице происходит резкое (200%!) увеличение флуоресценции родамина С. Максимум этой флуоресценции приходится на 580 нм, а флуоресценция донора (Э) практически полностью потушена.

Полученный эффект свидетельствует о существенной перестройке структуры полимерной матрицы, что позволяет формировать комплексы связывания краситель биополимер наиболее благоприятные для повышения выхода флуоресценции в целом и реализации эффекта переноса энергии электронного возбуждения в частности.

Заключение

В работе исследованы электронные спектры поглощения и люминесценции органических красителей (Э, РС, РС+Э) в биополимерных пленках хитозана, желатина и смешанной желатин-хитозановой матрице. На основе желатин-хитозановой матрицы создана сложная двухкомпонентная эозин (донор энергии) – родамин С (акцептор) система с повышенным выходом флуоресценции, действующая на основе эффекта безызлучательного индуктивно-резонансного переноса энергии электронного возбуждения.

Список литературы

1. Джеймс, Т.Х. Теория фотографического процесса / Т.Х. Джеймс; пер. с англ. А. Л. Картужанский. – Москва: Химия, 1980. – 672 с.
2. Воронько, Н.Г. Взаимодействие желатины с хитозаном: влияние концентрации полисахарида / Н.Г.Воронько, С.Р. Деркач, Н.И. Соколан // Вестник МГТУ, Мурманск, 2015. – Т. 18. – № 1. – С. 80 – 89.
3. Басс, М. Лазеры на красителях / М. Басс, Т. Дейч, М. Вебер // Успехи физических наук, Москва, 1971. – Т. 105 – вып. 3. – С. 521 – 571.

4. Лёвшин, Л.В. Лазеры на основе сложных органических соединений / Л.В. Лёвшин, А.М. Салецкий. – Москва: Изд-во МГУ, 1992. – 329 с.

5. Тихонов, Г. А. Спектры поглощения и люминесценции акридинового оранжевого в смешанной желатин-хитозановой матрице / Г.А. Тихонов, Ю.Д. Лантух, К.В. Чайченко // 21 век: фундаментальная наука и технологии - материалы XIV международной научно-практической конференции, Nort Charleston, USA, 2017. – Т. 2 – С. 96 – 99.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ВЯЗКОСТЬ ВОДНО-ГЛИНИСТЫХ СУСПЕНЗИЙ

Цветкова Е.В.

Оренбургский государственный университет

Глины – это сложные по составу полидисперсные породы, представляющие собой смесь природных глинистых минералов и примесей. В качестве примесей могут быть неглинистые минералы (кварц, кальцит, цеолит, кристобаллит и др.); органические вещества в виде молекул, адсорбированных на поверхности частиц; водорастворимые соли, внесенные в глину при ее образовании. Глинистые минералы обладают преимущественно гидрофильной поверхностью и способны к сорбции, а также к ионному обмену. При взаимодействии с водой они переходят в пластическое состояние, способны образуя коллоидно-сuspензионные системы, обладающие коагуляционно-тиксотропной структурой. Глины являются главным структурообразующим компонентом [1].

В современных технологиях используются глинистые минералы 4-х групп: монтмориллонитовая, каолинитовая, палыгорскитовая, гидрослюда. Наибольший интерес представляют монтмориллонитовая и каолинитовая глины.

1 группа – монтмориллонитовая, имеет формулу $(\text{OH})_4\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Кремний в молекуле монтмориллонита может замещаться на ионы Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Li^{+} . Монтмориллонит имеет белый с сероватым или синеватым оттенком, а также розовый, розово-красный и зелёный цвета. Монтмориллонит обладает высокой адсорбционной, и ионообменной способностью, поглощает и выделяет слабосвязанную воду в зависимости от влажности окружающей среды. К монтмориллонитовой группе относятся минералы сапонит, бейделлит, нотронит, вермикулит. Глины, в которых преобладают минералы этой группы, называют бетонитами. Частицы монтмориллонитовой глины, фракций: А (630-160 мкм), В (160-40 мкм) и С (менее 40 мкм), Х 400 мкм.

2 группа – каолинитовая, имеет формулу $(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Каолинит почти не набухает в воде, обладает небольшой емкостью поглощения катионов и адсорбционной способностью. К этой группе относятся минералы накрит, галлуазит, диккит, аноксит, энделлит. (Рисунок 1).



Рисунок 1. Монтмориллонит (слева) и каолинит содержащая глина (справа)

Важнейшее значение для современных технологий имеет взаимодействие глинистых частиц с водой. В науке водно-глинистые суспензии рассматриваются как дисперсные системы, которые состоят из частиц (дисперсная фаза), распределённых в окружающей (дисперсионной) среде: газах, жидкостях или твёрдых телах. Частицы дисперсионной фазы различаются степенью дисперсности, величина которой обратно пропорциональна размеру частиц [2].

Дисперсные системы по кинетическим свойствам дисперсной фазы и дисперсионной среды можно разделить на свободно- и связнодисперсные. В свободнодисперсных (неструктурированных) системах частицы дисперсной фазы не связаны между собой и могут свободно перемещаться независимо друг от друга. В связнодисперсных системах частицы между собой связаны и образуют структурную сетку. Они совершают только колебательные движения около положения равновесия. Переход свободнодисперсной системы в связнодисперсную является результатом потери системой агрегативной устойчивости [3].

Среди связнодисперсных систем, по Ребиндеру, в зависимости от природы действующих сил, различают два основных типа структур: *коагуляционные* и *конденсационно-кристаллизационные*.

Коагуляционный тип структуры образуется за счет сцепления частиц ван-дер-ваальсовыми силами. Такие системы обладают вязкостью и пластичностью, а при действии нагрузки способны к обратимому разрушению, то есть могут восстанавливаться во времени. В местах контактов между частицами имеется тонкая прослойка дисперсионной среды, наличие которой придает эластичность структуре, снижая её прочность.

Конденсационно-кристаллизационный тип структур образуется за счет ван-дер-ваальсовых сил и близкодействующих валентных сил, химических связей. Связи в местах контакта получаются более прочными и под действием механической нагрузки они необратимо разрушаются. Для таких систем характерны упругие, но хрупкие свойства. Глинистые дисперсии относятся к гидрофильным системам. Глины энергично взаимодействуют с водой, и частицы ее за счет сил молекулярного сцепления покрываются адсорбционной пленкой воды. Переходной формой от коагуляционной к конденсационно-кристаллизационной структуре являются точечные контакты, площадью в один или несколько атомов. Во втором типе структур осуществляются кроме точечных и *фазовые контакты*, которые образуются на площади, соизмеримой с размерами частиц [4].

Простейший глинистый раствор представляет собой взвесь диспергированной глины в воде. Состав и качество его определяются составом и качеством дисперсной фазы и дисперсионной среды. В качестве основной дисперсионной среды используется вода. В водно-глинистых суспензиях наблюдаются физико-химические взаимодействия: набухание, диссоциация, обмен катионами и адсорбция. Наибольшей набухаемостью отличаются монтмориллонитовые глины. Набухание в них сопровождается двумя явлениями: внедрением слоев воды между плоскостями решетки глинистого минерала и капиллярным всасыванием

воды внутрь кристалла глины. Наименьшей набухаемостью обладают каолины, другие глины занимают промежуточное положение.

Природа набухания глин в настоящее время еще недостаточно изучена и служит объектом различных гипотез. Наиболее вероятно, что в основе этого явления лежит действие адсорбционных, осмотических и капиллярных сил, определяющих напряжение, с которым вода удерживается в структурированной системе. Действие капиллярных сил ограничено периодом пропитки частиц, включая процессы их диспергации.

По мере образования новых поверхностей контакта глины с водой происходит диссоциация частиц на крупные анионы - основную кристаллическую часть минерала, и катионы, состоящие из металлов обменного комплекса. В результате диссоциации глинистые частицы приобретают большой отрицательный электрический заряд и держат в сфере притяжения положительно заряженные катионы. Молекулы воды ориентируются положительно заряженными частями в сторону глинистой частицы и адсорбируются на ее поверхности.

Глинистые минералы способны образовывать в водных суспензиях мицеллы (Рисунок 2).

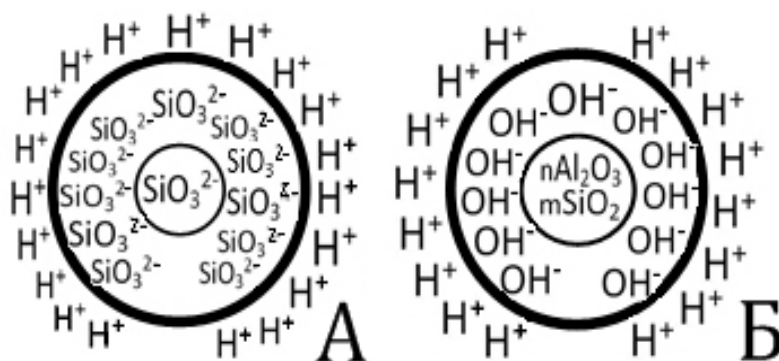


Рисунок 2. Строение мицелл на основе глинистых минералов:
А – двуокиси кремния; Б –глинистой частицы

Количество связанной воды, отнесенное к единице массы глины, характеризует размеры эффективной удельной поверхности и гидрофильность глины. С увеличением удельной поверхности глинистых минералов количество связанной воды растет [5].

Одним из главных свойств водно-глинистых суспензий является вязкость.

Вязкость суспензии является следствием возмущений, вносимых твёрдыми частицами в дисперсионную среду и выражается следующим образом:

$$\eta = \eta_0(1+2,5\varphi),$$

где η – вязкость суспензии; η_0 – вязкость дисперсионной среды; φ – объемная концентрация твердой фазы.

Коэффициент при φ зависит от формы частиц дисперсной фазы, для сферических частиц он равен 2,5. Для частиц другой формы коэффициент больше 2,5.

Первую теоретическую модель вязкости в сильно разбавленных суспен-

зиях невзаимодействующих сферических частиц разработал Альберт Эйнштейн.

Реальные суспензии следует рассматривать как двухфазные системы, в которых имеют место следующие факторы: несферичность диспергируемых частиц; наличие частиц разной формы и размера; деформируемость частиц; физическое взаимодействие между жидкой фазой и твёрдыми частицами с образованием адсорбционного слоя; взаимодействия различного типа твёрдых частиц между собой [6].

Трудность создания адекватной микрореологической модели для реальных суспензий заключается в отсутствии сведений о детальной структуре суспензии. Существует большое количество полуэмпирических формул. При всём многообразии дисперсных систем невозможно создание единой универсальной формулы, учитывающей все факторы, влияющие на вязкость. Наиболее общая формула нахождения вязкости имеет следующий вид:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\varphi + b\varphi^2 + c\varphi^3 + \dots)$$

Коэффициенты b , c - коэффициенты порядка единицы. У каждого автора они различны. Поэтому необходимы многочисленные экспериментальные исследования по определению вязкости реальных суспензий [7].

В данной работе представлены эксперименты измерения вязкости для двух партий водно-глинистых систем, состоящих из воды и частиц глины - монтмориллонитовой и каолинитовой. Частицы имеют размеры $d < 630$ мкм. Частицы обеих глин обожжены при температурах 100, 200, 300, 400 и 500⁰ С в течение одного часа. Результаты измерения вязкости представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значение вязкости для суспензий, содержащих частицы, обожжённые при высоких температурах

Вид глины	T_k =50 ⁰ С	T_k =100 ⁰ С	T_k =200 ⁰ С	T_k =300 ⁰ С	T_k = 500 ⁰ С
Монтмор иллонит содержащая	6,90	7,80	8,77	9,17	9,83
Каолинит содержащая	5,15	5,47	6,44	6,82	7,35

Выводы и результаты: Определенные эмпирически значения вязкости водных растворов каолинит и монтмориллонит содержащих глин зависят от температуры обжига. С увеличением температуры обжига значения вязкости растут по параболической зависимости. При этом вязкость суспензии с частицами монтмориллонит содержащей глины изменяется от 6,90 до 9,83 и остаётся выше во всём интервале температур обжигов. Значения вязкости для второй суспензии изменяется от 5,15 до 7,35. Эти различия могут быть связаны с изме-

нением качества поверхности частиц. Для доказательства этого факта, требуются специальные экспериментальные исследования.

Автор выражает благодарность профессору О.Н. Каныгиной за помощь в обсуждении результатов эксперимента.

Список литературы

1. Кудайкулова Г.А. Буровые глинистые растворы: учебное пособие /Г.А. Кудайкулова. – Алматы КазНТУ, 2003. — 137 с. – ISBN 9965-673-00-4.
2. Поверхностные явления в дисперсных системах: Учеб. пособие/Л.В. Кольцов, М.А. Лосева; Самар. гос. техн. ун-т. Самара, 2005. 140 с.- ISBN 5-7964-0746-5.
3. Овчаренко Ф.Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. Киев., изд-во АН УССР, 1961.
4. Ребиндер П.А. Избранные труды. М., Наука, 1978-1979. Т.1 и 2.
5. 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). - С. 113-118.
6. Князева А.С. Разработка и промышленное применение бентонитовых водно-глинистых суспензий улучшенной технологичности для производства стального литья: диссертация кандидата технических наук: - Нижний Новгород, 2014.
7. Кравцова, О. С. Дисперсионный анализ глинистых систем / О.С. Кравцова, А.Г. Четверикова, О.Н. Каныгина // Матер. всеросс. научно-метод. конфер. «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры». Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ. – 2012. – С. 921–925. – ISBN 978-5-4418-0022-8.

БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ КВАНТОВОЙ ТОЧКИ К ПЛОСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПРОВОДНИКА

Чмерева Т.М., д-р физ.-мат. наук, доцент,
Кучеренко М.Г., д-р физ.-мат. наук, профессор,
Зарипова О.Ф.

Оренбургский государственный университет

Взаимодействие полупроводниковых квантовых точек (КТ) с проводящими объектами представляет интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения, о чем свидетельствует большое количество работ по данной тематике, опубликованных в последнее время. В структуру разрабатываемых оптоэлектронных устройств нового поколения, основанных на КТ: лазеров, дисплеев, одноэлектронных транзисторов и др. – входят различные элементы, в том числе проводящие слои и нанопроволоки. Поэтому для эффективной работы таких устройств необходима подробная информация о влиянии КТ и проводящих объектов друг на друга.

В работе [1] рассмотрены различные механизмы релаксации электронных возбуждений КТ, а именно внутризонные переходы носителей заряда, сопровождающиеся возникновением объемных и поверхностных плазмонов и фононов, а также связанных плазмон-фононных мод. Авторы работы [1] считают, что эти механизмы релаксации могут играть важную роль в работе устройств на полупроводниковых КТ.

Безызлучательный перенос энергии от возбужденной КТ к нанопроволоке, сопровождающийся рождением одномерного поверхностного плазмона, экспериментально наблюдался авторами работ [2,3]. В работе [4] проведено теоретическое исследование указанного процесса и выполнены расчеты скоростей внутри- и межзонных переходов электрона в КТ, которые при определенных геометрических и электродинамических параметрах системы могут значительно превосходить скорость излучательной рекомбинации электрона и дырки.

В данной работе исследована энергетическая релаксация КТ, расположенной вблизи плоской поверхности проводящей подложки, как показано на рисунке 1. В случае сильного пространственного ограничения движения носителей заряда в КТ проведены расчеты скоростей внутри- и межзонных переходов электрона с испусканием поверхностного плазмона в случае слабого ограничения – скорости перехода КТ из экситонного состояния в основное.

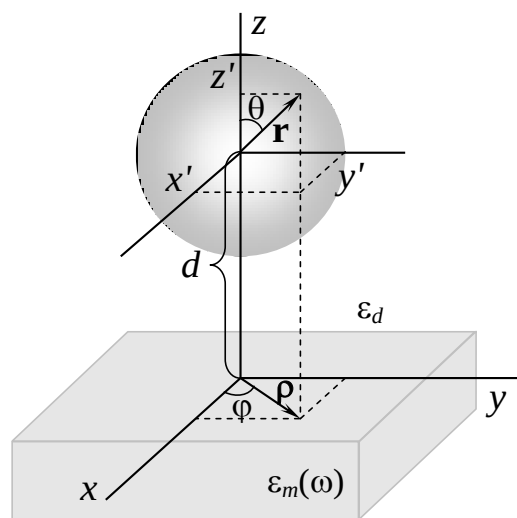


Рисунок 1 – Сферическая квантовая точка над плоской проводящей поверхностью

В результате взаимодействия электронной подсистемы КТ с электрическим полем поверхностного плазмона электрон может переходить из одного энергетического состояния в другое, испуская квант плазменных колебаний. Скорость такого перехода определяется в рамках квантовомеханической теории возмущений

$$U = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}} \left| \langle \Psi_f | N_k + 1 | \hat{V} | N_k | \Psi_i \rangle \right|^2 \delta(\Omega - \omega(k)), \quad (1)$$

где $\hat{V} = -e\mathbf{r}\mathbf{E}(\mathbf{p}, z)$ - оператор потенциальной энергии взаимодействия электрона квантовой точки с электрическим полем поверхностного плазмона напряженности $\mathbf{E}$; $|N_k\rangle$ и $|N_k + 1\rangle$ - волновые функции состояний с N и $N+1$ поверхностными плазмонами с волновым числом k ; Ψ_f и Ψ_i - волновые функции конечного и начального состояний квантовой точки; $\omega(k)$ - частота поверхностного плазмона; $\mathbf{k}$ - его волновой вектор ($k = |\mathbf{k}|$); $\hbar\Omega$ - энергия перехода квантовой точки из начального в конечное состояние.

Напряженность поля поверхностного плазмона в среде, содержащей квантовые точки, имеет вид [5]

$$\mathbf{E}_m(\mathbf{p}, z) = \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega(k)}{S L(k)}} e^{-k_{zd}z} \left(\mathbf{e}_{\mathbf{k}} + i \frac{k}{k_{zd}} \mathbf{e}_z \right) e^{i\mathbf{k}\mathbf{p}} a_{\mathbf{k}} + \text{э.с.},$$

где $\mathbf{e}_{\mathbf{k}}$ - единичный вектор, направленный вдоль волнового вектора; $\mathbf{e}_z$ - единичный вектор нормали к проводящей поверхности, площадь которой S ; $a_{\mathbf{k}}$ - оператор уничтожения поверхностного плазмона с волновым вектором $\mathbf{k}$. Фактор $L(k)$ возникает при приведении оператора энергии электромагнитного поля плазмона к вторично-квантованному виду

$$L(k) = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{2k_{zm}} \left[\left(1 + \frac{k^2}{k_{zm}^2} \right) \frac{d(\omega\epsilon_m)}{d\omega} + \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\epsilon_m^2}{k_{zm}^2} \right] + \frac{1}{2k_{zd}} \left[\left(1 + \frac{k^2}{k_{zd}^2} \right) \epsilon_d + \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\epsilon_d^2}{k_{zd}^2} \right] \right\}.$$

Здесь $k_{zm(d)} = \sqrt{k^2 - \omega^2\epsilon_{m(d)}/c^2}$ - коэффициенты, отвечающие за быстроту спада напряженности поля плазмона по мере удаления от проводящей поверхности. Диэлектрическая проницаемость подложки является функцией частоты и определяется в рамках обобщенной модели Друде $\epsilon_m(\omega) = \epsilon_\infty - \omega_{pl}^2/\omega^2$, где ϵ_∞ и ω_{pl} - высокочастотная диэлектрическая постоянная и плазменная частота металла соответственно. Диэлектрическая проницаемость ϵ_d среды, окружающей КТ, предполагается не зависящей от частоты и близкой к диэлектрической проницаемости материала КТ, чтобы линии напряженности электрического поля поверхностного плазмона незначительно преломлялись при переходе через поверхность КТ.

В условиях сильного конфайнмента состояние электрона в КТ можно описывать в рамках формализма огибающей функции

$$\Psi(\mathbf{r}) = \psi_{nlm}(\mathbf{r})u_j(\mathbf{r}),$$

где $\psi_{nlm}(\mathbf{r})$ – огибающая волновая функция, являющаяся волновой функцией электрона в центрально-симметричной прямоугольной яме с бесконечно высокими стенками [1], $u_j(\mathbf{r})$ – периодическая с периодом решетки часть блоховской функции энергетической зоны j . Под j в рамках двухзонной модели полупроводника подразумевается либо валентная зона (v), либо зона проводимости (c).

При взаимодействии КТ с полем поверхностного плазмона может происходить внутризонная и межзонная релаксация электронных возбуждений КТ. В случае внутризонной релаксации электрон совершает переходы между уровнями размерного квантования зоны проводимости, и матричный элемент оператора взаимодействия электрона с полем поверхностного плазмона преобразуется к виду

$$V_{fi} = \langle \Psi_f | \hat{V} | \Psi_i \rangle = -e \int_{V_{QD}} \psi_{n'l'm'}^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, z) \psi_{nlm}(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

где интегрирование ведется по объему КТ.

При межзонной релаксации электрон переходит из зоны проводимости в валентную зону, и для матричного элемента V_{fi} получается следующее выражение

$$V_{fi} = -e \mathbf{r}_{vc} \cdot \int_{V_{QD}} \psi_{n'l'm'}^*(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}, z) \psi_{nlm}(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

где $e \mathbf{r}_{vc} = e v^{-1} \int u_v^*(\xi) \xi u_c(\xi) d\xi$ – дипольный матричный элемент перехода электрона из зоны проводимости в валентную зону (интегрирование ведется по объему v элементарной ячейки).

Вычисление скорости переноса энергии по формуле (1) приводит для внутризонных переходов к следующему выражению

$$U_{cc} = \frac{e^2 \omega(k_0) k_0}{L(k_0) \hbar (2l+1)} \sum_{mm'} \int d\alpha \left| \int \psi_{n'l'm'}^*(r, \theta, \varphi) e^{-k_{zd}(d+r \cos \theta)} e^{-ik_0 r \sin \theta \cos(\varphi-\alpha)} \times \right. \\ \left. [\sin \theta \cos(\varphi-\alpha) - i \cos \theta k_0 / k_{zd}] \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) r^3 dr \sin \theta d\theta d\varphi \right|^2 \left| \frac{d\omega}{dk} \right|_{k=k_0}^{-1}. \quad (2)$$

Здесь проведено усреднение по начальным и суммирование по конечным состояниям электрона в КТ. Интегрирование по углу α , задающему направление волнового вектора поверхностного плазмона, возникает при замене суммирования по $\mathbf{k}$ в формуле (1) интегрированием в полярных координатах (k, α) . Кроме того, при выводе (2) учитывалось, что дельта-функцию можно предста-

вить в виде $\delta(\Omega - \omega(k)) \approx |d\omega/dk|_{k=k_0}^{-1} \delta(k - k_0)$, где k_0 – корень уравнения $\omega(k_0) = \Omega$. При этом интегрирование с дельта-функцией дает подынтегральное выражение в точке k_0 .

Для скорости передачи энергии при межзонном переходе получается формула

$$U_{vc} = \frac{e^2 r_{vc}^2 \omega(k_0) k_0}{3L(k_0) \hbar (2l+1)} \left(1 + \frac{k_0^2}{k_{zd}^2} \right) \left| \frac{d\omega}{dk} \right|_{k=k_0}^{-1} \sum_{mm'} \int d\alpha \times \left| \int \psi_{n'l'm'}^*(r, \theta, \varphi) e^{-k_{zd}(d+r \cos \theta)} e^{-ik_0 r \sin \theta \cos(\varphi-\alpha)} \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi \right|^2, \quad (3)$$

в которой произведено усреднение по направлениям дипольного момента перехода электрона из зоны проводимости в валентную зону.

В условиях слабого пространственного ограничения волновая функция основного состояния электронной подсистемы КТ записывается в виде антисимметризованного произведения функций Ванье

$$\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = A a_{\mathbf{R}_1}^V(\mathbf{r}_1) a_{\mathbf{R}_2}^V(\mathbf{r}_2) \cdot \dots \cdot a_{\mathbf{R}_N}^V(\mathbf{r}_N),$$

где A – оператор антисимметризации, $\mathbf{r}_j$ – координаты электронов, $\mathbf{R}_j$ – координаты узлов решетки, $a_{\mathbf{R}_j}^V(\mathbf{r}_j)$ – функция Ванье валентной зоны.

Пусть i –ый электрон, находящийся в состоянии Ванье валентной зоны в узле $\mathbf{R}_i$ переведен в состояние Ванье $a_{\mathbf{R}_j}^C(\mathbf{r}_i)$ зоны проводимости в узле j . Тогда волновая функция возбужденного состояния КТ, учитывающая коррелированное движение электрона и дырки имеет вид [6]

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j} C_{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j} A a_{\mathbf{R}_1}^V(\mathbf{r}_1) a_{\mathbf{R}_2}^V(\mathbf{r}_2) \cdot \dots \cdot a_{\mathbf{R}_j}^C(\mathbf{r}_i) a_{\mathbf{R}_j}^V(\mathbf{r}_j) \cdot \dots \cdot a_{\mathbf{R}_N}^V(\mathbf{r}_N).$$

Коэффициенты $C_{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j}$ представляют собой огибающую волновую функцию экситонного состояния $C_{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j} = \upsilon \Psi(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)$, υ – объем элементарной ячейки.

В этом случае матричный элемент, входящий в (1), приобретает вид

$$V_{fi} = -e r_{vc} \cdot \int_{V_{QD}} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{R}) \mathbf{E}(\rho, z) d\mathbf{R},$$

где из-за сильной локализации функций Ванье в матричный элемент в основном дают вклад такие состояния, в которых электрон и дырка принадлежат одному узлу $\mathbf{R}_j = \mathbf{R}_i$. Как известно [1], огибающая функция экситонного состояния представима в виде произведения двух функций $\Phi_{nlm}(\mathbf{x}) \psi_{n'l'm'}(\mathbf{X})$, первая из которых описывает относительное движение электрона и дырки и явля-

ется водородоподобной функцией, вторая описывает движение экситона, как целого, и представляет собой функцию частицы в бесконечно глубокой сферически симметричной прямоугольной потенциальной яме. Здесь где $\mathbf{x} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$ - радиус-вектор относительного движения электрона и дырки, $\mathbf{X} = (m_e \mathbf{R}_i + m_h \mathbf{R}_j) / (m_e + m_h)$ - радиус-вектор центра масс экситона, $m_{e(h)}$ - эффективная масса электрона (дырки). Таким образом, огибающая функция экситонного состояния приобретает вид

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{R}) = \Phi_{nlm}(0) \psi_{n'l'm'}(\mathbf{R}).$$

Водородоподобная волновая функция, не обращающаяся в ноль в начале координат, - это функция s-состояния, в котором угловой момент относительного движения электрона и дырки равен нулю ($l = 0, m = 0$).

Окончательное вычисление скорости переноса энергии приводит к результату

$$U_{\text{ex}} = \frac{e^2 r_{\text{vc}}^2 \omega(k_0) k_0 \Phi_{n00}^2(0)}{3L(k_0) \hbar} \left(1 + \frac{k_0^2}{k_{zd}^2} \right) \left| \frac{d\omega}{dk} \right|_{k=k_0}^{-1} \times \int d\alpha \left| \int \psi_{n'l'm'}(r, \theta, \varphi) e^{-k_{zd}(d+r \cos \theta)} e^{-ik_0 r \sin \theta \cos(\varphi-\alpha)} r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi \right|^2. \quad (4)$$

При проведении расчетов по полученным формулам (2) – (4) предполагалось, что проводящей подложкой является серебро. Энергия объемного плазмона и высокочастотная диэлектрическая проницаемость серебра принимались равными $\hbar\omega_{pl} = 9.1 \text{ эВ}$, $\epsilon_\infty = 3.7$ [7]. Диэлектрическая постоянная ϵ_d среды над подложкой варьировалась от 4 до 6.

В режиме сильного конфайнмента боровский радиус экситона в объемном полупроводнике должен быть существенно больше радиуса КТ. Этому условию удовлетворяют полупроводниковые нанокристаллы GaAs, CdSe, CdTe, CdS [8], для которых радиусы экситонов составляют 12.5 нм, 6.1 нм, 6.5 нм, 3.1 нм, соответственно. В расчетах скоростей внутризонных и межзонных переходов использовались следующие характеристики объемного полупроводника CdSe: ширина запрещенной зоны $E_g \approx 1.7 \text{ эВ}$, эффективные массы электрона и дырки $m_e = 0.11m_0$ и $m_h = 0.45m_0$, где m_0 – масса свободного электрона [9].

Квантовые точки хлорида меди в стеклообразной матрице имеют сферическую форму и служат примером КТ в режиме слабого конфайнмента, когда радиус экситона в объемном материале (0.7 нм) меньше радиуса КТ, который может лежать в диапазоне от 2 до 10 нм в зависимости от условий выращивания нанокристаллов в стекле [1]. Хлорид меди является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны равной $E_g \approx 3.3 \text{ эВ}$. В расчетах скоростей экситонных переходов значения статической диэлектрической проницаемости, эффективных масс электрона и дырки в объемном CuCl брались из

монографии [1] ($\varepsilon_0 = 5.95$, $m_e = 0.5m_0$, $m_h = 1.6m_0$).

На рисунке 2 изображены законы дисперсии поверхностных плазмонов для разных значений диэлектрической проницаемости ε_d среды, содержащей КТ. Обозначения кривых, соответствующих различным ε_d , одинаковы для всех рисунков. Прямой линией изображена частота внутризонного перехода между состояниями, характеризующимися квантовыми числами $n' = 1$, $l' = 1$ и $n = 1$, $l = 0$. Из рисунка видно, что с ростом ε_d координата k_0 точки пересечения дисперсионной кривой и данной прямой смещается в область больших волновых чисел.

На рисунке 3 представлены зависимости квадрата модуля матричного элемента $|V_{fi}|^2$ внутризонного перехода $110 \rightarrow 100$ от волнового числа. На рисунке отмечены значения $|V_{fi}|^2$ в точках пересечения дисперсионных кривых с прямой, соответствующей частоте данного перехода. Как следует из рисунка, с ростом ε_d значение $|V_{fi}|^2$ в максимуме уменьшается, однако значения в точках k_0 практически одинаковы.

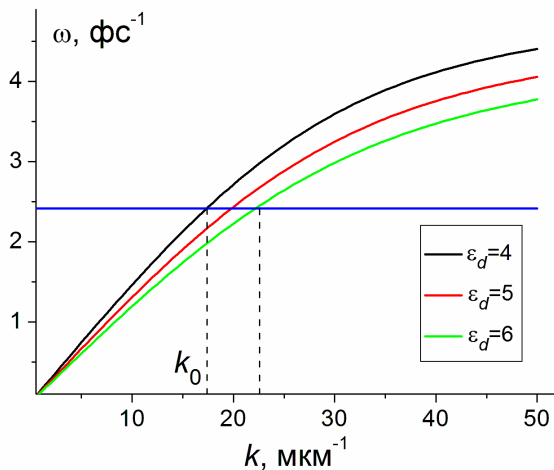


Рисунок 2 – Законы дисперсии поверхностных плазмонов для разных значений диэлектрической проницаемости среды над металлической подложкой

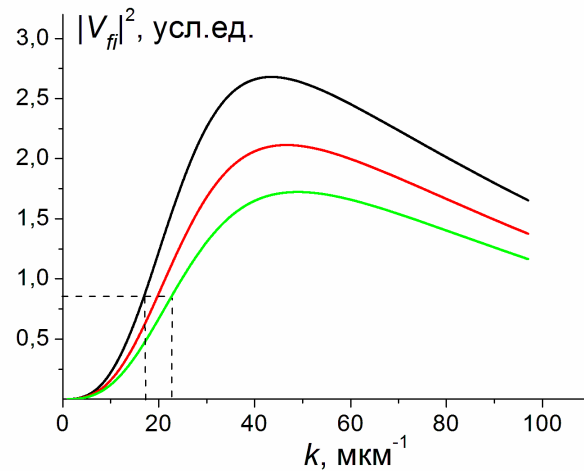


Рисунок 3 – Квадрат модуля матричного элемента внутризонного перехода

На рисунке 4 изображены зависимости скорости U_{cc} внутризонного перехода $11 \rightarrow 10$ электрона, рассчитанные по формуле (2), от расстояния d между поверхностью подложки и центром КТ радиуса $R = 1.5$ нм. Из рисунка видно достаточно медленное уменьшение скорости с ростом расстояния (при увеличении расстояния в 4 раза скорость падает менее чем в 2 раза), что свидетельствует о слабом затухании напряженности поля поверхностного плазмона вглубь диэлектрической среды в области значений k_0 . Кроме того, с ростом диэлектрической проницаемости среды скорость переноса энергии U_{cc} увеличивается. Как отмечалось выше, с ростом ε_d значение координаты k_0 увеличивается, а наклон дисперсионной кривой в этой точке уменьшается, что при неизменном значении квадрата модуля матричного элемента внутризонного перехода приводит к росту скорости U_{cc} .

Зависимости скорости U_{cc} переноса энергии от радиуса КТ при постоянном расстоянии $d = 10$ нм изображены на рисунке 5. С ростом радиуса КТ частота внутризонного перехода резко падает, что и ведет за собой снижение ско-

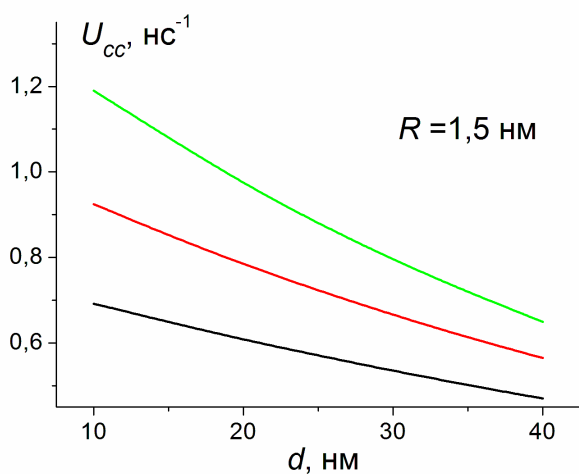


Рисунок 4 – Дистанционные зависимости скорости внутризонной релаксации

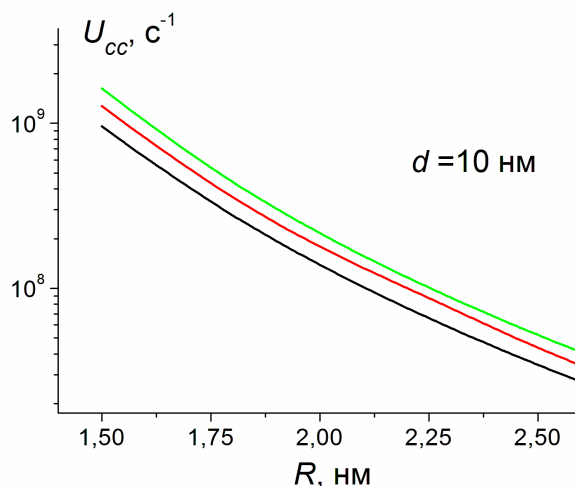


Рисунок 5 – Зависимости скорости внутризонной релаксации от радиуса КТ

рости U_{cc} .

На рисунках 6 и 7 представлены аналогичные зависимости для скоростей U_{vc} межзонного перехода $100 \rightarrow 100$. Зависимость скорости U_{vc} от расстояния между центром КТ и поверхностью подложки более резкая, чем для внутризонного перехода (рисунок 4). Поскольку энергия межзонного перехода больше, то

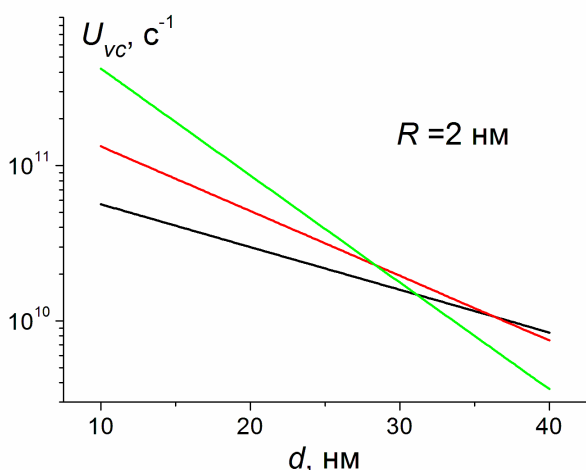


Рисунок 6 - Дистанционные зависимости скорости межзонной релаксации

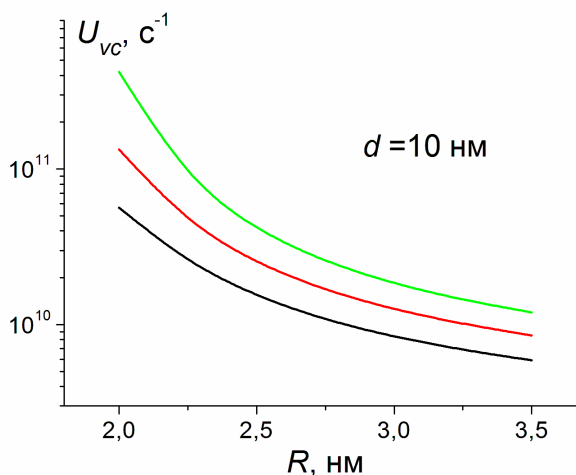


Рисунок 7 - Зависимости скорости межзонной релаксации от радиуса КТ

больше и значение волнового числа k_0 , и напряженность поля плазмона быстрее спадает с расстоянием от поверхности подложки. С ростом радиуса КТ скорость U_{vc} убывает, стремясь к постоянному значению, которое получается для объемных полупроводников.

Как показывают расчеты, дистанционные зависимости скорости U_{ex} безызлучательного переноса энергии экситонного перехода к подложке имеют вид, аналогичный случаю межзонной релаксации (рисунок 6). С ростом радиуса скорость U_{ex} растет, как показано на рисунке 8, в отличие от случаев внутри- и межзонной релаксации (рисунки 5 и 7).

Следует отметить, что проведенные расчеты показали, что поле поверхностного плазмона слабо изменяется в пределах квантовой точки, поэтому при вычислении скорости безызлучательного переноса энергии при любом переходе электрона можно использовать значение напряженности поля в центре КТ.

Таким образом, в ходе проведенного исследования получены зависимости скорости энергетической релаксации КТ от различных геометрических и электродинамических характеристик системы и показано, что данная скорость может на несколько порядков превосходить скорость излучательной рекомбинации электрона и дырки. Поэтому при разработке устройств, содержащих квантовые точки и проводящие слои, необходимо учитывать рассмотренные процессы тушения возбужденных состояний КТ.

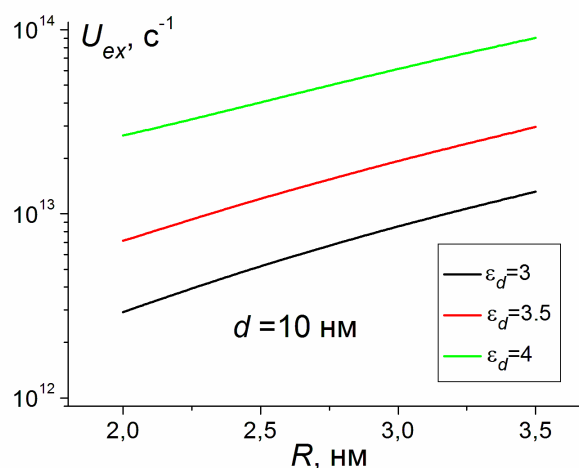


Рисунок 8 - Зависимости скорости безызлучательного переноса энергии экситонного перехода к подложке от радиуса КТ

Список литературы

1. Федоров, А.В. *Оптические свойства полупроводниковых квантовых точек: монография* / А.В. Федоров, И.Д. Рухленко, А.В. Баранов, С.Ю. Кручинин. – Санкт-Петербург : Наука, 2011. -188с. - ISBN 978-5-02-025402-2.
2. 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.
3. 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.
4. Чмерева, Т.М. *Тушение электронно-возбужденных состояний квантовых точек металлической нанопроволокой* / Т. М. Чмерева, М.Г. Кучеренко, А.Д. Дмитриев // *Оптика и спектроскопия*. – 2015. - Т. 118. - № 1. - С. 300–306.
5. Archambault, A. *Quantum theory of spontaneous and stimulated emission of surface plasmons* / A. Archambault, F. Marquier, J.-J. Greffet, C. Arnold // *Phys. Rev. B*. – 2010. – V. 82. - P 035411.
6. Купчак, И.М. *Характеристики экситонов и экситонная фотолю-*

минесценция структур с кремниевыми квантовыми точками / И.М. Купчак, Д.В. Корбутяк, Ю.В. Крюченко, А.В. Саченко, И.О. Соколовский, О.М. Сресели // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. 40. – вып. 1. – С. 98-107.

7. Климов, В.В. Наноплазмоника : монография / В.В. Климов. -Москва: Физматлит, - 2009. - 480 с. – ISBN 978-5-9221-1030-3.

8. Карпов, С.В. Электрон-дырочные возбуждения в квантовых точках CdSe в условиях сильного и промежуточного конфайнмента / С.В. Карпов, С.В. Микушев // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52. - вып. 8. – С. 1627-1633.

9. Таблицы физических величин : справочник / под ред. И.К. Кикоина. – Москва: Атомиздат, - 1976. – 1008с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОНЯТИЯ СИММЕТРИИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ФИЗИКИ В СРЕДНЕЙ ШКОЛЕ

Якупов Г. С.

Оренбургский государственный университет

Одним из важнейших понятий современного естествознания является понятие симметрии и противоположного ему по смыслу асимметрии. Научные исследования, носящие фундаментальный характер, так или иначе базируются на рассмотрении данных терминов. Симметрия издавна представляла интерес для ученых, наводила их на мысль о том, что понятие симметрии можно применить к изучению законов природы. Термин «симметрия» имеет античное происхождение, в переводе с древнегреческого он означает соразмерность (однородность, гармоничность). Древнегреческие мыслители считали порядок и симметрию обязательным условием прекрасного. Известный физик Луи Де Бройль писал: «Красота – является критерием истинности физической теории», или «физический закон должен обладать математической красотой». Как подтверждением его словам академик А. Б. Мигдал напишет: «...и формулы, не монстры Шредингера, а изящные Максвелла в электродинамике, Ньютона в гравитации, Кулона в электричестве, Эйнштейна в теории относительности». Конечно надо помнить, что «некрасивая» теория может быть вполне верной и, соответственно, наоборот. Тем не менее, при построении новых теорий, эстетический фактор играет важную роль. Известный математик Г. Вейль указывал на то что симметрия «является той идеей, посредством которой человек на протяжении веков пытался достичь и создать порядок, красоту и совершенство» [1]. Выдающиеся деятели искусства культуры с древних времен знали законы симметрии. Симметрию можно встретить в геометрическом орнаменте, узоры, в архитектуре преобладают прямые линии, углы и круги, симметрия — это не просто однообразие того или иного элемента, а их глубокая согласованность. Поэтому часто можно встретиться с такими параллелями: симметрия и красота, симметрия и совершенство или симметрия и гармония. Другой стороной симметрии является асимметрия, поскольку точных симметрий нет ни в природе, ни в искусстве. Часто проводят параллели: симметрия и уравновешенность, симметрия и совершенство.

В то же время в школьных учебниках по физике упоминания о симметрии практически не содержится, даже при рассмотрении законов сохранения и кристаллических тел в 9 и 10 классах и лишь в учебнике по физике 11 класса при рассмотрении кварк-лептонной симметрии можно встретить использование термина симметрия [2]. В школьном курсе физики большое внимание уделяют явлениям, законам, умению решать задачи на различные темы. В то же время изучаемый материал требует осмысления, то зачастую этот элемент образовательного процесса остается за рамками школьной программы.

Рассматривая на уроках физики в 9 классе законы сохранения энергии и импульса, необходимо обратить внимание учащихся на то, что эти законы явля-

ются следствием пространственно-временной симметрии законов природы. Исходя из этого, можно сделать заключение о том какую важную методологическую функцию они выполняют, а именно, указывают на условность деления на разделы дисциплины «Физика». Эти законы работают везде, что бы ни изучалось по программе в данный момент: механика, тепловые явления, электродинамика или квантовая физика. Законы сохранения встречаются не только в физике, но и во всех естественных науках, например, в химии и биологии также широко используется закон сохранения энергии. Все это связано с симметрией законов природы, которые вовсе не ограничены рамками физики.

Симметрия в школьном курсе физики не должна ограничиваться только законами сохранения. Ее необходимо видеть и уделять ей внимание при рассмотрении материала во всех разделах школьного курса физики. В качестве примера можно привести симметрию траектории тела, брошенного под углом к горизонту, симметрия графика плавления и кристаллизации твердого тела, симметрия формул, описывающих кинематику и динамику поступательного и вращательного движения, симметрия закона Кулона и закона всемирного тяготения, а также симметрия между механическими и электрическими колебаниями.

Использование симметрии при изучении физики позволяет глубже разобраться в изучаемых явлениях и законах. Использовать симметрию можно и при решении различных физических задач. При этом кажущаяся на первый взгляд сложно задача может оказаться весьма простой. В качестве примера можно рассмотреть ряд задач, часто встречающихся на олимпиадах по физике. На рис. 1 представлена электрическая схема, для которой нужно найти сопротивление между точками А и В. Сопротивление каждого участка равно R .

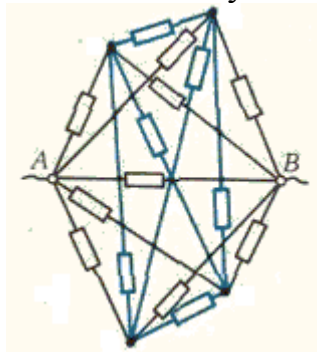


Рис. 1. Исходная схема

Данная задача решается достаточно просто если при ее решении использовать симметрию. Разместим интересующие нас точки на прямой OO , относительно которой точки А и В симметричны. То есть, перейдем от несимметричной схемы к симметричной.

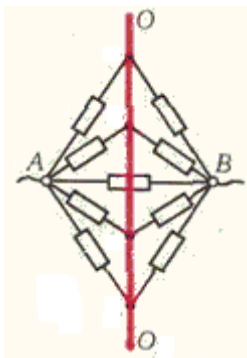


Рис. 2. Симметричная схема

Исходя из соображений симметрии можно сделать вывод, что потенциалы точек, лежащих на прямой $ОО$ одинаковы, следовательно, эти точки можно соединить друг с другом. Таким образом, сопротивление между точками A и B будет равно $2R/6$. Простор фантазии авторов подобных задач неограничен, так вместо резисторов в схемах могут использоваться, например, конденсаторы. Но если при решении подобных заданий использовать общий принцип симметрии, то их решение в значительной степени упрощается [3].

Следует отметить, что идея использования понятия симметрии в школьном курсе физики, не является новшеством. Ее предлагал использовать еще в конце 60-х годов прошлого столетия В. А. Фабрикант. Он отмечал, что во всех разделах классической физики, в частности при решении задач, необходимо отмечать следствия, вытекающие из свойств симметрии. Изучение свойств симметрии существенно во всех разделах физики [4].

Рассмотрение симметрии в школьном курсе физики еще важно тем, что без ее использования курс физики в школе не может считаться современным. Кроме того, понятие симметрии необходимо применять при изучении таких предметов как математика, химия, география, биология.

Крайне важным является использования понятия симметрии при рассмотрении законов сохранения. Учащихся можно ознакомить с одной из формулировок теоремы Э. Нётер: различным симметриям физических законов соответствуют определенные законы сохранения. Эта теорема доказывает математически связь законов сохранения с симметрией природы.

Если законы, которые устанавливают соотношение между величинами, описывающими какую-либо физическую систему, или определяют изменение этих величин со временем не изменяются при определенных операциях (которые также называют преобразованиями), то говорят, что эти законы обладают симметрией относительно таких преобразований. Очень важную роль симметрия играет при изучении явлений микромира. Физик-теоретик А. Мигдал считал, что главными направлениями физики XX века были поиски симметрии и единства картины мира [5].

Сохранение величин, непосредственно не связанных со свойствами пространства-времени, принято называть «внутренней» симметрией. Примером такой величины является электрический заряд и связанный с ним закон сохранения электрического заряда. Смысл его в том, что сохраняется во времени алгебраическая сумма зарядов любой электрической изолированной системы. Мате-

матическом смысле закон сохранения заряда является уравнение непрерывности

$$\operatorname{div} \mathbf{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

где $\mathbf{j}$ - плотность тока, ρ - объемная плотность заряда.

Физический смысл этого уравнения состоит в том, что $\operatorname{div} \mathbf{j}$ - расходимость тока (его движение) - связана с изменением во времени, т.е. перемещением электрического заряда. Электрический ток - направленное движение свободных электрических частиц. Физический смысл выражения (1) отражает факт несотворимости и неуничтожимости электрического заряда.

Необходимо отметить, что в случае сохранения электрического заряда в замкнутых (изолированных) системах вовсе не обязательно сохранение числа заряженных частиц. В качестве примера можно привести процесс β -распада нейтрона, который как известно, не имеет электрического заряда. В результате этого явления возникают протон, имеющий заряд e^+ , электрон (заряд e^-) и электронное антинейтрино, не имеющее электрического заряда. Таким образом в этой реакции возникли две частицы, имеющие электрический заряд, но их суммарный заряд равен нулю, как и у нейтрона, которых их породил. Еще одним важным моментом закона сохранения электрического заряда является устойчивость электрона. Электрон представляет самую легкую частицу, имеющую электрический заряд. Соответственно он не может распасться, так как при этом нарушился бы закон сохранения электрического заряда. Время жизни электрона составляет 10^{19} лет, что подтверждает правильность данного закона.

На рубеже XX - XXI веков принцип симметрии распространяется на новые области, так, например, из кристаллографии, физики твердого тела он шагнул в область химии, молекулярных процессов, а также в физику атома.

В данной работе рассмотрены лишь некоторые примеры использования понятия симметрии в школьном курсе физики. В то же время симметрия играет важную роль в математике, логике, философии, искусстве, биологии, физике, химии и других науках, которые имеют дело с системами, а также исследованиями в области общей методологии.

Список литературы

1. Вейль Г. Симметрия./ Пер. с англ. – М.: Наука, 1968.
2. Мякишев Г. Я., Буховцев Б. Б. Физика: Учебник для 11 класса средней школы. – М.: Просвещение, 1989.
3. Тарасов Л. В. Симметрия в задачах по физике // Квант. – 1978. – №6.
4. Фабрикант В. А. О современном курсе физики в средней школе // Советская педагогика. – 1968. – №6.
5. Карасев В.П. Симметрия в физике. М.: «Знание», 1978.