

СОДЕРЖАНИЕ

Том 85, номер 12, 2021

Нанооптика, фотоника и когерентная спектроскопия

- Направленное изменение оптических, электронных и упругих характеристик беспримесных и допированных кристаллов ниобата лития
В. А. Голенищев-Кутузов, А. В. Голенищев-Кутузов, Р. И. Калимуллин, А. В. Семенников 1678
- Необычная зависимость формы линий в спектрах электронного парамагнитного резонанса ионов Gd^{3+} в полупроводнике $Pb_{1-x}Gd_xS$ от микроволновой мощности: параметры формы и возможная природа эффекта
В. А. Уланов, Р. Р. Зайнуллин, Т. А. Н. Хушея, И. В. Яцык 1682
- Взаимная зависимость свойств примесных ионов Mn^{2+} и Gd^{3+} в узкозонном полупроводнике $Pb_{1-x-y-z}Cu_xMn_yGd_zS$: исследование методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса
В. А. Уланов, Р. Р. Зайнуллин, И. В. Яцык, Т. А. Н. Хушея 1688
- Новые радиопоглощающие металлокомпози́ты на основе пиролизованного полиакрилонитрила с включением атомов переходных металлов Ni и Co
И. В. Запорожкова, Л. В. Кожитов, Н. П. Борознина, О. А. Какорина, С. В. Борознин, Д. П. Радченко, М. Б. Белоненко 1694
- Трехмерные предельно короткие оптические импульсы в неидеальном фотонном кристалле из углеродных нанотрубок
Ю. В. Двужилова, И. С. Двужилов, М. Б. Белоненко 1701
- Распространение предельно коротких оптических импульсов в оптически анизотропной среде с примесными углеродными нанотрубками
Н. Н. Конобеева, М. Б. Белоненко 1706
- ИК-спектроскопический анализ надмолекулярной структуры полимерной системы на основе поливинилиденфторида
Д. И. Камалова, Л. Р. Абдразакова 1711
- Запертое экситонное эхо и модуляционная спектроскопия на локализованных экситонах в ансамблях наночастиц с излучающим ядром CdSe
В. В. Самарцев, Т. Г. Митрофанова, О. Х. Хасанов 1716
- Волновые пучки в активных периодических структурах с квадратичной нелинейностью
М. В. Комиссарова, И. Г. Захарова, Т. М. Лысак, А. А. Калинович 1720
- Влияние молекулярной структуры на термочувствительные люминесцентные свойства застеклованных пленок анизометричных бета-дикетонатных комплексов европия(III)
Д. В. Лапаев, В. Г. Никифоров, В. С. Лобков, Р. М. Зиятдинова, А. А. Князев, Ю. Г. Галяметдинов 1727
- Безызлучательная релаксация и люминесцентные свойства апконверсионных наночастиц $YVO_4:Yb, Er$
В. Г. Никифоров 1734
- Волоконные оптические устройства на основе суженных волокон
О. П. Шиндяев, А. В. Шкаликов 1741
- Контроль распределения раствора на развитой метаповерхности методами эпи-люминесцентной микроскопии
Е. П. Кожина, А. И. Аржанов, К. Р. Каримуллин, С. А. Бедин, С. Н. Андреев, А. В. Наумов 1746

Точечная агломерация нанопроволок никеля и железа, синтезированных в порах трековых мембран	<i>Н. П. Ковалец, Д. В. Панов, Ю. А. Филиппова, И. В. Разумовская</i>	1754
Влияние напыленной пленки серебра на деформационно-прочностные свойства трековых мембран	<i>Н. П. Ковалец</i>	1758
Применение квантовых методов для контекстного поиска на фотонах с использованием тестов Белла	<i>С. Н. Андрианов, Н. С. Андрианова, Ф. М. Аблаев, А. А. Калачев, Ю. Ю. Кочнева, А. В. Шкаликов</i>	1761
Обратимое изменение нелинейных оптических свойств пленки полимерного электрета на основе метакриловых сополимеров	<i>А. Г. Шмелев, Е. О. Митюшкин, А. И. Гайсин, Т. А. Вахонина, А. Ш. Мухтаров, А. В. Леонтьев, Д. К. Жарков, В. Г. Никифоров, М. Ю. Балакина, В. С. Лобков</i>	1765
Встречное четырехволновое взаимодействие в прозрачной суспензии наночастиц в поле тяжести Земли	<i>А. Д. Ремзов, М. В. Савельев</i>	1770
Оптико-терагерцовые лампы системы Ядзимы–Ойкавы–Кадомцева–Петвиашвили	<i>С. В. Сазонов, Н. В. Устинов</i>	1776
Об устойчивости планарных импульсов, распространяющихся в режиме туннельной ионизации	<i>В. А. Халяпин, А. Н. Бугай</i>	1781
Проявление гиротропии топологических сред в нелинейно-оптических процессах	<i>А. И. Маймистов</i>	1787
Оптико-электронная система навигации гибкого хирургического инструмента на основе инерциальных микроэлектромеханических датчиков	<i>А. А. Роженцов, А. А. Баев, М. Халимов, Н. Н. Митракова</i>	1793

Ядерная физика и физика элементарных частиц. Ядерно-физические технологии

Перспективы измерения короткоживущих резонансов в эксперименте MPD на ускорителе NICA	<i>Д. А. Иванищев, Д. О. Котов, М. В. Малаев, В. Г. Рябов, Ю. Г. Рябов</i>	1800
Исследование накопление гадолиния в глиомных опухолях головного мозга человека для гадолиний-нейтрон-захватной терапии	<i>Г. А. Кулабдуллаев, А. А. Ким, Г. А. Абдуллаева, Г. Т. Джураева, И. И. Садыков, Б. Х. Ярматов, М. И. Салимов, Р. Т. Кадырбеков, Н. Р. Кадырбеков, И. Р. Мавлянов</i>	1807
Фаза Берри и топологические секторы	<i>А. С. Ситдииков, Н. В. Николаева</i>	1814
Моделирование теплового состояния деталей с керамическими покрытиями в высокочастотном электромагнитном поле	<i>А. Б. Кувалдин, А. Р. Лепешкин, О. И. Ильинская, М. А. Федин, А. О. Кулешов</i>	1821

Contents

Vol. 85, No. 12, 2021

Nano-optics, Photonics, and Coherent Spectroscopy

- Directional change of optical, electronic, and elastic characteristics of undoped and doped lithium niobate crystals
V. A. Golenishchev-Kutuzov, A. V. Golenishchev-Kutuzov, R. I. Kalimullin, A. V. Semennikov 1678
- Unusual dependence of the shape of the electron paramagnetic resonance spectra lines of Gd^{3+} ions in a semiconductor $Pb_{1-x}Gd_xS$ on the microwave power: shape parameters and the possible nature of the effect
V. A. Ulanov, R. R. Zainullin, T. A. H. Housheya, I. V. Yatsyk 1682
- Mutual dependence of properties of Mn^{2+} and Gd^{3+} impurity ions in a narrow-band semiconductor $Pb_{1-x-y-z}Cu_xMn_yGd_zS$: study using electron paramagnetic resonance spectroscopy
V. A. Ulanov, R. R. Zainullin, I. V. Yatsyk, T. A. H. Housheya 1688
- New radio-absorbing metal composites based on pyrolyzed polyacrylonitrile with the inclusion of transition metal atoms of Ni and Co
I. V. Zaporotskova, L. V. Kozhitov, N. P. Boroznina, O. A. Kakorina, S. V. Boroznin, D. P. Radchenko, M. B. Belonenko 1694
- Three-dimensional few-cycle optical pulses in a non-ideal photonic crystal from carbon nanotubes
Yu. V. Dvuzhilova, I. S. Dvuzhilov, M. B. Belonenko 1701
- Propagation of ultrashort optical pulses in anisotropic optical media with impurity carbon nanotubes
N. N. Konobeeva, M. B. Belonenko 1706
- IR-spectroscopy analysis of supramolecular structure of polyvinylidene-based polymer system
D. I. Kamalova, L. R. Abdrazakova 1711
- Locked exciton echo and modulation spectroscopy on localized excitons of an ensemble of nanoparticles with CdSe emitting core
V. V. Samartsev, T. G. Mitrofanova, O. Kh. Khasanov 1716
- Wave beams in active periodic structures with quadratic nonlinearity
M. V. Komissarova, I. G. Zakharova, T. M. Lysak, A. A. Kalinovich 1720
- Impact of chemical structure on thermo-sensitive luminescent properties of vitrified films based on anisometric europium(III) beta-diketonate complexes
D. V. Lapaev, V. G. Nikiforov, V. S. Lobkov, R. M. Ziyatdinova, A. A. Knyazev, Yu. G. Galyametdinov 1727
- Nonradiative relaxation and luminescent properties of up-conversion $YVO_4:Yb, Er$ nanoparticles
V. G. Nikiforov 1734
- Fiber optical devices based on tapered fibers
O. P. Shindyaev, A. V. Shkalikov 1741
- Application of epi-luminescence microscopy technique for visualization and control of luminophore distribution on a developed surface
E. P. Kozhina, A. I. Arzhanov, K. R. Karimullin, S. A. Bedin, S. N. Andreev, A. V. Naumov 1746
- Point agglomeration of nickel and iron nanowires synthesized in the pores of track membranes
N. P. Kovalets, D. V. Panov, Y. A. Filippova, I. V. Razumovskaya 1754

Influence of the silver deposition film on the deformation-strength properties of track membranes <i>N. P. Kovalets</i>	1758
Quantum approach to contextual query by using photons and Bell tests <i>S. N. Andrianov, N. S. Andrianova, F. M. Ablayev, A. A. Kalachev, Yu. Yu. Kochneva, A. V. Shkalikov</i>	1761
Reversible nonlinear optical response changes of poled methacrylic co-polymer films <i>A. G. Shmelev, E. O. Mityshkin, A. I. Gaisin, T. A. Vakhonina, A. Sh. Mukhtarov, A. V. Leontyev, D. K. Zharkov, V. G. Nikiforov, M. Yu. Balakina, V. S. Lobkov</i>	1765
Counter four-wave mixing in transparent suspension of nanoparticles in the Earth's gravity field <i>A. D. Remzov, M. V. Savelyev</i>	1770
Optical-terahertz lumps of the system of Yajima–Oikawa–Kadomtsev–Petviashvili <i>S. V. Sazonov, N. V. Ustinov</i>	1776
On the stability of planar pulses propagating in the tunnel ionization mode <i>V. A. Khalyapin, A. N. Bugay</i>	1781
The manifestation of gyrotropy of topological media in nonlinear optical processes <i>A. I. Maimistov</i>	1787
Optical-electronic navigation system of a flexible surgical instrument based on inertial microelectromechanical sensors <i>A. A. Rozhentsov, A. A. Baev, M. Halimov, N. N. Mitrakova</i>	1793

**Nuclear Physics and Elementary Particle Physics.
Nuclear Physics Technologies**

Study of the short-lived resonance production and reconstruction with the MPD experiment at NICA <i>D. A. Ivanishchev, D. O. Kotov, M. V. Malaev, V. G. Riabov, Yu. G. Ryabov</i>	1800
Study of the accumulation of gadolinium in glioma tumors of the human brain for gadolinium-neutron capture therapy <i>G. A. Kulabdullaev, A. A. Kim, G. A. Abdullaeva, G. T. Djurayeva, I. I. Sadikov, B. Kh. Yarmatov, M. I. Salimov, R. T. Kadirbekov, N. R. Kadirbekov, I. R. Mavlyanov</i>	1807
Berry phase and topological sectors <i>A. S. Sitdikov, N. V. Nikolaeva</i>	1814
Simulation of thermal state of parts with ceramic coatings in a high frequency electromagnetic field <i>A. B. Kuvaldin, A. R. Lepeshkin, O. I. Ilyinskaya, M. A. Fedin, A. O. Kuleshov</i>	1821

Нанооптика, фотоника и когерентная спектроскопия

Редакторы тематического выпуска

докт. физ.-мат. наук, профессор РАН **А. В. Наумов**

докт. физ.-мат. наук, профессор РАН **А. А. Калачев**

УДК 621.3.048

НАПРАВЛЕННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ, ЭЛЕКТРОННЫХ И УПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК БЕСПРИМЕСНЫХ И ДОПИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ

© 2021 г. В. А. Голенищев-Кутузов¹, А. В. Голенищев-Кутузов¹,
Р. И. Калимуллин¹, А. В. Семенников¹ *

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Казанский государственный энергетический университет”, Казань, Россия

*E-mail: catpocеbe@gmail.com

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 27.08.2021 г.

Исследованы низкотемпературные изменения электропроводности, оптического поглощения и скоростей ультразвуковых волн в конгруэнтных беспримесных и допированных (Fe^{2+}) кристаллах ниобата лития при высокотемпературном отжиге в вакууме. Установлено влияние электронных (поляронного типа) процессов в структурных и примесных наноразмерных комплексах $\text{Nb}^{5+}-\text{O}^{2-}$ и $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}$ на электрические, оптические и упругие характеристики. Показана возможность изменения таких характеристик путем направленного термического отжига и оптического облучения.

DOI: 10.31857/S0367676521120206

Ранее нами были изучены особенности структурных комплексов NbO_6 , образованных ионами O^{2-} вокруг ян-теллеровских (ЯТ) ионов Nb^{5+} и Fe^{2+} в конгруэнтных кристаллах ниобата лития (НЛ) и определены параметры их локальных деформаций [1, 2]. В данной работе сообщается о детальном изучении изменений оптических, электронных и упругих характеристик кристаллов НЛ в широком температурном интервале (500–77 К) и возможности их направленного изменения. Поскольку методики измерения физических свойств НЛ подробно изложены в [3–5], то далее мы обратим внимание, в основном, на новые результаты и их интерпретацию.

Нами была изучена серия из 8 беспримесных и примесных (с концентрацией ионов $\text{Fe}^{2+} \sim 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) образцов НЛ, отожженных в вакууме или кислороде в течение 10 ч при различных температурах. Изучение изменений их физических характеристик в зависимости от условий отжига началось еще в 1990-е годы [4–7], но результаты были немногочисленны и, зачастую, противоречивы [8, 9]. Основные противоречия касались процессов и механизмов электропроводности и фотоиндуцированного изменения оптического поглощения и преломления, а также участия поляронов в таких процессах. Поэтому при отборе и изучении образцов НЛ особое внимание мы об-

ратили на изменение их свойств в мало исследованном температурном интервале 300–77 К.

Наиболее существенными из полученных результатов были скачкообразные изменения удельного электросопротивления (ρ), энергии электронной активации (E_a) и оптического поглощения (α) в зависимости от температуры отжига и длины волны оптического облучения.

Было обнаружено, что для всех беспримесных образцов НЛ наибольшие изменения электронных (E_a , ρ) и оптических (α , n) параметров наблюдались при отжиге в интервале $700 \text{ К} < T_{\text{ann}} < 1200 \text{ К}$ с максимумом вблизи $T_{\text{ann}} = 950 \text{ К}$ (рис. 1). В интервале температурных измерений $300 \text{ К} \leq T_{\text{meas}} \leq 500 \text{ К}$ характер температурных изменений значений E_a , ρ и α одинаков и не зависит от ориентации образцов. Однако при $T_{\text{meas}} < 300 \text{ К}$ те же самые параметры начинают зависеть от ориентации образцов (рис. 2). Рекордное изменение претерпевает электросопротивление, для которого при понижении T_{meas} до 100 К значения ρ_x и ρ_z могут различаться на пять порядков для образца с $T_{\text{ann}} = 920 \text{ К}$. Также максимальные изменения в оптическом спектре поглощения α наблюдались в образцах, отожженных при температуре 870 К. На рис. 3а показан спектр поглощения при $T_{\text{meas}} = 77 \text{ К}$, где полосы с фотонной энергией 2.3 эВ соответствуют ионам Fe^{2+} .

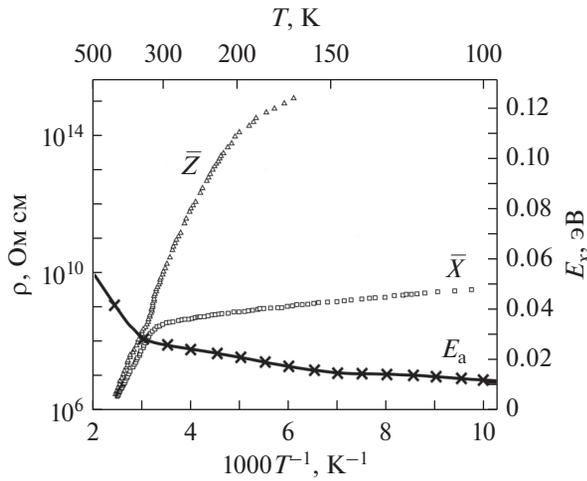


Рис. 1. Температурные зависимости удельных электросопротивлений ρ_x и ρ_z и энергии активации E_a для образца, отожженного при $T_{ann} = 920$ К в вакууме.

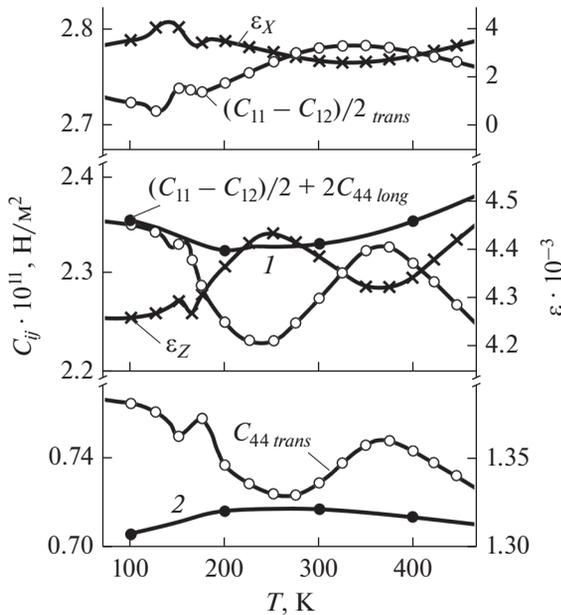


Рис. 2. Температурные зависимости упругих модулей C_{ij} и деформаций ϵ_i для образца, отожженного в вакууме при 920 К. C_{11} и $(C_{11} - C_{12})/2$ – распространение соответственно продольных и поперечных волн вдоль \bar{X} , C_{33} и C_{44} – распространение продольных и поперечных волн вдоль \bar{Z} . 1 – проекция длинной связи Nb–O на ось \bar{Z} , 2 – проекция короткой связи в ниобате лития.

При оптическом облучении образцов с $T_{ann} = 870$ К отфильтрованными пучками с различными длинами волн наблюдались максимальные изменения в оптическом спектре: просветление полосы 3.4 эВ с одновременным ростом полосы 1.6 эВ,

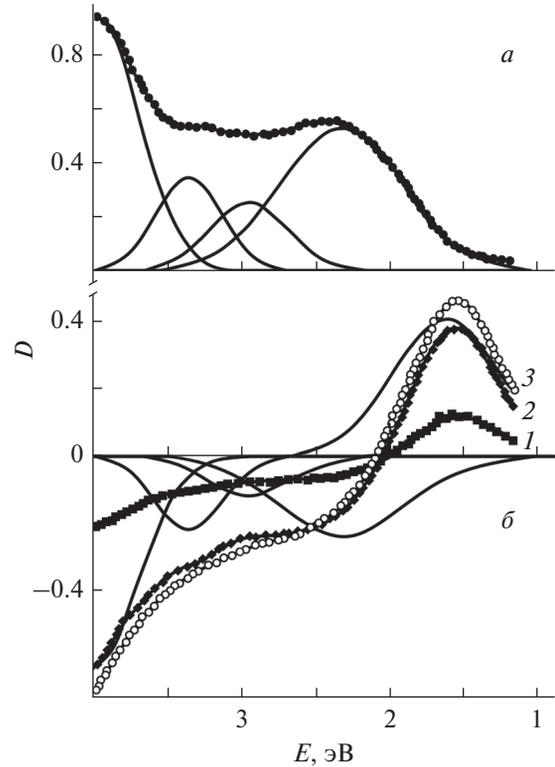


Рис. 3. Оптический спектр поглощения (а) и изменение поглощения света под действием светового облучения (б) кристаллов НЛ ($T = 77$ К), отожженных в вакууме при $T_{ann} = 870$ К. Длина волны облучения $\lambda_{irrad} = 760$ (1), 546 (2) и 365 (3) нм. D – изменение оптического поглощения, E – фотонная энергия.

что соответствует переходу $Nb^{4+} \rightarrow Nb^{5+} + \bar{e}$, а изменение интенсивности полос 2.3–3.2 эВ – перезаряду ионов $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + \bar{e}$ (рис. 3б).

Мы предположили, что в беспримесных и допированных образцах НЛ существуют два температурных интервала механизмов электропроводности, индуцированного оптического поглощения и упругих характеристик, связанных одним процессом генерации и поглощения нескольких видов поляронов, биполяронов и экситонов, который управляется электронно-упругими (электрон-решеточными) взаимодействиями в пределах октаэдров NbO_6 , содержащих ЯТ ионы Nb^{5+} и Fe^{2+} .

В высокотемпературном интервале 500–300 К электропроводность и изменение оптического поглощения выше 300 К обусловлены перемещением свободных термически возбужденных электронов между поляронами $Nb_{Li}^{4+} - Nb_{Nb}^{5+}$, расположенными в соседних октаэдрах NbO_6 . Причем максимум в электропроводности достигается при T_{ann} , соответствующей равенству концентраций этих ионов ($Nb_{Li}^{4+} - Nb_{Nb}^{5+} + \bar{e}$), расположенных в соседних октаэдрах.

Анализ полученных нами результатов позволил предположить, что наличие широкого температурного интервала большей проводимости в плоскости XU ниже 300 К связано с возникновением низкотемпературного механизма, при котором перенос зарядов осуществляется путем квантовых туннельных переходов (прыжков) между локализованными электронными состояниями [9, 10]. Такая прыжковая проводимость создается поглощением и излучением оптических одночастотных фононов [9], способствуя уменьшению энергии активации до 0.02 эВ. Очевидно, что столь малое значение E_a не позволило обнаружить сверхмалые изменения в электропроводности прямыми методами [7].

В нашем случае такие прыжки зарядов могут осуществляться между электронно-дырочными связанными поляронами (экситонами), образованными между близко расположенными ионами Nb^{5+} и O^{2-} в октаэдре NbO_6 в условиях сильного электрон-решеточного взаимодействия. Ионы Nb_{Nb}^{5+} и O_{Nb}^{2-} входят в октаэдры NbO_6 в виде центров поляронного типа $Nb^{4+} + \bar{e}$ и $O^- + \bar{p}$ (дырка). Они образуются за счет связей с центрами ближайшего окружения октаэдров Nb_{Li}^{4+} и V_{Li} . Совместно поляроны образуют биполярные центры, сильно связанные с индуцированными (ЯТ типа) деформациями октаэдров NbO_6 и деформацией решетки кристалла в целом, как впервые теоретически было предсказано в работе [6] для беспримесных кристаллов. В кристаллах, содержащих ионы Fe^{2+} , для которых характерно замещение ими части ионов Nb^{5+} или Li^{2+} , также возможно образование связанных биполяронов $Fe^{2+}-O^{2-}$ в октаэдрах. Таким образом, в $LiNbO_3:Fe^{2+}$ совместно участвуют механизмы ЯТ-взаимодействий, обусловленные образованием двух видов биполяронов.

Как следует из теоретических расчетов, перескоки зарядов наиболее вероятны вдоль плоскостей X, Y , в которых существуют связанные моды (stretching modes) $O-Nb$ [12] и наименьшее расстояние между O^{2-} и Nb^{5+} в октаэдрах. Именно такая мода ответственна, по мнению авторов [11], за генерацию фотолюминесценции в конгруэнтном образце НЛ в температурном интервале 225–20 К с энергией активации ~ 0.1 эВ. Максимальное увеличение фотолюминесценции, как указано в [11], возникает в сравнительно узком температурном интервале (~ 100 К) и зависит от концентрации экситонов. Авторы предполагают, что частота прыжков экситонов на порядок выше, чем перемещение обычных поляронов в высокотемпературной области согласно колебательной модели Мотта [10] и

обусловлена процессом излучения и поглощения одночастотных оптических фононов.

Эти выводы вполне согласуются с обнаруженными нами изменениями в упругих характеристиках ультразвуковых волн ниже 300 К, и сходному по температуре изменению интенсивности фотолюминесценции [11], которое пропорционально концентрации экситонов.

В результате выполненных экспериментов по распространению высокочастотных ультразвуковых волн и измерению электропроводности в конгруэнтном беспримесном образце НЛ в интервале температур 450–77 К были обнаружены значительные и резкие изменения в значениях упругих модулей и акустического затухания в температурных интервалах 350–200 и 150–170 К и электропроводности ниже 300 К. Установлено, что эти аномалии обусловлены локальными деформациями октаэдров NbO_6 ЯТ типа и октаэдрами NbO_6 , а также плавным их изменением во всем температурном интервале измерений ниже 300 К. Плавные изменения параметров ρ , E_a и α полностью согласуются с теоретической моделью молекулярно-кристаллической динамики, а резкие можно отнести к влиянию поляронных процессов переноса носителей внутри октаэдров NbO_6 на баланс упругой и электронной энергий, описываемых ЯТ эффектом.

Часть экспериментов была выполнена в КФТИ КазНЦ РАН, за что авторы благодарны С.А. Мигачеву.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голенищев-Кутузов А.В., Голенищев-Кутузов В.А., Калимуллин Р.И., Семенников А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 3. С. 309; Golenishchev-Kutuzov A.V., Golenishchev-Kutuzov V.A., Kalimullin R.I., Semennikov A.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 3. P. 282.
2. Голенищев-Кутузов А.В., Голенищев-Кутузов В.А., Семенников А.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 12. С. 1754; Golenishchev-Kutuzov A.V., Golenishchev-Kutuzov V.A., Semennikov A.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 12. P. 1494.
3. Голенищев-Кутузов А.В., Голенищев-Кутузов В.А., Калимуллин Р.И., Семенников А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 5. С. 630; Golenishchev-Kutuzov A.V., Golenishchev-Kutuzov V.A., Kalimullin R.I., Semennikov A.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 5. P. 558.
4. Ахмадуллин И.Ш., Голенищев-Кутузов В.А., Мигачев С.А., Миронов С.П. // ФТТ. 1998. Т. 40. № 7. С. 1307; Akhmadullin I.Sh., Golenishchev-Kutuzov V.A., Migachev S.A., Mironov S.P. // Phys. Sol. St. 1998. V. 40. No. 7. P. 1190.
5. Ахмадуллин И.Ш., Голенищев-Кутузов В.А., Мигачев С.А. // ФТТ. 1998. Т. 40. № 6. С. 1109; Akhmad-

- ullin I.Sh., Golenishchev-Kutuzov V.A., Migachev S.A.* // Phys. Sol. St. 1998. V. 40. No. 6. P. 1012.
6. *Herth P., Granzow T., Schaniel D. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. No. 6. Art. No. 067404.
7. *Dhar A., Singh N., Singh R.K., Singh R.* // J. Phys. Chem. Sol. 2013. V. 74. No. 1. P. 146.
8. *Шалдин Ю.В., Габриэлян В.Т., Матьясик С.* // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 5. С. 896; *Shaldin Yu.V., Gabriélyan V.T., Matyjasik S.* // Crystallogr. Rep. 2008. V. 53. No. 5. P. 847.
9. *Mott N.F., Davis E.A.* Electronic processes in non-Crystalline materials. Oxford: Clarendon Press, 1979. 590 p.
10. *Звягин И.П.* Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984, 192 с.
11. *Messerschmidt S., Krampf A., Freytag F. et al.* // J. Phys. Cond. Matt. 2019. V. 31. No. 6. Art. No. 065701.
12. *Toyoura K., Ohta M., Nakamura A., Matsunaga K.* // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. No. 6. Art. No. 064103.

Directional change of optical, electronic, and elastic characteristics of undoped and doped lithium niobate crystals

V. A. Golenishchev-Kutuzov^a, A. V. Golenishchev-Kutuzov^a, R. I. Kalimullin^a, A. V. Semennikov^{a, *}

^a Kazan State Power Engineering University, Kazan, 420066 Russia

*e-mail: campoce6e@gmail.com

Low-temperature changes in electrical conductivity, optical absorption, and ultrasonic wave velocities in congruent pure and doped (Fe^{2+}) lithium niobate crystals have been investigated upon high-temperature annealing in vacuum. The effect of electronic (polaron type) processes in structural and impurity nanoscale complexes $\text{Nb}^{5+}-\text{O}^{2-}$ and $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}$ on electrical, optical, and elastic characteristics has been established. The possibility of changing such characteristics by directional thermal annealing and optical irradiation is shown.

УДК 621.315.592

НЕОБЫЧНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФОРМЫ ЛИНИЙ В СПЕКТРАХ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ИОНОВ Gd^{3+} В ПОЛУПРОВОДНИКЕ $Pb_{1-x}Gd_xS$ ОТ МИКРОВОЛНОВОЙ МОЩНОСТИ: ПАРАМЕТРЫ ФОРМЫ И ВОЗМОЖНАЯ ПРИРОДА ЭФФЕКТА

© 2021 г. В. А. Уланов^{1, 2, *}, Р. Р. Зайнуллин¹, Т. А. Н. Хушея¹, И. В. Яцк²

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Казанский государственный энергетический университет”, Казань, Россия

² Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки

“Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

*E-mail: ulvlad@inbox.ru

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 27.08.2021 г.

В кристаллах узкозонного полупроводникового материала $Pb_{1-x}Gd_xS$ ($x = 1.3 \cdot 10^{-3}$) при температуре $T = 4.2$ К методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) обнаружена необычная зависимость формы резонансных линий центров Gd^{3+} от уровня микроволновой мощности в резонаторе спектрометра. Выполнен численный анализ формы линий наблюдаемых спектров ЭПР. Обсуждаются возможные причины обнаруженной зависимости.

DOI: 10.31857/S0367676521120358

ВВЕДЕНИЕ

Основным компонентом исследуемого полупроводникового материала, определяющим его физические свойства, является галенит (PbS). Он представляет собой прямозонный полупроводник из группы халькогенидов свинца ($A^{IV}B^{VI}$: PbS , $PbTe$ и $PbSe$), имеющих структуру каменной соли ($NaCl$) и узкую запрещенную зону ($E_g \approx 0.23–0.42$ эВ) [1]. Характерные для полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ малая ширина запрещенной зоны, малая эффективная масса и высокая подвижность свободных носителей заряда, большая величина статической диэлектрической проницаемости при относительно малой высокочастотной проницаемости, а также близость кристаллической решетки к состоянию термодинамической неустойчивости [2, 3] являются предпосылками для реализации в их объемах сложных физических процессов путем допирования различными примесями [1, 4, 5]. В частности, допирование халькогенидов свинца парамагнитными ионами с полузаполненными электронными $3d^5$ - и $4f^7$ -оболочками (Mn^{2+} , Eu^{2+} и Gd^{3+}) приводит к появлению в запрещенной зоне полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ глубоких состояний, а в их объемах — системы парамагнитных ионов замещения, связанных со свободными носителями заряда и друг с другом обменными взаимодей-

ствиями. Примесный ион Gd^{3+} , использованный в настоящей работе для допирования галенита, в ряду полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ выступает как ион неизовалентного катионного замещения и привносит в решетку допируемого полупроводника избыточный положительный заряд. Компенсация этого заряда в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ может происходить различным образом. Действенным является механизм, приводящий к образованию донорных дефектов с нулевой энергией активации [6] (в галените такими дефектами оказываются вакансии серы, поставляющие в зону проводимости два свободных электрона [1]). По этой причине примесь Gd^{3+} в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ некоторые авторы рассматривают как псевдодонорную. При этом отмечается удивительный факт, что присутствие небольшого количества примесного гадолиния в полупроводниках этой группы уменьшает количество “фоновых” дефектов в их кристаллической решетке.

Исследуя методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) влияние примеси гадолиния на дефектность кристаллов $Pb_{1-x}Gd_xS$ [7], мы обратили внимание на то, что форма и ширина линий спектра ЭПР кубических центров Gd^{3+} зависят от концентрации гадолиния. При концентрациях $x \leq 9 \cdot 10^{-4}$ резонансные

линии оказываются узкими ($\Gamma \approx 1-2$ мТл) и имеют форму Дайсона [8], характерную для проводящих материалов. В этом диапазоне концентраций ширина наблюдаемых линий слабо растет с повышением величины x . Таковую же Дайсонову форму имеют линии спектра Gd^{3+} в образцах $Pb_{1-x}Gd_xS$ с $x \geq 5 \cdot 10^{-3}$, но здесь ширина линий начинает резко возрастать с повышением величины x . При $x \approx 4 \cdot 10^{-3}$ линии принимают форму, получившую название “reversed Dyson shape” [9]. Во всех указанных случаях форма линий слабо зависит от величины микроволновой мощности, действующей на образец в резонаторе спектрометра ЭПР. Но было обнаружено, что в сравнительно узком диапазоне концентраций, $1.1 \cdot 10^{-3} \leq x \leq 1.5 \cdot 10^{-3}$, форма линий оказывается необычной и чрезвычайно сильно зависящей от микроволновой мощности, действующей на образец. В научной литературе мы не обнаружили сообщений о подобных зависимостях формы линий, что указывает на то, что обнаруженный эффект является новым и требует глубокого изучения различными физическими методами исследований. Казалось естественным начать исследования с экспериментального подтверждения повторяемости результатов выращивания монокристаллов $Pb_{1-x}Gd_xS$ с концентрациями, соответствующими указанным выше диапазонам ($x \leq 9 \cdot 10^{-4}$, $1.1 \cdot 10^{-3} \leq x \leq 1.5 \cdot 10^{-3}$ и $x \geq 5 \cdot 10^{-3}$), что, очевидно, требует выращивания новых образцов и проведения измерений методом ЭПР с вновь выращенными образцами. На данной стадии исследований необходимо описание наиболее характерных спектров ЭПР, сопровождаемое расчетами параметров соответствующих спиновых гамильтонианов. В случае образцов, демонстрирующих обнаруженную зависимость формы линий ЭПР от микроволновой мощности, необходимо моделирование этой зависимости и сравнение получаемых результатов с известными моделями. Решение указанных задач и было поставлено в качестве основной цели данного исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследуемые монокристаллы $Pb_{1-x}Gd_xS$ ($0 < x < 0.01$) были выращены вертикальным методом Бриджмена в индукционной установке для выращивания кристаллов “Донец-2” в кварцевых тиглях с конической формой нижнего конца. Примесь вводилась в шихту в виде тонкого порошка металлического гадолиния. Для обеспечения стехиометрии в приготавливаемую шихту вводилось необходимое количество серы. Все указанные компоненты были марки ОСЧ.

Образцы для исследований – $Pb_{1-x}Gd_xS$ ($x_1 = 3.2 \cdot 10^{-4}$ – образец № 1; $x_2 = 1.3 \cdot 10^{-3}$ – образец № 2; $x_3 = 9.5 \cdot 10^{-3}$ – образец № 3) – выкалывались из выращенных кристаллических буль с помо-

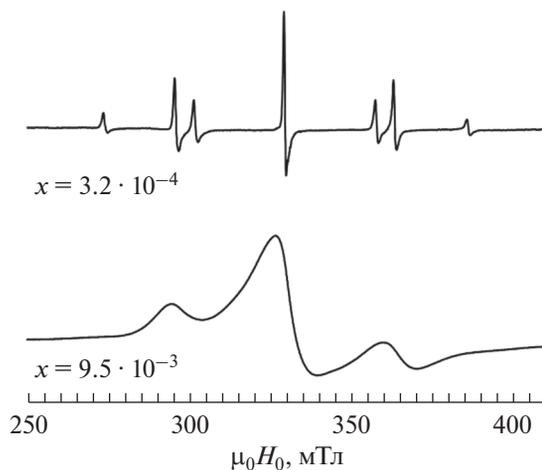


Рис. 1. Спектры ЭПР образцов № 1 и № 3 ($T = 4.2$ К; $H_0 \parallel \langle 001 \rangle$; $f_1 = 9336 \pm 5$ МГц; $f_3 = 9328 \pm 5$ МГц).

щью скальпеля и имели размеры $3 \times 3 \times 2$ мм³. Исследования проведены на спектрометре “E-12 Varian” ($f \approx 9.3$ ГГц, генерируемая клистроном микроволновая мощность ≈ 200 мВт). Спектры ЭПР регистрировались в трех температурных точках ($T_1 = 4.2$ К, $T_2 = 77$ К и $T_3 = 300 \pm 3$ К). Спектр ЭПР образца № 1, зарегистрированный в ориентации $H_0 \parallel \langle 001 \rangle$ при температуре $T = 4.2$ К, на частоте $f = 9336 \pm 2$ МГц и при микроволновой мощности в резонаторе ~ 0.1 мВт, показан на рис. 1 (верхний график). Здесь видны 7 линий тонкой структуры с относительными интенсивностями 7 : 15 : 12 : 16 : 12 : 15 : 7, что является характерным для центров Gd^{3+} ($4f^7$, $S = 7/2$, $^8S_{7/2}$) с кубической симметрией магнитных свойств. Наблюдаемый спектр и угловые зависимости положений линий в спектре ЭПР соответствуют спиновому гамильтониану

$$H_S = \beta_e g S H_0 + \frac{1}{60} b_4 (O_4^0 + 5O_4^4) + \frac{1}{1260} b_6 (O_6^0 - 21O_6^4), \tag{1}$$

представленному в декартовой системе координат с осями, параллельными кристаллографическим осям $\langle 001 \rangle$. Для образца № 1 параметры спинового гамильтониана (1), определенные при температуре 4.2 К, оказались следующими: $g(1) = 1.9919 \pm 0.0002$; $b_4(1) = -59.28 \pm \pm 0.05$ МГц; $b_6(1) = 0.08 \pm 0.05$ МГц (как видно, точность определения параметра b_6 оказалась низкой, поэтому в дальнейшем этот параметр не рассматривается). С повышением температуры эти параметры менялись: $g(77$ К) = 1.9914 ± 0.0003 ; $b_4(77$ К) = -58.6 ± 0.1 ; $g(300$ К) = 1.9912 ± 0.0005 ; $b_4(300$ К) = -53.9 ± 0.2 .

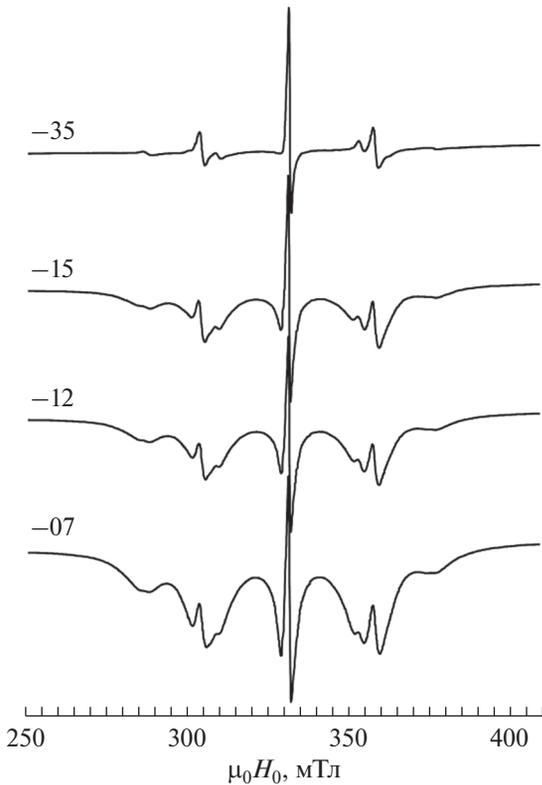


Рис. 2. Спектры ЭПР образца № 2 ($T = 4.2$ К; $f = 9336 \pm 3$ МГц; $H_0 \parallel \langle 001 \rangle$), зарегистрированные при различных уровнях микроволновой мощности P_{mw} (в дБ).

На рис. 1 помимо спектра образца № 1 показан также спектр образца № 3, имеющего на порядок более высокую концентрацию гадолиния. Он представлен широкими линиями тонкой структуры, явно принадлежащими центрам гадолиния, но демонстрирующими признаки так называемого “обменного сужения спектра”. Этот эффект связан с тем, что с повышением концентрации примесного гадолиния в объеме исследуемого образца, кроме одиночных центров Gd^{3+} , образуется большое число различно ориентированных обменно-связанных пар ионов Gd^{3+} или более сложных кластерных структур. В результате в спектре ЭПР образца появляется большое число дополнительных неразрешенных линий.

В трех указанных выше температурных точках формы резонансных линий спектров образцов № 1 и № 3 не претерпевали качественных изменений при варьировании микроволновой мощности в резонаторе (P_{mw}) в пределах от 0.1 до 40 мВт (в спектрометре ЭПР изменение мощности осуществляется путем ослабления мощности микроволнового генератора волноводным аттенуатором). Совершенно другая картина наблюдалась при 4.2 К в спектрах ЭПР образца № 2. Здесь форма резонансных линий чрезвычайно сильно зави-

села от уровня P_{mw} (рис. 2). При $P_{mw} \approx 0.1$ мВт (ослабление: -35 дБ) резонансные линии спектра ЭПР образца № 2 имели классическую (дайсонову) форму, обычно реализующуюся в средах с высокой электрической проводимостью. Параметры спинового гамильтониана, соответствующие этому “классическому” спектру, оказались следующими: $g(2) = 1.9917 \pm 0.0002$; $b_4(2) = -59.19 \pm 0.05$.

Повышение уровня P_{mw} при $T = 4.2$ К приводило к качественным изменениям формы резонансных линий образца № 2. Характер этих изменений представлен на рис. 2, где показаны спектры ЭПР, соответствующие различным коэффициентам ослабления мощности микроволнового генератора спектрометра ($P_{ген} \approx 200$ мВт). Как оказалось, очертания наблюдаемых линий ЭПР можно получить путем наложения друг на друга модельных спектров нескольких видов. В качестве первого в этой суммарной картине выступает спектр, зарегистрированный при -35 дБ (рис. 2, верхний график). Очертания резонансных линий других модельных спектров имеют форму “инвертированного колокола”, их относительные интегральные интенсивности соответствуют ряду $7 : 15 : 12 : 16 : 12 : 15 : 7$. В частности, второй спектр в этой суммарной картине имеет семь инвертированных колоколообразных линий, положения которых совпадают с соответствующими линиями первого спектра. Согласно теории Дайсона [8], колоколообразная форма линий (с положительной фазой, $\alpha > 0$) является характерной для спектров ЭПР электронов проводимости в металлах в случаях, когда длина свободного пробега электронов больше толщины скин-слоя. Но здесь во втором модельном спектре наблюдается дайсонова форма, содержащая в основном дисперсионную составляющую и характеризуемая отрицательной фазой ($\alpha \approx -50$). Важно также и то, что число спектральных линий во втором модельном спектре равно семи, в то время как спектр ЭПР электронов проводимости обычно представляется единственной линией. В качестве третьего модельного спектра выступает широкая линия с формой “инвертированного колокола”.

Особо отметим, что резкие зависимости формы линий от микроволновой мощности наблюдались во всех ориентациях образца № 2, но только при температуре 4.2 К. При температурах 77 и 300 К таких зависимостей не обнаружено.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассматривая спектр, зарегистрированный при -7 дБ (рис. 2), как сумму наложенных друг на друга спектров ЭПР нескольких ансамблей парамагнитных центров различной природы, мы чис-

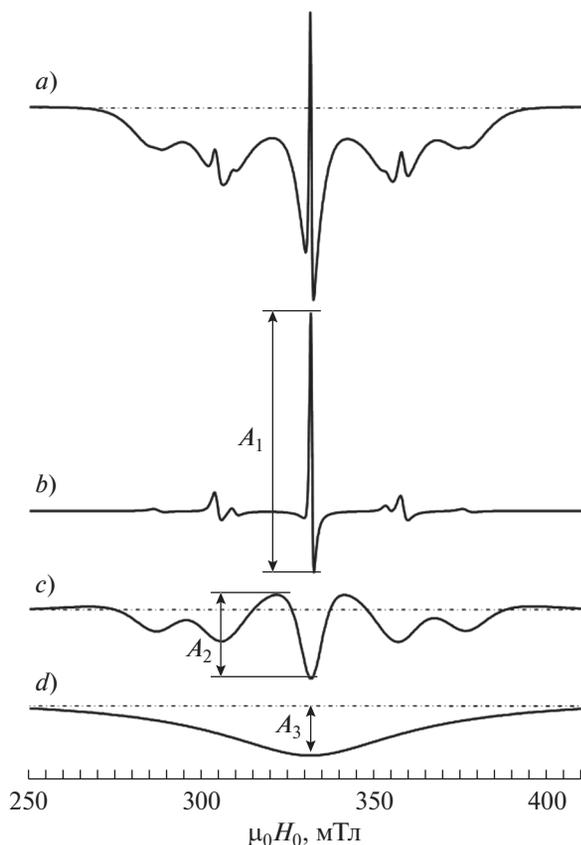


Рис. 3. Результат симуляции спектра ЭПР образца № 2 ($T = 4.2$ К; $f = 9332$ МГц, $H_0 \parallel \langle 001 \rangle$, -7 дБ).

ленно промоделировали его форму. Результаты симуляции представлены на рис. 3 и 4.

На рис. 3 видно, что экспериментальный спектр ЭПР, зарегистрированный при -7 дБ (рис. 3а), образуется в результате наложения трех графиков (рис. 3б–3г). График на рис. 3б полностью повторяет очертания экспериментального спектра, показанного в верхней части рис. 2 и соответствующего ослаблению волны на 35 дБ. Спектральные линии на этом графике представляют собой первую производную, df/dH , от функции

$$f_1 = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_1 + \alpha(H - H_r)}{\Gamma_1^2 + (H - H_r)^2}, \quad (2)$$

соответствующей дайсоновой форме линий ЭПР с $\alpha > 0$. В выражении (2): Γ_1 – полуширина линии, α – параметр асимметрии, представляющий собой отношение сигналов дисперсии и абсорбции (D/A). Если линиям ЭПР на графике б присвоить номера в порядке “слева направо”, то соответствующие этим номерам линии были смоделированы следующими параметрами функции формы (2): $\Gamma_1(1) = 2.8$; $\Gamma_1(2) = 1.7$; $\Gamma_1(3) = 1.8$; $\Gamma_1(4) = 0.7$; $\Gamma_1(5) = 1.8$; $\Gamma_1(6) = 1.7$; $\Gamma_1(7) = 2.7$ (в мТл); $\alpha(1-7) = 2.5$. Интегральные амплитуды линий 1–

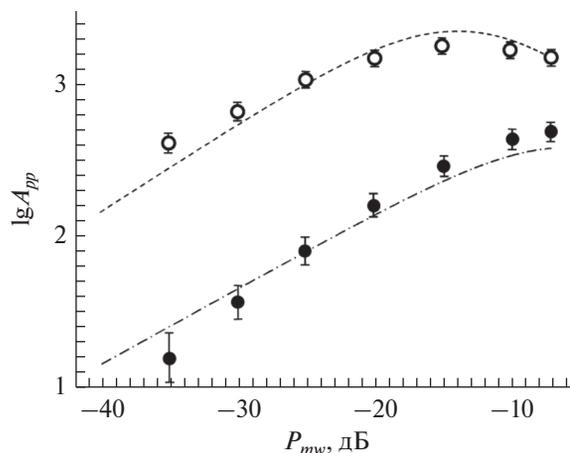


Рис. 4. Зависимость амплитуд A_1 и $A_{23} = A_2 + A_3$, определенных на рис. 3, от уровня микроволновой мощности P_{mw} .

7 приблизительно соответствовали соотношениям $7 : 15 : 12 : 16 : 12 : 15 : 7$. На рис. 3в линии также были представлены как первая производная функции (2) по магнитному полю, но для получения формы “инвертированный колокол” параметр α пришлось взять с отрицательным знаком. Эти линии были охарактеризованы параметрами: $\Gamma_1(1) = 2.2$; $\Gamma_1(2) = 1.9$; $\Gamma_1(3) = 2.0$; $\Gamma_1(4) = 1.1$; $\Gamma_1(5) = 2.0$; $\Gamma_1(6) = 1.9$; $\Gamma_1(7) = 2.2$ (в мТл); $\alpha(1-7) = -50$. График d был представлен как сумма двух графиков, каждый из которых соответствовал одной симметричной функции

$$f_2 = -\frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_2^2}{\Gamma_2^2 + (H - H_r)^2}. \quad (3)$$

Один из этих графиков был охарактеризован параметром $\Gamma_2(1) = 45$, другой – параметром $\Gamma_2(2) = 25$ (в мТл). Отношение амплитуд этих симметричных линий равнялось $2 : 1$.

Установлено, что параметры формы линий, необходимые для описания экспериментальных спектров, зарегистрированных при указанных на рис. 2 значениях P_{mw} , для всех этих спектров остаются неизменными. Пропорционально меняются лишь амплитуды соответствующих линий. На рис. 4 построены зависимости амплитуд A_1 и $A_{23} = A_2 + A_3$ от P_{mw} . Зависимости $A_1(P_{mw})$ соответствуют экспериментальные точки в виде светлых окружностей, а зависимости $A_{23}(P_{mw})$ – зачерненные окружности. Взаимное расположение экспериментальных точек на рис. 4 указывает на присутствие эффекта насыщения линий. Поэтому для теоретического описания зависимости амплитуды первой производной сигнала ЭПР, A'_{pp} , от P_{mw} была использована функция дайсоновской формы, включающая фактор насыщения $p = \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$ [10],

где H_1 — амплитуда магнитной компоненты микроволнового поля в резонаторе. С учетом того, что величина H_1^2 пропорциональна P_{mw} , для искомой функции $A'_{pp} = f(P_{mw})$ было получено выражение

$$A'_{pp} = C_1 \frac{\sqrt{C_2 P_{mw}}}{(1 + C_2 P_{mw})^{3/2}}, \quad (4)$$

где C_1 и C_2 определены соотношениями пропорциональности,

$$C_1 \propto \pi v_0 T_2^2 \chi_0 \frac{1}{\gamma \sqrt{T_1 T_2} 4\sqrt{3}}, \quad C_2 \propto \gamma^2 T_1 T_2.$$

Подчеркнем, что равенство (4) соответствует магнитно-дипольному механизму резонансного поглощения.

Методом наименьших квадратов были получены значения коэффициентов C_1 и C_2 для двух наборов экспериментальных точек. Первому набору точек (светлые окружности) соответствуют значения $C_1 = 8.19 \cdot 10^3$ мм и $C_2 = 0.125$ мВт⁻¹. Второму набору (зачерненные окружности) — $C_1 = 9.03 \cdot 10^2$ мм и $C_2 = 0.009$ мВт⁻¹. Из рис. 3 видно, что в области малых значений P_{mw} экспериментальные точки не лежат на соответствующих теоретических кривых. В то время как точки в виде светлых окружностей оказались смещенными вверх, точки в виде зачерненных окружностей сместились вниз. Но наиболее странным является то, что фаза семи сателлитных линий, определяемая параметром α , оказалась отрицательной.

Известно [10], что присутствие дисперсионной компоненты с положительной фазой в сигнале ЭПР может говорить, как минимум, о трех возможных образцах и об ограниченном проникновении СВЧ волн в глубь образца, определяемом толщиной скин-слоя, малой по сравнению с размерами этого образца (механизм Дайсона); 2) о неоднородном уширении линий ЭПР; 3) о реализации механизмов резонансного поглощения микроволновой мощности не магнитной природы.

Поскольку наблюдавшаяся для сателлитных линий форма не описывается функцией (2), ответственными за их необычную форму могут оказаться механизмы не магнитной природы. Механизмы поглощения микроволновой мощности такого типа наблюдались в металлах и в квантовых ямах, созданных в полупроводниках с достаточно высокой проводимостью. Среди них наиболее вероятными кажутся два механизма: резонансное поглощение микроволновой мощности, индуцируемое наведенными в образце токами СВЧ, и резонансное поглощение по поляризационному механизму [10]. Анизотропное спин-орбитальное взаимодействие и обменное взаимодей-

ствие между носителями заряда и локализованными спиновыми моментами могут приводить к резонансным переходам под влиянием токов, индуцированных в полупроводнике электромагнитным микроволновым полем, и к зависимости электрической проводимости материала от спиновой поляризации носителей заряда. Последняя меняется при резонансе в зависимости от величины внешнего статического магнитного поля, следствием чего является появление поляризационной компоненты в сигнале ЭПР. Такой механизм резонансного поглощения может приводить к более значительному поглощению мощности электромагнитной волны в резонаторе спектрометра, чем поглощение по механизму магнитно-дипольных переходов. Но, как следует из сказанного выше, резонансные переходы по этому механизму возможны только между состояниями, представляющими собой смесь состояний локализованных моментов, связанных с примесными ионами Gd³⁺, и состояний делокализованных моментов (электронов проводимости).

К сожалению, полученных в данной работе экспериментальных данных недостаточно для однозначной интерпретации дисперсионных компонент с отрицательной фазой, наблюдаемых в спектрах ЭПР центров Gd³⁺ в кристалле Pb_{1-x}Gd_xS ($x = 1.3 \cdot 10^3$). Планируется продолжение исследований с целью получения дополнительной информации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кайданов В.И., Равич Ю.И. // УФН. 1985. Т. 145. № 1. С. 51.
2. Bozin E.S., Malliakas C.D., Souvatzis P. et al. // Science. 2010. V. 330. P. 1660.
3. Zhang Y., Xuezhong K., Kent P.R.C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. Art. № 175503.
4. Волков Б.А., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. // УФН. 2002. Т. 172. № 8. С. 875.
5. Heremans J.P., Jovovic V., Toberer E.S. et al. // Science. 2008. V. 321. P. 554.
6. Заячук Д.М., Добрянский О.А. // ФТП. 1998. Т. 32. С. 1331.
7. Ulanov V.A., Yatsyk I.V., Zainullin R.R., Sinicin A.M. // Proc. Intern. Conf. "Modern Development of Magnetic Resonance 2018". (Kazan, 2018). P. 92.
8. Barnes S.E. // Adv. Phys. 1981. V. 30. P. 801.
9. Zevin V., Suss J.T. // Phys. Rev B. 1986. V. 34. P. 7260.
10. Wilamowski Z., Solnica M., Michaluk E. et al. // Semicond. Sci. Technol. 2011. V. 26. Art. No. 064009.

Unusual dependence of the shape of the electron paramagnetic resonance spectra lines of Gd^{3+} ions in a semiconductor $Pb_{1-x}Gd_xS$ on the microwave power: shape parameters and the possible nature of the effect

V. A. Ulanov^{a, b, *}, R. R. Zainullin^a, T. A. H. Housheya^a, I. V. Yatsyk^b

^a *Kazan State Power Engineering University, Kazan, 420066 Russia*

^b *Zavoisky Physical-Technical Institute, Kazan Scientific Center of RAS, Kazan, 420029 Russia*

**e-mail: ulvlad@inbox.ru*

In a crystals of a narrow-band semiconductor material $Pb_{1-x}Gd_xS$ ($x = 1.3 \cdot 10^{-3}$) at a temperature $T = 4.2$ K an unusual dependence of the resonant lines' shapes of Gd^{3+} centers on the microwave power level in resonator of spectrometer was found by the electron paramagnetic resonance (EPR) method. A numerical analysis of the EPR spectra lines shapes observed has been performed. Possible reasons of the effect are discussed.

УДК 621.315.592

ВЗАИМНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ Mn^{2+} И Gd^{3+} В УЗКОЗОННОМ ПОЛУПРОВОДНИКЕ $Pb_{1-x-y-z}Cu_xMn_yGd_zS$: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

© 2021 г. В. А. Уланов^{1, 2, *}, Р. Р. Зайнуллин¹, И. В. Яцык², Т. А. Н. Хушея¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Казанский государственный энергетический университет”, Казань, Россия

²Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

*E-mail: ulvlad@inbox.ru

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 27.08.2021 г.

В образцах смешанного кристалла $Pb_{1-x-y-z}Cu_xMn_yGd_z$ ($x \approx 3 \cdot 10^{-3}$, $y \approx z \approx 1.5 \cdot 10^{-4}$) методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса обнаружены ярко выраженный магнеторезистивный эффект и необычные температурные зависимости формы спектральных линий парамагнитных центров Gd^{3+} и Mn^{2+} . Определены параметры спиновых гамильтонианов и формы спектральных линий исследуемых центров.

DOI: 10.31857/S036767652112036X

ВВЕДЕНИЕ

Исследуемый смешанный кристалл $Pb_{1-x-y-z}Cu_xMn_yGd_z$ синтезирован на основе кристалла галенита (PbS), относящегося к группе халькогенидов свинца ($A^{IV}B^{VI}$) [1]. Эта группа кристаллов имеет структуру каменной соли ($NaCl$) и характеризуется узкими запрещенными зонами ($E_g \approx 0.23-0.42$ эВ), высокой решеточной поляризуемостью, малой эффективной массой электронов и высокой их подвижностью. В их электронной структуре обычно присутствуют большое количество энергетических уровней собственных дефектов в запрещенной и в разрешенных зонах [2]. Кроме того, им характерны большая величина статической диэлектрической проницаемости и значительное различие между статической и высокочастотной диэлектрическими проницаемостями. Поскольку в рассматриваемом ряду кристаллов наблюдались признаки термодинамической неустойчивости [3, 4], существует возможность синтеза в их объемах новых наноскопических структур [5] путем их одновременного допирования несколькими видами примесей.

Несмотря на то, что халькогениды свинца долгое время были в центре внимания большого ко-

личества исследователей, интерес к ним не ослабевает и в настоящее время. Этот интерес связан с обнаружением новых возможностей использования халькогенидов свинца в качестве эффективных термоэлектрических преобразователей и материалов для создания новых приборов нанoeлектроники и спинтроники [6]. В отличие от других кристаллов группы халькогенидов свинца, физические свойства галенита до сих пор остаются малоизученными. В то время как выполненные к данному моменту исследования позволяют в какой-то мере прогнозировать результаты допирования галенита примесными атомами одного вида (см., например, [2, 7]), они не дают возможности предсказать результаты его одновременного допирования несколькими примесями. В такой ситуации практически безнадежными оказываются попытки предсказания результатов двойного или тройного допирования галенита парамагнитными ионами различной природы.

Но кажется вероятным, что одновременное допирование такого узкозонного полупроводника с метастабильной кристаллической решеткой как галенит двумя различными парамагнитными примесями может привести к реализации новых кинетических процессов, связанных с обменными

и анизотропными спин-орбитальными взаимодействиями [8]. Особый интерес вызывает случай, когда одной из допирующих компонент является парамагнитный ион из группы железа (например, Mn^{2+}), а другой компонентой является редкоземельный ион (например, Gd^{3+}).

В данной работе в качестве объекта исследования был выбран смешанный кристалл $Pb_{1-x-y-z}Cu_xMn_yGd_z$, где медь является акцепторной примесью. Целью данной работы явился поиск новых эффектов, связанных с обменными и спин-орбитальными взаимодействиями и приводящих к взаимной зависимости физических свойств глубоких примесных центров Gd^{3+} и Mn^{2+} , созданных в монокристаллическом сплаве $Pb_{1-x}Cu_xS$ в результате его дополнительного двойного допирования. Такой полупроводниковый материал интересен тем, что его физическими свойствами можно управлять путем изменения типа основных носителей заряда и их концентраций [9, 10]. Так как центры Gd^{3+} и Mn^{2+} являются парамагнитными, в качестве основного метода данного исследования был выбран метод спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для выращивания исследуемых кристаллов был выбран вертикальный метод Бриджмена. Были использованы кварцевые тигли конической формы. Выращенные кристаллы соответствовали химической формуле $Pb_{1-x-y-z}Cu_xMn_yGd_z$: 1) $x \approx 3 \cdot 10^{-3}$, $y \approx z \approx 1.5 \cdot 10^{-4}$; 2) $x \approx 3 \cdot 10^{-3}$, $y = 0$, $z \approx 1.5 \cdot 10^{-4}$. Примесь меди вводилась в шихту в виде соединения Cu_2S , а примеси гадолиния и марганца в виде тонких порошков соответствующих металлов. Кроме того, в шихту вводилось некоторое количество серы, необходимое для обеспечения стехиометрии. Все компоненты шихты были химически чистыми. Приготовленная шихта загружалась в кварцевый тигель и отжигалась при $T = 250^\circ C$ в течение 3 ч в условиях откачки вакуумным насосом ($2.3 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.). Затем тигель запаивался и помещался в ростовую камеру установки "До-нец-2", где он перемещался вертикально вниз в тепловом поле с температурным градиентом 250 град/см. Скорость опускания тигля равнялась 1.2 см/ч.

Исследования были выполнены методом ЭПР на спектрометре ER200SRC (EMX/plus, Bruker) с контроллером температуры ITC503S (Oxford instruments) в X-диапазоне. Монокристаллические образцы вырезались из полученной кристаллической були скальпелем и имели форму прямоугольного параллелепипеда с приблизительными

размерами $3.5 \times 3.5 \times 2$ мм³. Поверхности образцов оказывались плоскими и блестящими и совпадали с кристаллографическими плоскостями (001). Приготовленные образцы укреплялись на вертикальном кварцевом держателе так, чтобы повороты держателя вокруг оси позволяли устанавливать образец в резонаторе спектрометра в трех главных направлениях, $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$, $\vec{H}_0 \parallel \langle 111 \rangle$, $\vec{H}_0 \parallel \langle 110 \rangle$.

Спектры ЭПР образца кристалла $Pb_{1-x-y-z}Cu_xMn_yGd_z$ ($x \approx 3 \cdot 10^{-3}$, $y \approx z \approx 1.5 \cdot 10^{-4}$, образец № 1), зарегистрированные в ориентации $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$ при микроволновой мощности в резонаторе $P = 2$ мВт, показаны на рис. 1 и 2. На рис. 1 показаны спектры, зарегистрированные при температурах 5 (верхний график) и 50 К (нижний график). Здесь во вставках показаны участки графиков с наложенными друг на друга спектрами исследуемых центров Gd^{3+} и Mn^{2+} . Здесь же, для определения принадлежности наблюдаемых линий ЭПР, помещены диаграммы с положениями и относительными интенсивностями линий спектров исследуемых центров. На низкополевом участке спектра ЭПР, зарегистрированного при $T = 5$ К (рис. 1а), видна узкая колоколообразная линия, возникающая из-за наличия в объеме исследуемого образца микроскопических включений металлического свинца, находящегося в сверхпроводящем состоянии. На спектре, представленном на рис. 1б, эта линия отсутствует, так как критическая температура для металлического свинца не превышает 7 К. Обсуждаемые спектры ЭПР оказались наложенными на плавную кривую, указывающую на то, что в кристалле указанного состава реализовался магниторезистивный эффект. Очертания этой кривой не меняются при изменениях направления внешнего постоянного магнитного поля, однако зависят от температуры.

На рис. 2 показаны спектры ЭПР образца № 1, зарегистрированные при нескольких значениях температуры в ориентации $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$. Наблюдаемые здесь спектры центров Gd^{3+} ($S^{Gd} = 7/2$, основной мультиплет 8S) состоят из семи линий с относительными интегральными интенсивностями, приблизительно соответствующими ряду 7 : 15 : 12 : 16 : 12 : 15 : 7. Угловые зависимости положений этих линий в спектрах меняются при вращении образца вокруг кристаллографической оси $\langle 110 \rangle$ характерным образом, указывающим на кубическую симметрию магнитных свойств центров Gd^{3+} . Однако этот факт может говорить только об усредненной картине, поскольку ЭПР не может зафиксировать молекулярные движения с периодами, намного меньшими периода электромагнитной волны в резонаторе спектрометра.

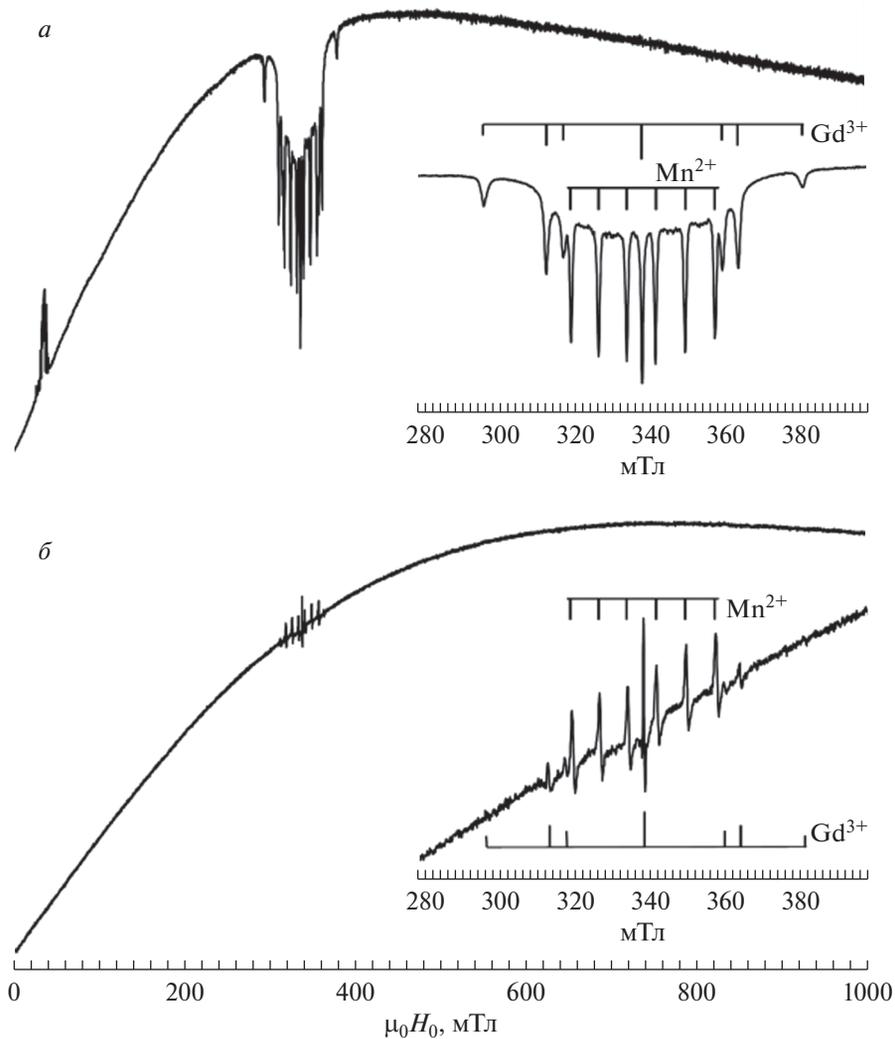


Рис. 1. Спектры ЭПР монокристаллического образца $\text{Pb}_{1-x-y-z}\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{Gd}_z$ ($x \approx 3 \cdot 10^{-3}$, $y \approx z \approx 1.5 \cdot 10^{-4}$), зарегистрированные на частоте $f = 9.433 \pm 2$ ГГц в ориентации $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$ при двух значениях температуры: $T_1 = 5$ (а) и 50 К (б).

Как оказалось, наблюдаемые угловые зависимости положений линий ЭПР центров Gd^{3+} описываются спиновым гамильтонианом (СГ)

$$H_S = \beta_e g S H_0 + \frac{1}{60} b_4 (O_4^0 + 5O_4^4) + \frac{1}{1260} b_6 (O_6^0 - 21O_6^4), \quad (1)$$

представленным в декартовой системе координат с осями, параллельными кристаллографическим осям $\langle 001 \rangle$. В СГ (1): β_e – величина магнетона Бора; g – фактор спектроскопического расщепления (g -фактор); b_4 и b_6 – параметры тонкой структуры спектра ЭПР.

На спектрах ЭПР образца № 1, представленных на рис. 2, кроме линий центров Gd^{3+} , присутствуют шесть линий одинаковой интенсивности. Поскольку положения этих линий не зависят от

ориентации кристалла относительно постоянного внешнего магнитного поля, можно говорить о кубической симметрии центра, ответственного за их появление. Очевидно, что эти линии принадлежат центрам Mn^{2+} . Действительно, марганец характеризуется электронным спиновым моментом $S^{\text{Mn}} = 5/2$ и ядерным спиновым моментом $I^{\text{Mn}} = 5/2$. Как следует из рис. 2, здесь из линий тонкой структуры спектра ЭПР, которые связаны с пятью “разрешенными” электронными переходами типа $|M_S\rangle \leftrightarrow |M_S - 1\rangle$, наблюдаются только линии для резонансных переходов $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ с $\Delta m_I = 0$. Последнее, очевидно, можно объяснить наложением соответствующих линий ЭПР друг на друга. Подобная ситуация может реализоваться тогда, когда ионы Mn^{2+} оказываются в кристаллических полях кубической группы симметрии (O_h), взаимо-

действие с которыми характеризуется очень малой величиной постоянной тонкой структуры спектра. Из сказанного выше следует, что наблюдаемые спектры ЭПР центров Mn^{2+} могут быть описаны спиновым гамильтонианом

$$H = g\beta HS + ASI - g_n\beta_n HI, \quad (2)$$

где A – константа сверхтонкой структуры, g_n – ядерный g -фактор, β_n – ядерный магнетон Бора.

На рис. 1 и 2 обращают на себя внимание необычные формы линий ЭПР центров Gd^{3+} и Mn^{2+} , а также необычные температурные изменения формы этих линий. Например, в спектрах ЭПР, зарегистрированных при температуре 5 К, все резонансные линии центров Mn^{2+} и Gd^{3+} имеют форму “перевернутого (инвертированного) колокола”. При температуре $T = 20$ К (рис. 2) линии центров Mn^{2+} приобретают классическую форму сигнала поглощения, обычно наблюдаемого в диэлектрических материалах, в то время как форма линий Gd^{3+} остается пока неизменной. При $T = 40$ К форма резонансных линий Mn^{2+} оказывается “дайсоновой”, а при $T = 50$ К “дайсоновскую” форму приобретают также линии Gd^{3+} . При температурах $T \geq 100$ К все линии ЭПР в образце № 1 оказываются не наблюдаемыми.

Была предпринята попытка описать формы линий наблюдаемых спектров ЭПР центров Gd^{3+} и Mn^{2+} с помощью функции df/dH , где:

$$f = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma + \alpha(H - H_r)}{\Gamma^2 + (H - H_r)^2}, \quad (3)$$

Γ – полуширина линии, α – параметр асимметрии, H – текущее значение напряженности внешнего магнитного поля, действующего на образец в резонаторе спектрометра, H_r – резонансное значение этого поля. Выражение (3) обычно позволяет описать формы линий ЭПР в проводящих средах в случаях, когда резонансное поглощение микроволновой мощности происходит по магнито-дипольному механизму. Однако в представленных на рис. 2 спектрах обнаружены такие необычные температурные трансформации формы резонансных линий, которые, как оказалось, не могут быть описаны данной функцией f . Описание оказывается возможным лишь в предположении, что параметр α принимает достаточно большие по величине отрицательные значения ($\alpha \approx -50$). Однако физическая природа такого исключительного значения этого параметра, судя по нашему обзору литературы, пока не ясна.

Экспериментальных величины параметров спиновых гамильтонианов (1) и (2) и параметры формы линий спектров ЭПР центров Gd^{3+} и Mn^{2+} приведены в табл. 1 и табл. 2, соответственно. В этих таблицах символ (*) подчеркивает тот факт, что параметр α функции (3) был взят с отрица-

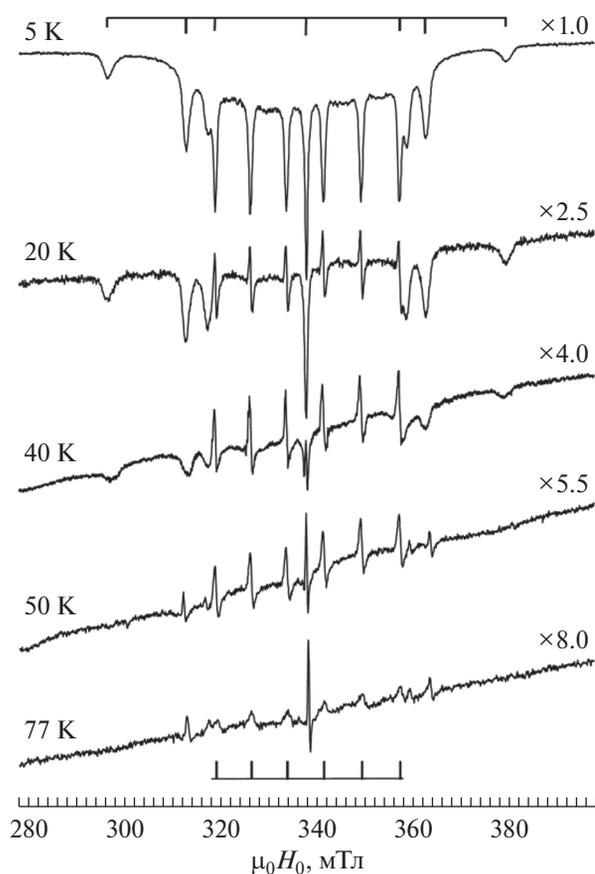


Рис. 2. Температурные изменения формы линий ЭПР центров Mn^{2+} и Gd^{3+} в образце $Pb_{1-x-y-z}Cu_xMn_yGd_z$ ($x \approx 3 \cdot 10^{-3}$, $y \approx z \approx 1.5 \cdot 10^{-4}$) в ориентации $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$.

тельным знаком. В табл. 1 линии спектра центров Gd^{3+} пронумерованы слева направо. Поскольку параметры линий 5–7 подобны параметрам линий 3–1, соответственно, в данной таблице представлена информация только о линиях 1–4. В табл. 2 все шесть линий марганца имели примерно одинаковые значения параметров Γ и α .

Здесь следует подчеркнуть, что в других образцах $Pb_{1-x-y-z}Cu_xMn_yGd_z$, где концентрация меди была заметно выше или ниже значения $x \approx 3 \cdot 10^{-3}$, описанных выше эффектов не наблюдалось.

Спектры ЭПР монокристаллического образца $Pb_{1-x-z}Cu_xGd_z$ ($x \approx 3 \cdot 10^{-3}$, $z \approx 1.5 \cdot 10^{-4}$, образец № 2, примеси марганца нет), зарегистрированные в ориентации $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$ при трех значениях температуры, представлены на рис. 3. Как видно, в этом образце нет заметных проявлений магниторезистивного эффекта. Кроме того, в спектрах ЭПР образца № 2 форма линий ЭПР центров Gd^{3+} является “дайсоновской” и резких изменений формы линий ЭПР от температуры не наблю-

Таблица 1. Параметры спектров ЭПР центров Gd^{3+}

Параметры	Температура кристалла, К				
	5	20	40	50	77
Γ_1 , мТл	22 ± 2	23 ± 3	24 ± 3	—	—
α_1	$\approx -50^*$	$\approx -50^*$	$\approx -50^*$	—	—
Γ_2 , мТл	15 ± 2	16 ± 2	22 ± 3	6 ± 1	8 ± 1
α_2	$\approx -50^*$	$\approx -50^*$	$\approx -50^*$	1.5 ± 0.4	1.5 ± 0.4
Γ_3 , мТл	15 ± 2	17 ± 2	23 ± 3	6 ± 1	7 ± 1
α_3	$\approx -50^*$	$\approx -50^*$	$\approx -50^*$	1.5 ± 0.4	1.5 ± 0.4
Γ_4 , мТл	10 ± 1	11 ± 1	11 ± 2	4 ± 0.5	4 ± 0.5
α_4	$\approx -50^*$	$\approx -50^*$	$\approx -50^*$	1.3 ± 0.3	1.3 ± 0.3
g	1.992(8)	1.992(7)	1.992(5)	1.992(3)	1.992(1)
b_4 , МГц	59.2 ± 0.2	58.8 ± 0.3	58.3 ± 0.5	58 ± 1	—
b_6 , МГц	~ 1	~ 1	—	—	—

Таблица 2. Параметры спектров ЭПР центров Mn^{2+}

Параметры	Температура кристалла, К				
	5	20	40	50	77
Γ , мТл	$11 \pm$	4.5 ± 0.5	6.2 ± 0.7	8 ± 1	~ 15
α	$\approx -50^*$	0 ± 0.1	0.6 ± 0.2	1.3 ± 0.3	~ 2.5
g	1.994(2)	1.994(1)	1.993(9)	1.993(7)	1.993(5)
A , МГц	213 ± 5	213 ± 2	213 ± 3	213 ± 4	213 ± 6

дается, хотя параметры спиновых гамильтонианов с температурой меняются более заметным образом. Примечательно еще одно отличие в спектрах ЭПР

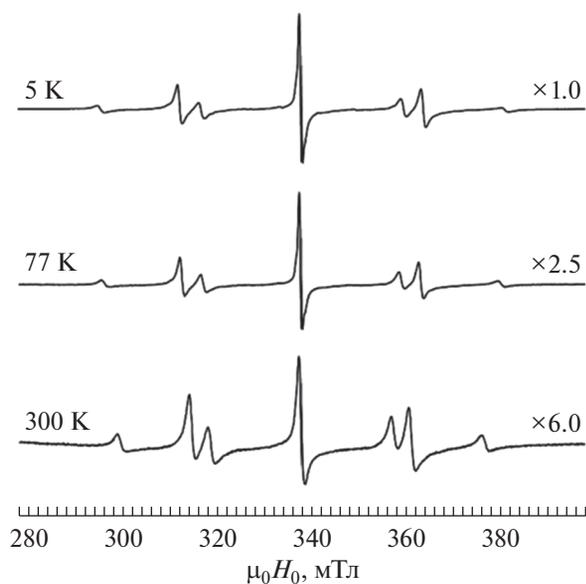


Рис. 3. Спектры ЭПР центров Gd^{3+} образца $Pb_{1-x-z}Cu_xGd_z$ ($x \approx 3 \cdot 10^{-3}$, $z \approx 1.5 \cdot 10^{-4}$), ориентация $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$, частота $f \approx 9.334$ ГГц.

центров Gd^{3+} в образцах № 1 и № 2. Оно заключается в том, что в образце № 2 линии ЭПР центров Gd^{3+} наблюдаются при температурах 300 К и выше, в то время как в образце № 1 они оказываются практически невидимыми при $T > 77$ К. Таким образом, для образца № 1 характерны качественные резкие температурные изменения формы резонансных линий центров Gd^{3+} и существенное понижение температуры, выше которой резонансные линии этих центров не наблюдаются. Очевидно, что эти два факта свидетельствуют о необычно сильном влиянии центров Mn^{2+} на магнитные свойства центров Gd^{3+} . Сильное влияние центров Gd^{3+} на центры Mn^{2+} проявилось в качественных резких изменениях формы линий Mn^{2+} от температуры. Изменения формы происходят в достаточно узких температурных диапазонах 5–20 и 40–50 К, что свидетельствует о том, что именно в этих диапазонах в образце № 1 происходят изменения в механизмах кинетических процессов, связанных с примесными центрами Mn^{2+} и Gd^{3+} .

Таким образом, основным результатом данной работы является обнаружение сильной взаимной зависимости свойств примесных центров Mn^{2+} и Gd^{3+} в узкозонном полупроводнике $Pb_{1-x-y-z}Cu_xMn_yGd_zS$, наблюдаемой при концентрации меди $x \approx 3 \cdot 10^{-3}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. М.: Наука, 1968. 384 с.
2. Кайданов В.И., Равич Ю.И. // УФН. 1985. Т. 145. № 1. С. 51.
3. Bozin, E.S., Malliakas C.D., Souvatzis P. et al. // Science. 2010. V. 330. P. 1660.
4. Zhang Yi, Xuezhong Ke, Kent P.R.C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. Art. No. 175503.
5. Biswas K., He J., Blum I.D. et al. // Nature. 2012. V. 489. P. 414.
6. Mukherjee S., Li D., Gautam A. et al. Lead salt thin film semiconductors for microelectronic applications. Kerala: Transworld Research Network 37/661, 2010. 88 p.
7. Pei Yan-Ling, Liu Yong // J. Alloys Compounds. 2012. V. 514. P. 40.
8. Kossut J., Gaj J.A. Introduction to the physics of diluted magnetic semiconductors. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. 469 p.
9. Голенищев–Кутузов В.А., Сеницин А.М., Лабутина Ю.В., Уланов В.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 7. С. 852; Golenishchev-Kutuzov V.A., Sennicyn A.M., Labutina Yu.V., Ulanov V.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 7. P. 761.
10. Сеницин А.М., Зайнуллин Р.Р., Уланов В.А. // Пробл. энергетики. 2018. Т. 20. № 7–8. С. 124.

Mutual dependence of properties of Mn^{2+} and Gd^{3+} impurity ions in a narrow-band semiconductor $Pb_{1-x-y-z}Cu_xMn_yGd_zS$: study using electron paramagnetic resonance spectroscopy

V. A. Ulanov^{a, b, *}, R. R. Zainullin^a, I. V. Yatsyk^b, T. A. Housheya^a

^a Kazan State Power Engineering University, Kazan, 420066 Russia

^b Zavoisky Physical-Technical Institute, Kazan Scientific Center of RAS, Kazan, 420029 Russia

*e-mail: ulvlad@inbox.ru

A pronounced magnetoresistive effect and unusual temperature changes in the shapes of spectral lines of the Gd^{3+} and Mn^{2+} paramagnetic centers were found by EPR method in the mixed $Pb_{1-x-y-z}Cu_xMn_yGd_z$ ($x \approx 3 \cdot 10^{-3}$, $y \approx z \approx 1.5 \cdot 10^{-4}$) crystalline samples. The spin-Hamiltonians parameters and parameters of the spectral lines of the centers under study have been determined.

УДК 538.9

НОВЫЕ РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ МЕТАЛЛОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПИРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА С ВКЛЮЧЕНИЕМ АТОМОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ Ni И Co

© 2021 г. И. В. Запороцкова^{1, *}, Л. В. Кожитов², Н. П. Борознина¹,
О. А. Какорина¹, С. В. Борознин¹, Д. П. Радченко¹, М. Б. Белоненко¹

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Волгоградский государственный университет”, Волгоград, Россия

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия

*E-mail: irinazaporotskova@gmail.com

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 27.08.2021 г.

Представлен способ синтеза металлоуглеродных наноконкомпозитов NiCo/C на основе полиакрилонитрила с использованием ИК-нагрева и экспериментально исследована его радиопоглощающая способность. Выполнено теоретическое описание полученных результатов на наиболее общем случае поглощения на электронной подсистеме образцов, связанном с наличием зон и межзонных переходов.

DOI: 10.31857/S0367676521120371

ВВЕДЕНИЕ

Эволюция наноэлектроники предусматривает принципиально новые методы получения устройств с размерами менее 0.1 мкм, для чего требуются технологии создания новых композитных наноматериалов, включая металлоуглеродные наноконкомпозиты (МУНК) и углеродный нанокристаллический материал (УНМ). Одним из таких прекурсоров для устройств микро- и наноэлектроники служат углеродсодержащие матрицы с диспергированными в них наночастицами (размером менее 100 нм) различных неорганических веществ, включая металлы [1–4]. Главным достоинством такого наноматериала является программируемое получение необходимых свойств за счет сочетания физико-химических характеристик органических и неорганических соединений.

В качестве базиса углеродсодержащей матрицы в данной работе предлагается использовать полиакрилонитрил (ПАН). Путем ИК-нагрева и пиролиза системы солей переходных металлов в него помещаются наночастицы никеля и NiCo [5–7]. Более подробно реакция может быть описана следующим образом. Под воздействием ИК-нагрева в ПАН происходит структурирование с выделением веществ H₂, CO, NH₃ и др., восстанавливающих соли металлов, и одновременное создание матрицы углеродного материала с ин-

теркалированными в него частицами металлических сплавов [8, 9]. Полученный наноматериал обладает магнитными свойствами и может быть использован для поглощения электромагнитного излучения. Это достигается путем увеличения комплексной и диэлектрической проницаемости в сопоставлении с отдельными составляющими, за счет чего происходят магнитные потери, обусловленные взаимодействием с магнитным слагаемым электромагнитных волн [10–14]. Представляет интерес всесторонне исследовать радиопоглощающие свойства углеродного нанокристаллического материала на основе пиролизованного полиакрилонитрила (ППАН) с включениями переходных металлов никеля и кобальта (NiCo/C) и сравнить экспериментальные результаты с теоретическими расчетами для установления механизма радиопоглощения в таком металлокомпозите.

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПИРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Для получения композитного наноматериала NiCo/C были использованы следующие материалы: полиакрилонитрил, хлорид никеля и хлорид кобальта. Равномерность распределения металла

по объему полимерной матрицы достигается способностью ПАН в процессе комплексообразования формировать совместные растворы при различной концентрации металлов в присутствии полярных растворителей. ПАН для проведения эксперимента был получен по методике, описанной в [15], путем окислительно-восстановительной реакции. На выходе он представлял собой аморфное вещество белого цвета. Его молекулярная масса составила $1.5 \cdot 10^4$ а. е. Главным критерием для эффективного получения равномерно распределенных наночастиц солей металла в объеме раствора является их высокая растворимость в полярных растворителях. Удовлетворяющими данным критериям материалами являются соли хлоридов никеля и кобальта $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ и $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ [10].

Для большей равномерности распределения был изготовлен раствор всех компонентов в диметилформамиде (ДМФА). Совместный раствор готовился поэтапно. Первым в растворитель добавлялся полиакрилонитрил, а затем – соли металлов. Далее раствор нагревался до $50^\circ C$ и выдерживался при этой температуре 5 ч с периодическим перемешиванием. В результате соотношение масс металлов Ni : Co в растворе составило 1 : 1, 1 : 4, 4 : 1, а концентрация ПАН – 5 мас. %. Концентрация металлов составила 10–50 мас. % от массы ПАН. Для удаления ДМФА полученные растворы ПАН, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ и $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ в ДМФ высушивались. Сушка выполнялась в течение двух часов при температуре не более $70^\circ C$ в термошкафу. Данный предел температуры был обусловлен тем, что при больших значениях начинают происходить химические превращения [15].

Далее происходило получение нанопленки композитного материала NiCo/C. Это достигалось путем центрифугирования раствора металлов и ПАН на кварцевой подложке при температуре не более $70^\circ C$ и частоте оборотов $\omega = 100$ об./мин в течение 1 ч. Затем твердый остаток нагревали с помощью ИК-нагрева. Данный процесс реализовывался в три стадии [10]:

1. Предварительный отжиг: пленка нагревается до $150^\circ C$, а затем в течение 15 мин выдерживается на воздухе;
2. Предварительный отжиг: пленка нагревается до $200^\circ C$ а затем в течение 15 мин выдерживается на воздухе;
- 3 Синтез: пленка нагревается до $300–800^\circ C$ со скоростью нагрева 50 град./мин, а затем выдерживается в течение 15 мин. Данная стадия проводится в атмосфере вакуума (1–0.1 Па).

Дифрактограммы нанокompозитов NiCo/C, полученных при температурах не менее $500^\circ C$, представлены на рис. 1. На них видны рефлексы твердого раствора NiCo ($2\theta = 43.5^\circ, 51.5^\circ, 76^\circ, 92^\circ$). Идентификация наночастиц сплава уста-

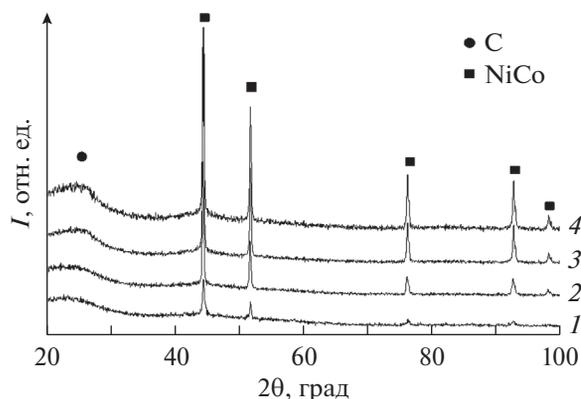


Рис. 1. Дифрактограммы нанокompозитов NiCo/C, полученных при различных температурах: $500^\circ C$ (1), $600^\circ C$ (2), $700^\circ C$ (3) и $800^\circ C$ (4).

навливалась по параметру решетки, составившему 0.3531 нм, поскольку линии Ni и Co находятся в близком диапазоне углов. Полученный параметр решетки соответствует структурной формуле $Ni_{0.5}Co_{0.5}$ (при $T = 800^\circ C$).

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ И ОСНОВНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для изучения магнитной и диэлектрической проницаемости был использован многомодовой резонатор. Измерения проводились резонаторным методом с применением векторного анализатора цепей E 8363 В фирмы Agilent Technologies. Измерения проводились в диапазоне частот от 3 до 12 ГГц.

Для изучения электромагнитных свойств были выбраны нанокompозиты, содержащие наночастицы сплава NiCo, синтезированные при $T \geq 700^\circ C$. Зависимость комплексной магнитной проницаемости от температуры синтеза и концентрации металлов приведена на рис. 2. На графиках виден резонансный тип колебаний системы при воздействии на нее вынуждающего электромагнитного излучения. Для данных типов взаимодействия характерна узкая ширина резонансной линии.

Сопоставление графиков магнитной проницаемости для образцов, полученных при 700 и $800^\circ C$, показал незначительный рост действительной ее составляющей с ростом температуры (рис. 3а и 3б). Схожее поведение может быть достигнуто при изменении концентрации металлов от 20 до 40 мас. %, величина μ' (от 1.6 до 2.4) в низкочастотной области (рис. 3в). Для образцов, синтезированных при $700^\circ C$, мнимая часть имеет более высокие значения (от 0.23 до 0.92), а для синтезированных при $800^\circ C$ – меньше 0.7. Эта часть магнитной проницаемости ответственна за магнитные потери. Исследование тангенса

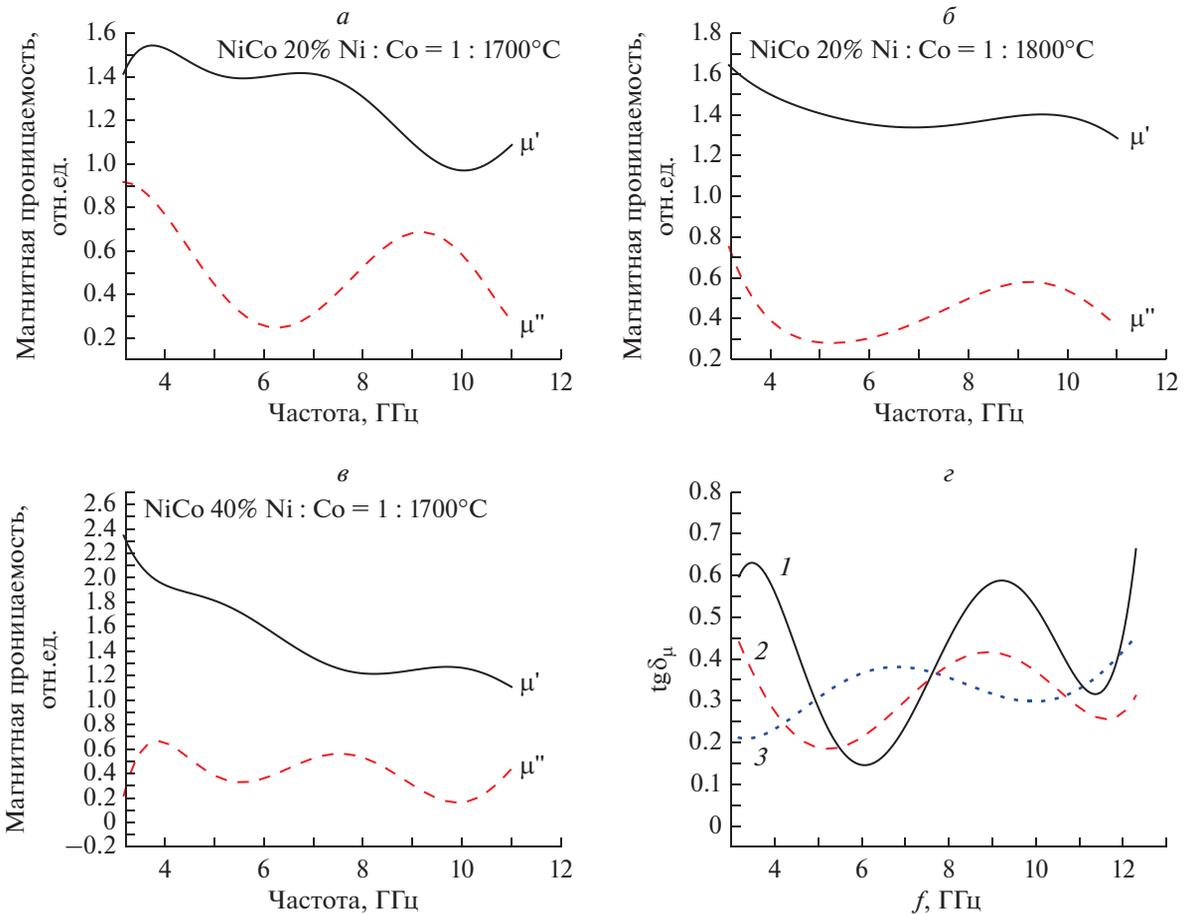


Рис. 2. Зависимость комплексной магнитной проницаемости (а–в) и тангенса магнитных потерь (г) от содержания металлов C_{Me} и температуры синтеза: $T = 700^\circ\text{C}$, $C_{Me} = 20$ мас. % (1); $T = 800^\circ\text{C}$, $C_{Me} = 20$ мас. % (2); $T = 700^\circ\text{C}$, $C_{Me} = 40$ мас. % (3).

магнитных потерь от частоты показало, что при росте температуры синтеза и концентрации металлов максимум перемещается в область низких частот. При увеличении содержания наночастиц металла наблюдается существенное смещение от 9.3 до 6.7 ГГц с одновременным снижением $\text{tg } \delta_\mu$ от 0.6 до 0.38 [16].

Главным фактором, влияющим на подобное смещение, является сам процесс получения наночастиц. Увеличение температуры на третьей стадии (синтезе), а также большие концентрации металла приводят к формированию более крупных металлических наночастиц NiCo – от 38 нм до 78 нм в результате явлений агломерации. При этом наряду с ростом намагниченности насыщения снижается коэрцитивная сила. В свете вышесказанного самой вероятной причиной уменьшения магнитных потерь является уменьшение потерь на гистерезис. Малые наночастицы также будут обладать большими значениями энергии анизотропии, что влечет за собой и большие маг-

нитные потери по сравнению с наноккомпозитами, полученными при $T = 700^\circ\text{C}$.

Следующим фактором, влияющим на однородность состава сплава и снижение магнитных потерь, является ускорение диффузионных процессов, обусловленное повышением температуры синтеза. То есть присутствует зависимость между размерами синтезированных наночастиц и естественным ферромагнитным резонансом.

Исследование зависимости коэффициента поглощения от частоты показало, что с увеличением толщины слоя наноккомпозита NiCo/C от 0.1 до 3 мм происходит и увеличение коэффициента поглощения (рис. 3). Но вид самой динамики изменений различен для каждого образца. Например, в области низких частот для образцов, полученных при температуре 700°C , наблюдается более сильное поглощение по сравнению с наноккомпозитами, полученными при $T = 800^\circ\text{C}$ (17 против 12%). При переходе к высоким частотам f для полученных при более высоких температурах образцов наблюдается достижение стационарных зна-

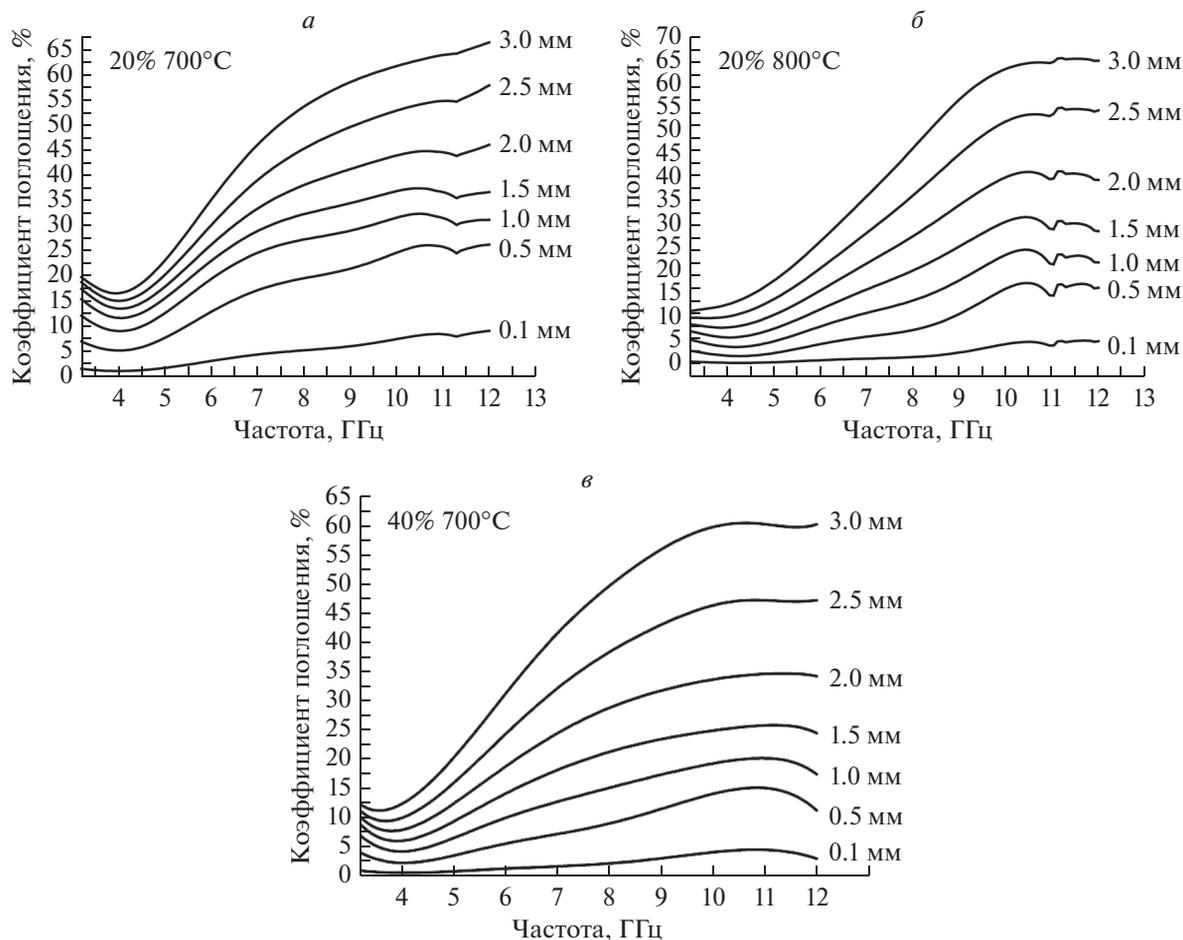


Рис. 3. Частотные зависимости коэффициента поглощения от толщины слоя образцов NiCo/C с различным содержанием металлов C_{Me} и различной температурой синтеза: $T = 700^\circ\text{C}$, $C_{Me} = 20$ мас. % (а); $T = 800^\circ\text{C}$, $C_{Me} = 20$ мас. % (б); $T = 700^\circ\text{C}$, $C_{Me} = 40$ мас. % (в).

чений (65% при $f = 10.3$ ГГц), а для нанокомпозитов, полученных при 700°C , происходит рост и для частот выше 12 ГГц. Выход на стационарные значения коэффициента поглощения также может быть достигнут за счет увеличения концентрации металлов в композитном наноматериале (65% при $f = 10.3$ ГГц) [16].

Анализируя взаимосвязь коэффициента поглощения и тангенсов углов диэлектрических и магнитных потерь, можно сделать вывод, что рост коэффициента обусловлен ростом диэлектрических потерь. Данная взаимосвязь нагляднее всего иллюстрируется в области низких частот. При увеличении частот возникает большое число магнитных потерь, обусловленное тем, что частота положений максимумов магнитных потерь образцов согласуется с частотами выхода на стационарные значения [16].

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) показали, что с повышением температуры синтеза происходит рост размеров наночастиц, в

результате чего образуется упорядоченная кристаллическая структура. Данная особенность структур влияет на магнитные свойства нанокомпозитов. С увеличением температуры синтеза происходит повышение удельной намагниченности при снижении величины коэрцитивной силы, что увеличивает эффективность восприятия магнитной фазы нанокompозита электромагнитного излучения.

При равном коэффициенте передачи в нанокompозитах с большим содержанием металла происходит рост коэффициента отражения. Данное явление может быть обусловлено двумя факторами – это изменение размера наночастиц и увеличение самого содержания металла в композитном наноматериале, приводящее к увеличению его электропроводности. Комплексный анализ структуры нанокompозита, включающий в себя проведение исследований методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и РФА, установил, что при увеличении содержания металла в образце, сформированные им наночастицы до-

стигают большего размера, даже превышающего 100 нм. Это может иметь следствием тот факт, что крупные частицы металла более эффективно отражают электромагнитные волны. Увеличение концентрации металла, помимо этого, приводит к улучшению электропроводности за счет формирования упорядоченных графеноподобных наноструктур. А для нового материала, как и в случае графита, возможно улучшение отражения электромагнитных волн за счет большей электропроводности [17].

В силу всех перечисленных особенностей использование наноматериала с большой концентрацией металла нецелесообразно, поскольку это приводит к усилению отраженного сигнала.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теоретический анализ полученных результатов был проведен на основе наиболее общего подхода, предложенного в [18]. Данный подход отличается тем, что рассматривается наиболее общий случай поглощения на электронной подсистеме образцов, связанный с наличием зон и межзонных переходов. Распределение электронов и дырок полагается из общих соображений распределением Ферми, а поглощение – связанным с межзонным и внутризонным поглощением электронов и дырок. Переход к интегрированию по энергиям позволяет избежать при этом детализации зонной структуры. Основные формулы:

$$A(\omega, \mu_e, \mu_h, T) = A^{intra}(\omega, \mu_e, \mu_h, T) + A^{inter}(\omega, \mu_e, \mu_h, T), \quad (1)$$

$$A^{inter}(\omega, \mu_e, \mu_h, T) = \frac{4\pi \operatorname{Re}\sigma_{inter}^{(1)}(\omega, \mu_e, \mu_h, T)}{\left| \frac{n+1}{2} + \frac{2\pi}{c}\sigma^{(1)}(\omega, \mu_e, \mu_h, T) \right|^2}, \quad (2)$$

$$A^{intra}(\omega, \mu_e, \mu_h, T) = A_e^{intra}(\omega, \mu_e, T) + A_h^{intra}(\omega, \mu_h, T) = \frac{4\pi \operatorname{Re}\sigma_{intra}^{(1)}(\omega, \mu_e, \mu_h, T)}{\left| \frac{n+1}{2} + \frac{2\pi}{c}\sigma^{(1)}(\omega, \mu_e, \mu_h, T) \right|^2}, \quad (3)$$

$$\frac{\sigma_{intra}^{(1)}(\omega, \mu_e, \mu_h, T)}{e^2 g_s q_v} = \frac{4i}{\pi \hbar} \frac{T}{\omega + i\gamma_p} \times \left[F_0\left(\frac{\mu_e}{T}\right) + F_0\left(-\frac{\mu_h}{T}\right) \right] = \frac{4i}{\pi \hbar} \frac{T}{\omega + i\gamma_p} \times \ln \left[\left(1 + e^{\frac{\mu_e}{T}} \right) \left(1 + e^{\frac{\mu_h}{T}} \right) \right], \quad (4)$$

$$\hbar\gamma_{intra}(E) = \frac{|E|}{\frac{\zeta}{2} + \sqrt{1 + \frac{E^4}{E_i^4} - 1}}, \quad (5)$$

$$\frac{\sigma_{inter}^{(1)}(\omega, \mu_e, \mu_h, T)}{e^2 g_s q_v} = \frac{-i}{\pi} \int_0^\infty dE \times \left(\frac{1}{1 + \exp\left(\frac{-E - \mu_h}{T}\right)} - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - \mu_e}{T}\right)} \right) \times \frac{\hbar(\omega + i\gamma_{inter})}{E^2 - \left[\frac{\hbar(\omega + i\gamma_{inter})}{2} \right]^2}, \quad (6)$$

где ω – частота внешнего поля, T – температура, n – показатель преломления, e – заряд электрона, μ_e – химический потенциал электронов, μ_h – химический потенциал дырок, F_0 – функция распределения Ферми при $E = 0$, γ_p – феноменологическая константа затухания, не связанная с электронной подсистемой, γ_h – феноменологическая константа затухания, не связанная с дырочной подсистемой, E_i – параметр насыщения поглощения для случая сильных полей. Характерные зависимости, полученные при моделировании, представлены на рис. 4.

Таким образом, экспериментальные зависимости удастся объяснить, по меньшей мере, на качественном уровне, исходя из самых общих предположений о зонной структуре образцов. Отметим, что объяснение не претендует на количественное сравнение, поскольку не было учтено поглощение собственно матрицы и эффекты, связанные с возможным образованием примесных центров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы радиопоглощающие свойства углеродного нанокристаллического материала на основе пиролизованного полиакрилонитрила с включениями переходных металлов никеля и кобальта, полученного экспериментально путем синтеза из прекурсоров, содержащих полиакрилонитрил, хлорид никеля и хлорид кобальта, при воздействии ИК-нагрева. Погрешность проведенных измерений составила не более 5%.

Измерены значения комплексных магнитной и диэлектрической проницаемости, выполнен анализ частотных зависимостей коэффициента поглощения электромагнитного излучения наноккомпозитами NiCo/C, синтезированными при различных условиях. Доказано, что рост коэффициента поглощения связан с ростом диэлектрических потерь, что наиболее сильно проявляется в

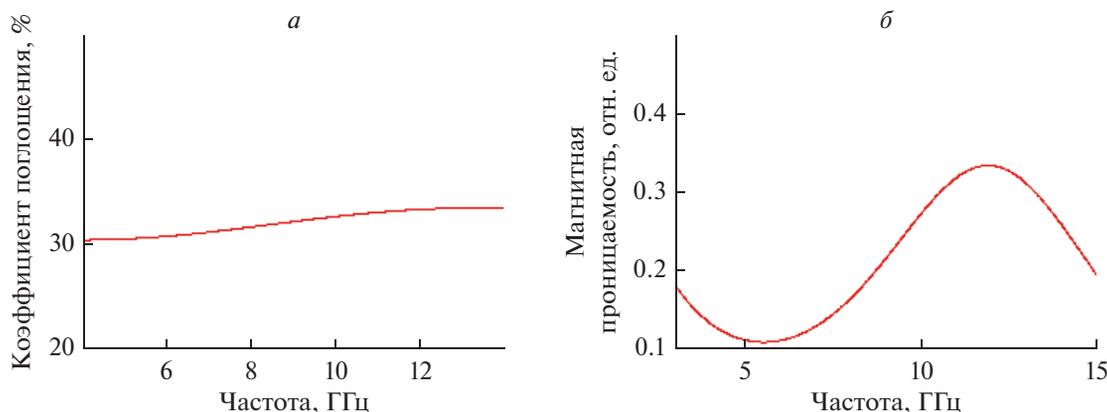


Рис. 4. Теоретически полученные зависимости коэффициента поглощения (а) (соответствует экспериментальной зависимости на рис. 3а) и мнимой части магнитной проницаемости (б) (соответствует экспериментальной зависимости на рис. 2а и 2б).

низкочастотной области. С ростом частоты появляется доминирующее влияние магнитных потерь. Увеличение температуры синтеза нанокomпозитов приводит к увеличению размеров наночастиц металла, однако использование нанокomпозитов с высоким содержанием металла нецелесообразно, так как приводит к усилению отраженного сигнала. Полученные экспериментальные результаты были подкреплены теоретическими расчетами, основанными на наиболее общем случае поглощения на электронной подсистеме образцов, связанном с наличием зон и межзонных переходов.

Таким образом, предложенные металлокомпози́ты на основе ППАН являются перспективными для использования в качестве материалов для поглощающих покрытий, в том числе в сфере защиты информации и защиты от излучения бытовых устройств, что особенно важно в свете национальных программ, связанных со здоровьем граждан РФ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (стипендия Президента РФ № 798.2019.1 и грант Президента РФ № МК-1758.2020.8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Muratov D.G., Kozhitov L.V., Emelyanov S.G. et al. // J. Nano-Electron. Phys. 2016. № 3. V. 8. Art. No. 03037.
2. Yakushko E.V., Kozhitov L.V., Muratov D.G., Kostishin V.G. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. No. 12. P. 1591.
3. Kozhitov L.V., Bulatov M.F., Muratov D.G. et al. // J. Nanoelectron. Optoelectron. 2015. V. 9. No. 6. P. 823.
4. Karpenkov D.Yu., Muratov D.G., Kozhitov L.V. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 429. P. 94.
5. Kakorina O.A., Zaporotskova I.V., Kakorin I.A. et al. // Proc. MWENT-2020. (Moscow, 2020). Art. No. 9067360.

6. Кожитов Л.В., Запороцкова И.В., Муратов Д.Г. и др. Синтез, свойства и моделирование металлоуглеродных нанокomпозитов. Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2019.
7. Козлов В.В., Карпачева Г.П., Петров В.С., Лазовская Е.В. // ВМС. А. 2001. Т. 43. С. 20.
8. Zaporotskova I.V., Kakorina O.A., Kozhitov L.V. et al. // Russ. Phys. J. 2021. V. 63. No. 11. P. 1909.
9. Zaporotskova I.V., Radchenko D.P., Kozhitov L.V. et al. // Lett. Mater. 2021. V. 11. No. 2(42). P. 146.
10. Якушко Е.В. Разработка основ технологии получения нанокomпозитов NiCo/C на основе солей металлов и полиакрилонитрила под действием ИК-нагрева. Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСИС, 2016. 173 с.
11. Juan Xiong, Zhen Xiang, Jing Zhao et al. // Carbon. 2019. V. 154. P. 391.
12. Cuiping Li, Jing Sui, Ziqiu Zhang et al. // Chem. Eng. J. 2019. V. 375. Art. No. 122017.
13. Saichun Hu, Yuming Zhou, Man He et al. // Mater. Lett. 2018. V. 231. P. 171.
14. Weichun Ye, Jiajia Fu, Qin Wang et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 395. P. 147.
15. Zemtsov L.M., Karpacheva G.P., Efimov M.N. et al. // Polymer Sci. A. 2006. V. 48. P. 633.
16. Якушко Е.В., Кожитов Л.В., Муратов Д.Г. и др. // Изв. вузов. Физ. 2020. Т. 63. № 12. С. 158.
17. Попкова А.В. Разработка основ технологии получения нанокomпозитов FeCo/C на основе солей металлов и полиакрилонитрила под действием ИК-нагрева. Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСИС, 2015. 224 с.
18. Mikhailov S.A. // Phys. Rev. B. 2019. V. 100. Art. No. 115416.

**New radio-absorbing metal composites based on pyrolyzed polyacrylonitrile
with the inclusion of transition metal atoms of Ni and Co**

**I. V. Zaporotskova^{a, *}, L. V. Kozhitov^b, N. P. Boroznina^a, O. A. Kakorina^a,
S. V. Boroznin^a, D. P. Radchenko^a, M. B. Belonenko^a**

^a Volgograd State University, Volgograd, 400062 Russia

^b National Research Technological University "MISiS", Moscow, 119991 Russia

**e-mail: irinazaporotskova@gmail.com*

We present a method for the synthesis of metal-carbon nanocomposites NiCo/C based on polyacrylonitrile using IR heating, presents the results of an experimental study of its radio-absorbing ability and a theoretical justification for the most general case of absorption on the electronic subsystem of samples associated with the presence of bands and interband transitions.

УДК 535.3

ТРЕХМЕРНЫЕ ПРЕДЕЛЬНО КОРОТКИЕ ОПТИЧЕСКИЕ ИМПУЛЬСЫ В НЕИДЕАЛЬНОМ ФОТОННОМ КРИСТАЛЛЕ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

© 2021 г. Ю. В. Двужилова¹, И. С. Двужиллов¹, *, М. Б. Белоненко¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Волгоградский государственный университет”, Волгоград, Россия

*E-mail: dvuzhilov.ilya@volsu.ru

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 27.08.2021 г.

Выполнено теоретическое исследование и численное моделирование динамики трехмерных предельно коротких оптических импульсов в среде с пространственно-модулированным показателем преломления, с учетом дефекта (неидеальном фотонном кристалле), на основе углеродных нанотрубок. Установлено стабильное распространение импульса в такой среде. Выявлено влияние параметров показателя распространения фотонного кристалла (глубина и период модуляции, глубина и ширина дефекта) на форму огибающей и групповую скорость волнового пакета импульса.

DOI: 10.31857/S036767652112005X

ВВЕДЕНИЕ

В общем смысле фотонный кристалл представляет собой сверхрешетку, в которой существует дополнительная модуляция показателя преломления с характерным масштабом периодичности порядка длины волны проходящего сквозь него импульса [1]. Из-за наличия фотонных запрещенных зон в спектре электромагнитных возбуждений фотонного кристалла появляется возможность контроля и управления скоростью оптического излучения, распространяющегося в нем, а также локализацией электромагнитных волн на дефектах решетки. Эта уникальная комбинация локализации электромагнитного излучения и управления его параметрами (формой огибающей и групповой скоростью волнового пакета) отличает фотонно-кристаллические материалы от любой из ранее изучаемых оптических сред [2]. Одним из наиболее интересных свойств фотонных кристаллов является то, что в присутствии дефекта может возникать дополнительная локализация оптического импульса в дефектных модах [3, 4].

В качестве материала для построения фотонного кристалла могут выступать углеродные нанотрубки, обладающие уникальными физико-химическими свойствами [5, 6].

К вопросам распространения солитоноподобных импульсов в различных нелинейных средах проявляется широкий интерес среди ученых, занимающихся нелинейной оптикой [7–9]. Так,

например, в работе [10] показано влияние присутствия дефектов в наноструктурированных мишенях на интерференционные спектры при излучении аттосекундных импульсов электромагнитного поля. В частности, исследованию распространения предельно коротких оптических импульсов в фотонном кристалле на основе полупроводниковых нанотрубок посвящено достаточное количество работ нашей научной группы [11–13], однако, до сих пор нами рассматривалась идеальная структура. Все аргументы, изложенные выше, послужили стимулом для написания данной статьи.

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Геометрия рассматриваемой задачи предполагает, что импульс распространяется в направлении оси OZ , в этом же направлении показатель преломления фотонного кристалла имеет пространственную модуляцию. Ось углеродных нанотрубок перпендикулярна OZ , а ток и электрическое поле импульса направлены вдоль нее.

В работе использованы некоторые приближения:

1. Электрическое поле подложки не учитывается;
2. Используется приближение сплошной среды, считается, что ток равномерно распределен по объему фотонного кристалла. Это приближение справедливо, поскольку геометрические размеры нанотрубок и расстояния между ними, на

1–2 порядка меньше, чем размер области локализации электрического поля импульса.

Уравнения Максвелла на вектор-потенциал электрического поля импульса, с использованием калибровки ($\vec{E} = -\partial\vec{A}/c\partial t$) имеет вид:

$$\frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial z^2} - \frac{n^2(z)\partial^2 \vec{A}}{c^2 \partial t^2} + \frac{4\pi}{c} \vec{j}(\vec{A}) = 0; \quad (1)$$

здесь $\vec{A} = (0, A(x, y, z, t), 0)$ – вектор-потенциал электрического поля импульса; $n(z)$ – пространственно модулированный показатель преломления среды, который задает фотонный кристалл; c – скорость света; $\vec{j} = (0, j(x, y, z, t), 0)$ – плотность электрического тока.

Плотность тока, который образуется благодаря взаимодействию поля импульса с электронами в зоне проводимости нанотрубок, имеет вид [14]:

$$j = 2e \sum_{s=1}^m \int_{ZB} v_s(p) f(p, s) dp, \quad v_s(p) = \frac{\partial \varepsilon_s(p)}{\partial p}; \quad (2)$$

здесь e – заряд электрона; $v_s(p)$ – групповая скорость электронов; $\varepsilon_s(p)$ – закон дисперсии π -электронов в полупроводниковых нанотрубках [15]; $f(p, s)$ – функция распределения, которая в начальный момент времени совпадает с функцией распределения Ферми; p – квазиимпульс электронов; $s = 1, \dots, m$; m – количество элементарных ячеек по периметру нанотрубки; ZB – первая зона Бриллюэна.

С учетом преобразований выше, получим эффективное уравнение на вектор-потенциал электрического поля импульса, в цилиндрической системе координат:

$$\frac{\partial^2 A}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial A}{\partial r} \right) - \frac{n^2(z)\partial^2 A}{c^2 \partial t^2} + \frac{4en_0\gamma_0 a}{c} \times \sum_{q=1} b_q \cos\left(\frac{aeqA}{c}\right) \frac{aeq}{c} = 0, \quad r = \sqrt{x^2 + y^2}, \quad (3)$$

$$b_q = \sum_{s=1} a_{sq} \int_{ZB} \cos(pq) \frac{\exp\left\{-\frac{\varepsilon_s(p)}{k_B T}\right\}}{1 + \exp\left\{-\frac{\varepsilon_s(p)}{k_B T}\right\}} dp$$

здесь n_0 – концентрация электронов; a_{sq} – коэффициенты разложения закона дисперсии электронов в ряд Фурье [16]; k_B – постоянная Больцмана; T – температура. В данном случае можно полагать, что в распределении поля сохраняется цилиндрическая симметрия, т.е. производной по углу можно пренебречь, что было показано в [17].

Показатель преломления фотонного кристалла, при наличии дефекта, имеет вид:

$$n(z) = \left(1 + \mu \cos\left(\frac{2\pi z}{\chi}\right)\right) \times \left(1 - \beta \exp\left\{\frac{-2\pi(z - z_0)^2}{\delta}\right\}\right), \quad (4)$$

где μ – глубина модуляции показателя преломления, χ – период модуляции показателя преломления, β – глубина дефекта, δ – ширина дефекта.

Форма начального импульса была выбрана в виде Гаусса и имела следующий вид:

$$A|_{t=0} = A_0 \exp\left(-\frac{r^2}{\gamma_r^2}\right) \exp\left(-\frac{z^2}{\gamma_z^2}\right); \quad (5)$$

$$\frac{dA}{dt}|_{t=0} = A_0 \frac{2uz}{\gamma_z^2} \exp\left(-\frac{r^2}{\gamma_r^2}\right) \exp\left(-\frac{z^2}{\gamma_z^2}\right);$$

где γ_z, γ_r – параметры, определяющие ширину импульса по осям z и r соответственно, u – начальная скорость импульса при входе в среду.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемое уравнение (3) было решено численно с помощью явной разностной схемы типа “крест” [18]. Параметры исследуемой системы при численном моделировании, выбирались следующим образом: $m = 13$ (число гексагонов по периметру УНТ), $T = 293$ К [19], время релаксации в УНТ $\sim 10^{-11}$ с; длительность импульса $\sim 10^{-14}$ с.

Эволюция трехмерного импульса электромагнитного поля при его распространении в неидеальном фотонном кристалле из УНТ представлена на рис. 1.

Из представленного рисунка видно, что энергия импульса остается локализованной в ограниченной области пространства. Однако амплитуда падает, это связано с тем, что импульс сталкивается с дефектом фотонного кристалла на времени около 4–5 пс и происходит его частичное отражение. Параметры неидеального фотонного кристалла, при котором проводилось численное моделирование, следующие: период модуляции показателя преломления – 2.5 мкм, глубина модуляции показателя преломления – 0.25, глубина дефекта – 0.2, ширина дефекта – 1 мкм.

На рис. 2 показана зависимость динамики импульса от параметров модуляции показателя преломления неидеального фотонного кристалла на основе углеродных нанотрубок.

Изменение параметров показателя преломления неидеального фотонного кристалла из УНТ влияют, в первую очередь, на групповую скорость

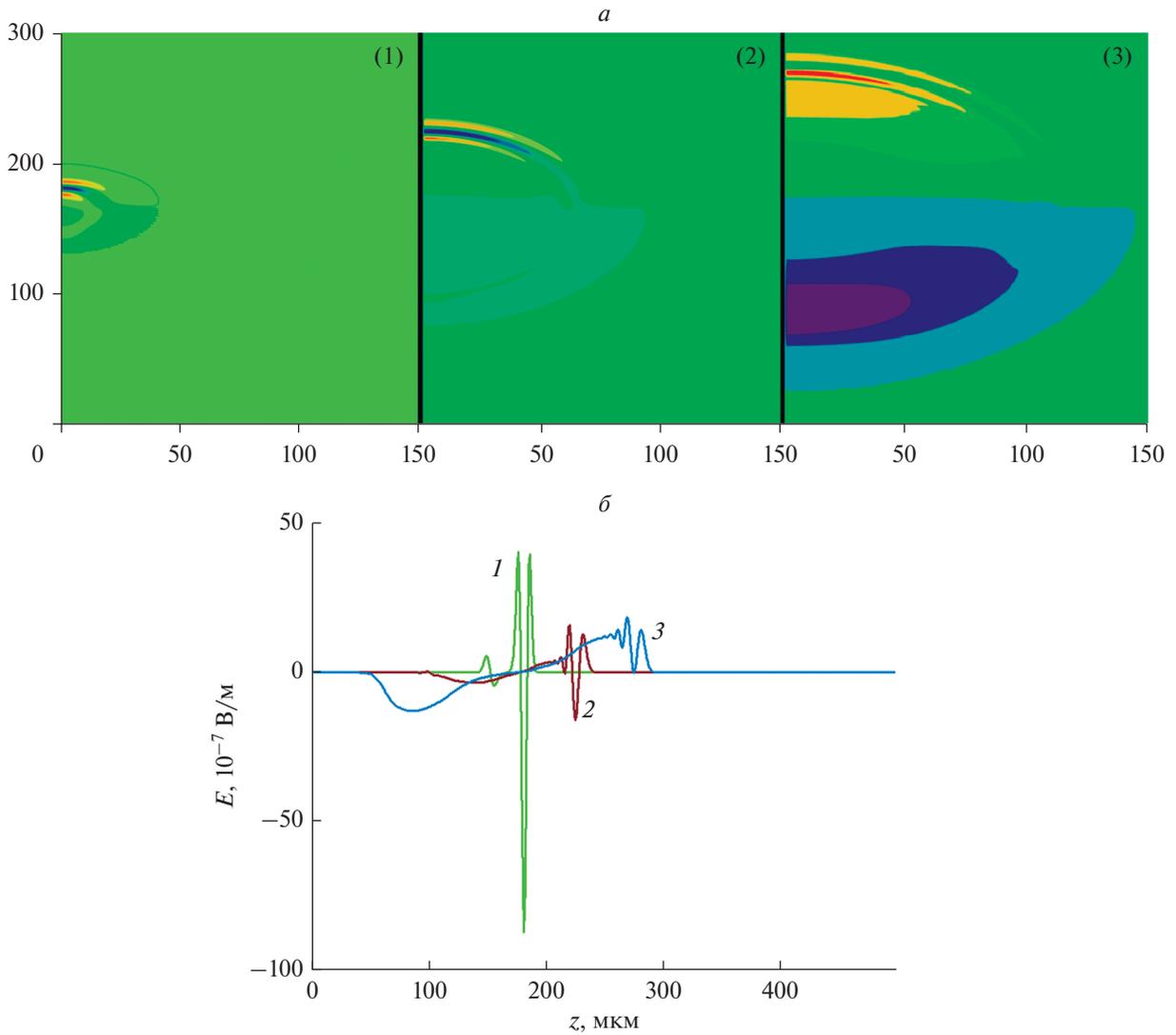


Рис. 1. Динамика трехмерного ПКОИ в неидеальном фотонном кристалле из УНТ в фиксированные моменты времени 2 (1), 8 (2), 14 пс (3). По осям отложены единицы координат (мкм) и цветом – электрическое поле (В/мкм) (а); продольные срезы импульса при $r = 0$ (б).

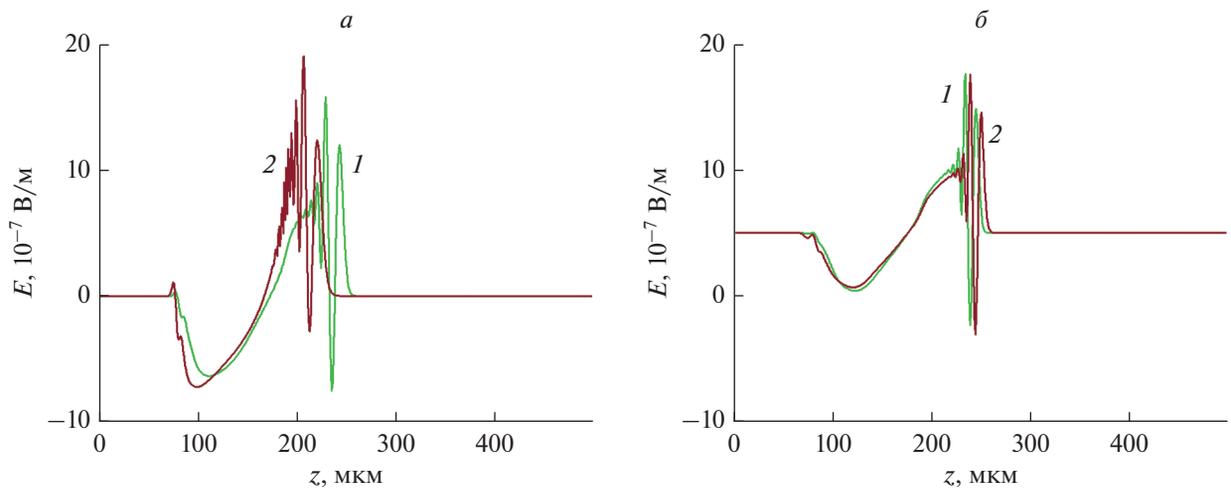


Рис. 2. Продольные срезы импульса при $r = 0$ в неидеальном фотонном кристалле из УНТ в фиксированный момент времени 10 пс в зависимости от параметров показателя преломления: глубины $\mu = 0.3$ (1), 0.7 (2) (а), периода модуляции $\chi = 5$ (1), 7.5 мкм (2) (б).

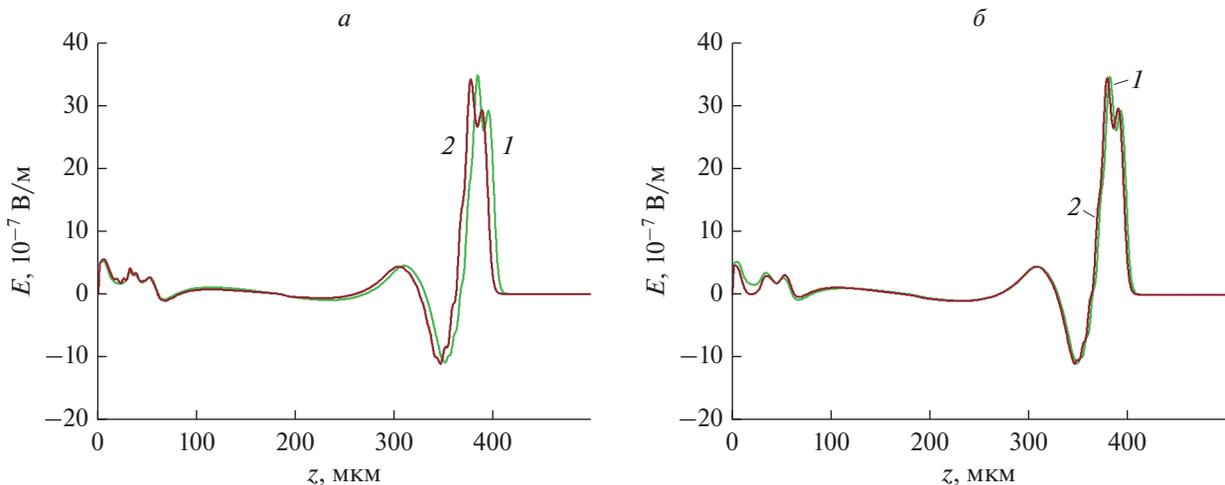


Рис. 3. Продольные срезы импульса при $r = 0$ в фиксированный момент времени 30 пс в зависимости от параметров дефекта фотонного кристалла: глубины $\beta = 0.5$ (1), 0.8 (2) (а), ширины $\delta = 5$ (1), 10 мкм (2) (б).

волнового пакета импульса и его форму. С увеличением глубины модуляции происходит замедление импульса, из-за увеличения процессов интерференции в узлах фотонного кристалла. Таким образом появляется возможность контролировать скорость импульса, меняя параметры показателя преломления фотонного кристалла из УНТ, что является актуальным результатом, применимым на практике.

Следующий результат (рис. 3) касается зависимости динамики трехмерного предельно короткого импульса от параметров дефекта фотонного кристалла из УНТ.

Глубина дефекта, присутствующего в фотонном кристалле оказывает не значительное действие в основном на групповую скорость импульса (рис. 3а). Увеличение глубины дефекта приводит к замедлению импульса. Ширина дефекта на времени 30 пс (т.е. импульс уже преодолел дефект) оказывает незначительное влияние только на форму отраженного импульса (рис. 3б).

Следует отметить, что на больших временах 30 пс, когда импульс уже прошел несколько дисперсионных длин, форма импульса стабилизируется и его энергия сосредоточена в ограниченной области пространства.

По итогам проведенного численного моделирования динамики трехмерного предельно короткого оптического импульса в неидеальном фотонном кристалле на основе полупроводниковых углеродных нанотрубок можно сделать следующий вывод: На временах нескольких дисперсионных длин (порядка 30 пс) импульс распространяется устойчиво, происходит стабилизация его формы после преодоления дефекта фотонного кристалла. Параметры модуляции показателя преломления фотонного кристалла оказывают суще-

ственное влияние на групповую скорость волнового пакета импульса, таким образом, изменяя эти параметры становится возможным контролировать скорость импульса, что в свою очередь важно для практических приложений.

Численное моделирование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках темы государственного задания (проект № 0633-2020-0003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Joannopoulos J., Meade R., Winn J.* Photonic crystals. Princeton: Princeton Univ., 1995. 137 p.
2. *Шабанов В.Ф., Ветров С.Я., Шабанов А.В.* Оптика реальных фотонных кристаллов. Жидкокристаллические дефекты, неоднородности. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2005. 209 с.
3. *John S.* // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 2486.
4. *Yannopoulos V., Modinos A., Stefanou N.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. Art. № 235201.
5. *Харрис П.* Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI в. М.: Техносфера, 2003. 336 с.
6. *Дьячков П.Н.* Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. М.: Бином, 2005. 196 с.
7. *Mihalache D.* // Roman. J. Phys. 2021. V. 73. P. 403.
8. *Сазонов С.В., Соболевский А.Ф.* // Квант. электрон. 2005. Т. 35. № 11. С. 1019.
9. *Li P., Mihalache D., Malomed B.A.* // Phil. Trans. Royal Soc. A. 2018. V. 376 (2124). Art. No. 20170378.
10. *Матвеев В.И., Макаров Д.Н.* // Письма в ЖЭТФ. 2016. Т. 103. № 4. С. 314.
11. *Dvuzhilova Y.V., Dvuzhilov I.S., Konobeeva N.N., Belonenko M.B.* // Int. J. Mod. Phys. B. 2020. Art. No. 2150017.
12. *Zhukov A.V., Bouffanais R., Belonenko M.B. et al.* // Eur. Phys. J. D. 2015. V. 69. No. 5. P. 129.

13. Zhukov A.V., Bouffanais R., Belonenko M.B. et al. // Appl. Phys. B. 2017. V. 123. No. 7. P. 196.
14. Belonenko M. et al. // J. Russ. Las. Res. 2006. V. 27.
15. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Science of fullerenes and carbon nanotubes. San Diego: Academic Press, 1996. 965 p.
16. Konobeeva N.N., Skvortsov D.S. // Math. Phys. Comp. Simul. 2020. V. 23. No. 3. P. 36
17. Zhukov A.V., Bouffanais R., Fedorov E.G., Belonenko M.B. // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. Art. No. 143106.
18. Бахвалов Н.С. Численные методы (анализ, алгебра, обыкновенные дифференциальные уравнения). М.: Наука, 1975. 632 с.
19. Zhukov A.V., Bouffanais R., Malomed B.A. et al. // Phys. Rev. A. 2016. V. 94. No. 5. Art. No. 053823.

Three-dimensional few-cycle optical pulses in a non-ideal photonic crystal from carbon nanotubes

Yu. V. Dvuzhilova^a, I. S. Dvuzhilov^{a,*}, M. B. Belonenko^a

^a Volgograd State University, Volgograd, 400062 Russia

*e-mail: dvuzhilov.ilya@volsu.ru

A theoretical study and numerical simulation of the dynamics of three-dimensional extremely short optical pulses in a medium with a spatially modulated refractive index, considering a defect (imperfect photonic crystal), based on carbon nanotubes, have been carried out. A stable pulse propagation in such a medium has been established. The influence of the parameters of the propagation index of a photonic crystal (depth and period of modulation, depth and width of a defect) on the shape of the envelope and the group velocity of the pulse wave packet is revealed.

УДК 535.5:538.9

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНО КОРОТКИХ ОПТИЧЕСКИХ ИМПУЛЬСОВ В ОПТИЧЕСКИ АНИЗОТРОПНОЙ СРЕДЕ С ПРИМЕСНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

© 2021 г. Н. Н. Конобеева¹, *, М. Б. Белоненко¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Волгоградский государственный университет”, Волгоград, Россия

*E-mail: yana_nn@volsu.ru

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 27.08.2021 г.

Исследовано распространение электромагнитных волн в нелинейной оптически анизотропной среде с углеродными нанотрубками, содержащими примеси, для описания которых выбрана четырехуровневая модель. Получено эффективное уравнение на векторный потенциал электромагнитного поля импульса с учетом второй компоненты поляризации. Выявлена зависимость компонент поля импульса от параметров задачи.

DOI: 10.31857/S0367676521120127

ВВЕДЕНИЕ

Важной задачей современной оптики является изучение распространения электромагнитных волн в различных нелинейных средах, поскольку вопросы, возникающие в данном контексте крайне важны при проектировании и разработке устройств опто- и нано-электроники [1]. Установление баланса между дисперсией и нелинейностью позволяет получать импульсы с фиксированной амплитудой и формой, что важно для практических приложений, например, при конструировании волноводов [2, 3].

Отметим, что получению импульсов с заданными характеристиками способствуют и свойства среды, в которой происходит их распространение. Например, хорошо известно, что среды, содержащие углеродные нанотрубки (УНТ) [4], оказывают стабилизирующее действие на импульс [5]. В проведенных ранее исследованиях учитывалась только одна поляризация света, когда вектор электрического поля был сонаправлен оси углеродных нанотрубок. В данной работе будут учтены не только оптически анизотропные свойства нелинейной среды, но и примеси, содержащиеся в углеродных нанотрубках, которые также могут оказать существенное влияние на распространение электромагнитных импульсов в изучаемых средах. Поскольку введение примесей изменяет структуру углеродных нанотрубок, а значит и их свойства.

Поэтому представляется актуальным изучить особенности эволюции электромагнитных импульсов в массиве полупроводниковых углеродных нанотрубок с учетом примеси, а также влияние параметров среды, в которой они распространяются.

МОДЕЛЬ И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассмотрим диэлектрическую анизотропную среду, в которую помещены углеродные нанотрубки с примесью. Оси декартовой системы координат сонаправлены осям кристалла. Оси углеродных нанотрубок лежат в плоскости XOY и образуют с осью OX угол α . Направление электрического поля совпадает с осью OX [6].

Будем считать, что примесь по объему массива УНТ распределена равномерно. То есть используем приближение, в котором расстояние между примесями во много раз меньше, чем характерная длина волны электрона в зоне проводимости. Для определенности рассмотрим четырехуровневую примесь.

Для определения спектра углеродных нанотрубок с учетом примеси мы используем длинноволновое приближение, в котором эффективный гамильтониан системы можно записать в виде [7]:

$$H = \begin{pmatrix} 0 & f \\ f^* & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} v_{1,1} & v_{1,2} & v_{1,3} & v_{1,4} \\ v_{2,1} & v_{2,2} & v_{2,3} & v_{2,4} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} v_{1,1}^* & v_{2,1}^* \\ v_{1,2}^* & v_{2,2}^* \\ v_{1,3}^* & v_{3,2}^* \\ v_{1,4}^* & v_{4,2}^* \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} W_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & W_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & W_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & W_4 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где f – закон дисперсии электронов в УНТ, $v_{i,j}$ – интегралы перескока, с учетом концентрации примеси между i -ым узлом подрешетки УНТ и примесным уровнем j , W_j – энергия электрона примесном уровне с номером j . Нас не будет интересовать геометрия и структура примеси в данном исследовании. Важным является то, что примесные уровни находятся достаточно далеко от зонной структуры УНТ.

Находя собственные значения гамильтониана, получаем выражение для энергетического спектра электронов примесных углеродных нанотрубок [8]:

$$\epsilon_{imp}(p, s) = \frac{1}{2}(R + Q + \sqrt{(R - Q)^2 - 4(D(f + f^*) - \epsilon(p, s)^2 - D^2)}), \quad (2)$$

где R, Q – параметры, описывающие переходы электрона между примесными уровнями и подрешетками нанотрубок, D – параметр, описывающий переходы между двумя подрешетками УНТ, $f = \epsilon(p, s)$ – закон дисперсии для электронов углеродных нанотрубок без учета примеси [9]:

$$\epsilon(p, s) = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos(ap) \cos\left(\frac{\pi s}{m}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\pi s}{m}\right)}, \quad (3)$$

где $s = 1, 2 \dots m$, нанотрубка имеет тип $(m, 0)$, $\gamma_0 \approx 2.7$ эВ, $a = 3b/2\hbar$, b – расстояние между соседними атомами углерода.

Вектор потенциал имеет вид: $\vec{A} = (A_x(x, y, z, t), A_y(x, y, z, t), 0)$, плотность электрического тока $\vec{j} = (j_x(x, y, z, t), j_y(x, y, z, t), 0)$.

Используя переход к цилиндрической системе координат, а также учитывая калибровку: $\vec{E} = -c^{-1} \partial \vec{A} / \partial t$ запишем трехмерное волновое уравнение на две компоненты векторного потенциала:

$$\begin{aligned} \frac{1}{v_o^2} \frac{\partial^2 A_x}{\partial t^2} &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial A_x}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 A_x}{\partial z^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 A_x}{\partial \phi^2} + \\ &+ \frac{4\pi}{c} j_x(A_x, A_y), \quad \frac{1}{v_e^2} \frac{\partial^2 A_y}{\partial t^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial A_y}{\partial r} \right) + \\ &+ \frac{\partial^2 A_y}{\partial z^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 A_y}{\partial \phi^2} + \frac{4\pi}{c} j_y(A_x, A_y), \end{aligned} \quad (4)$$

$$v_o = c/n_x, \quad v_e = c/n_y$$

r, z, ϕ – координаты в цилиндрической системе, n_x, n_y – показатели преломления в направлении x и y соответственно, c – скорость света.

Запишем стандартное выражение для плотности тока вдоль оси УНТ [9]:

$$j = 2e \sum_{s=1}^m \int v(p, s) F(p, s) dp, \quad (5)$$

где e – заряд электрона, здесь и далее $\hbar = 1$, интегрирование ведется по первой зоне Бриллюэна, p – компонента квазиимпульса электрона проводимости вдоль оси нанотрубки, $v(p, s) = \partial \epsilon_{imp}(p, s) / \partial p$ – скорость электронов, $F(p, s)$ – функция распределения Ферми.

В работе [10] показано, что накопление заряда вследствие неоднородности поля для предельно коротких импульсов не дает существенного вклада. Поэтому цилиндрическая симметрия в распределении поля сохраняется и производную по углу можно не рассматривать. В этом случае получаем эффективное уравнение на компоненты векторного потенциала:

$$\begin{cases} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial A_x}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 A_x}{\partial z^2} - \frac{1}{v_o^2} \frac{\partial^2 A_x}{\partial t^2} + \frac{4en_0\gamma_0 a \cos\alpha}{c} \sum_{q=1}^{\infty} b_q \sin\left(\frac{aeq(A_x \cos\alpha + A_y \sin\alpha)}{c}\right) = 0 \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial A_y}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 A_y}{\partial z^2} - \frac{1}{v_e^2} \frac{\partial^2 A_y}{\partial t^2} + \frac{4en_0\gamma_0 a \sin\alpha}{c} \sum_{q=1}^{\infty} b_q \sin\left(\frac{aeq(A_x \cos\alpha + A_y \sin\alpha)}{c}\right) = 0 \end{cases} \quad (6)$$

n_0 – концентрация электронов,

$$b_q = \sum_s \frac{q}{\gamma_0} a_{sq} \int_{1Bz} dp' \cos(p'q) \times \frac{\exp(-\epsilon_{imp}(p', s)/k_B T)}{1 + \exp(-\epsilon_{imp}(p', s)/k_B T)}, \quad (7)$$

k_B – постоянная Больцмана, T – температура, a_{sq} – коэффициенты в разложении закона дисперсии электронов (2) в ряд Фурье:

$$\epsilon_{imp}(p', s) = \frac{1}{2\pi} \sum_{q=1}^{\infty} a_{sq} \cos(p'q), \quad (8)$$

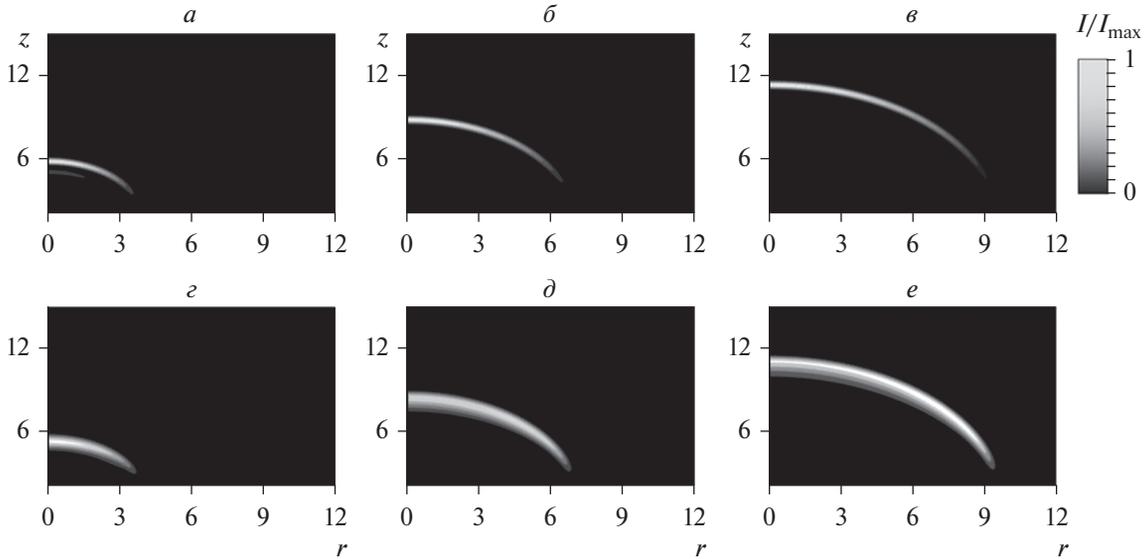


Рис. 1. Зависимость интенсивности для компоненты поля E_x (а–в) и для компоненты E_y (г–е) от координат: (а, г) $t = 3.5 \cdot 10^{-14}$ с; (б, д) $t = 6.5 \cdot 10^{-14}$ с; (в, е) $t = 9.0 \cdot 10^{-14}$ с. I_{max} – максимум интенсивности для каждого момента времени.

$$a_{sq} = \int_{1Bz} dp' \cos(p'q) \varepsilon_{imp}(p', s). \quad (9)$$

Поскольку коэффициенты, определяемые уравнение (7), уменьшаются с ростом номера q , мы можем учесть только первые 10 слагаемых в уравнениях (6) [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Система уравнений (6) после обезразмеривания была решена с использованием численных методов с начальными условиями вида:

$$A_x = U \exp\left(-\left(\frac{z}{l_z}\right)^2\right) \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{\gamma_p^2}\right),$$

$$\frac{d}{dt} A_x = \frac{2\nu_0 U}{\gamma_p^2} \exp\left(-\left(\frac{z}{l_z}\right)^2\right) \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{\gamma_p^2}\right), \quad (10)$$

$$A_y = 0, \quad \frac{d}{dt} A_y = 0,$$

где U – амплитуда электромагнитного импульса на входе в среду с УНТ, l_z , l_r – ширина импульса вдоль соответствующих направлений.

Продемонстрируем типичные графики эволюции электромагнитного поля при его распространении по образцу на рис. 1. Из рисунка видно, что наблюдается существенное поперечное распыление импульса. Также можно отметить и продольную дисперсию для компоненты E_y . Несмотря на это, импульс локализуется в направлении распространения. Здесь существенно дисперсионное рас-

теканье импульса, связанное с тем, что в задаче учитываются обе компоненты поля (E_x и E_y).

На рис. 2 построены срезы вдоль оси z по максимуму. Из рисунка видно, что эволюция компонент поля E_x и E_y отличается кардинальным образом. Если для первой компоненты (E_x) наблюдается ее усиление с течением времени, то для второй (E_y) – затухание. Стоит отметить существенный рост второй компоненты поля по сравнению с начальным моментом времени. Также возбужденная составляющая импульса уширяется меньше. Это может быть связано с тем, что здесь с самого начала действуют нелинейные эффекты, которые компенсируют расплывание импульса.

Влияние угла наклона УНТ к оси кристалла OX продемонстрировано на рис. 3. На рис. 3б не показана кривая для $\alpha = 0$ рад, поскольку ей в любой точке z соответствует нулевое значение, т.е. когда ось УНТ сонаправлена оси OX кристалла, компонента поля E_y отсутствует. Рисунок 3 демонстрирует, что увеличение угла наклона оси нанотрубок к оси OX по-разному влияет на компоненты электрического поля импульса, что можно связать с сильной зависимостью нелинейности от угла наклона.

Также не было исследовано влияние параметров примеси на распространение импульса. Результаты расчетов показали, что эффекты, связанные с оптически анизотропными свойствами среды, превосходят вклад от примеси в углеродных нанотрубках.

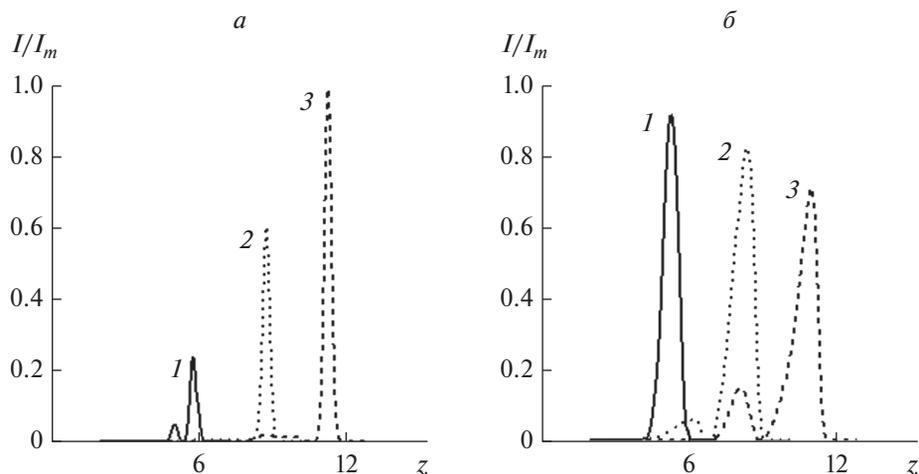


Рис. 2. Продольные срезы интенсивности: (а) для компоненты электрического поля E_x ; (б) для компоненты E_y от координаты z : кривая 1 – $t = 3.5 \cdot 10^{-14}$ с; кривая 2 – $t = 6.5 \cdot 10^{-14}$ с; кривая 3 – $t = 9.0 \cdot 10^{-14}$ с. I_m – максимальное значение интенсивности из трех вариантов для каждой компоненты.

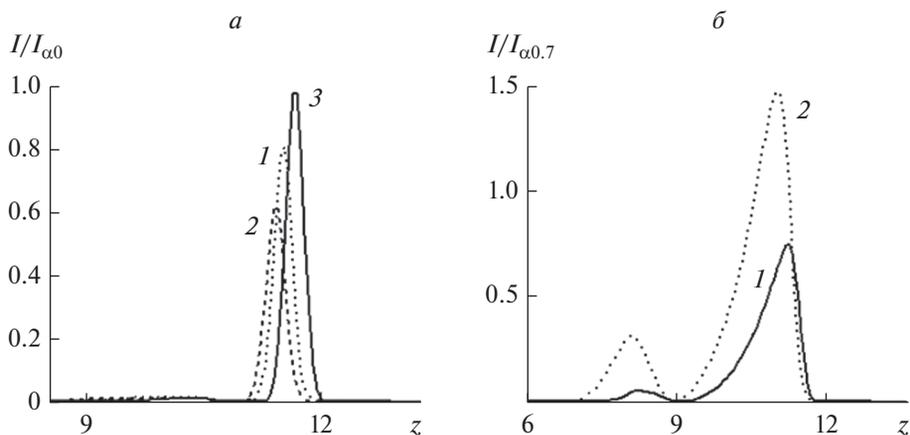


Рис. 3. Зависимость интенсивности импульса: (а) для компоненты электрического поля E_x ; (б) для компоненты E_y от угла α : кривая 1 – $\alpha = 0.7$ рад.; кривая 2 – $\alpha = 0.9$ рад.; кривая 3 – $\alpha = 0$ рад. $I_{\alpha 0}$ – максимальное значение интенсивности для компоненты E_x при $\alpha = 0$ рад. $I_{\alpha 0.7}$ – максимальное значение интенсивности для компоненты E_y при $\alpha = 0.7$ рад.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С учетом оптической анизотропии кристалла, в который помещаются УНТ проведено моделирование эволюции предельно коротких оптических импульсов в примесных углеродных нанотрубках. Показано, что в оптически анизотропной среде с примесными углеродными нанотрубками импульс распространяется достаточно устойчиво, сохраняя свою локализацию. Существенная поперечная дисперсия связана с наличием второй компоненты вектора электрического поля, вносящей свой вклад. Угол наклона оси примесных УНТ к оси кристалла позволяет не только управлять продольной дисперсией, но и амплитудой предельно короткого оптического импульса.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ и Совета по грантам Президента РФ (проект № МД-3173.2021.1.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mihalache D.* // Roman. Rep. Phys. 2021. V. 73. Art. No. 403.
2. *Bendow B., Gianino P.D., Tzoar N., Jain M.* // J. Opt. Soc. Am. 1980. V. 70. No. 5. P. 539.
3. *Mollenauer L.F., Gordon J.P., Islam M.N.* // IEEE J. Quant. Electron. 1986. V. QJ3-22. P. 157.
4. *Iijima S.* // Nature. 1991. V. 354. P. 56.
5. *Konobeeva N.N., Fedorov E.G., Rosanov N.N. et al.* // J. Appl. Phys. 2019. V. 126. Art. No. 203103.
6. *Мамвеев А.Н.* Оптика. М.: Высшая школа, 1985. 351 с.

7. Cortijo A., Guinea F., Vozmediano M.A.H. // J. Phys. A. 2012. V. 45. Art. No. 383001.
8. Федоров Э.Г., Конобеева Н.Н., Белоненко М.Б. // Хим. физ. 2014. Т. 33. № 5. С. 96; Fedorov E.G., Konobeeva N.N., Belonenko M.B. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2014. V. 8. No. 3. P. 409.
9. Елецкий А.В. // УФН. 1997. Т. 167. С. 945; Eletsii A.V. // Phys. Usp. 1997. V. 40. No. 9. P. 899.
10. Zhukov A.V., Bouffanais R., Fedorov E.G., Belonenko M.B. // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. Art. No. 143106.
11. Belonenko M.B., Demushkina E.V., Lebedev N.G. // J. Russ. Las. Res. 2006. V. 27. P. 457.

Propagation of ultrashort optical pulses in anisotropic optical media with impurity carbon nanotubes

N. N. Konobeeva^{a, *}, M. B. Belonenko^a

^a *Volgograd State University, Volgograd, 400062 Russia*

^{*}*e-mail: yana_nn@volsu.ru*

We investigated the propagation of electromagnetic waves in a nonlinear anisotropic optical medium with carbon nanotubes containing impurities, for which a four-level model has been chosen. An effective equation for the vector potential of the electromagnetic field of the pulse is obtained, taking into account the second component of polarization. The dependence of the components of the pulse field on the parameters of the problem is revealed.

УДК 535.34

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

© 2021 г. Д. И. Камалова¹, *, Л. Р. Абдразакова¹

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Казанский (Приволжский) федеральный университет”, Казань, Россия

*E-mail: dina.kamalova@kpfu.ru

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 27.08.2021 г.

Методом ИК-фурье-спектроскопии проанализирована надмолекулярная структура смесей поливинилиденфторида и поливинилбутираля в различных процентных составах. Получены температурные зависимости интегральной интенсивности ИК-полос упорядоченности и разупорядоченности поливинилиденфторида в смесях с поливинилбутиралем. Наблюдаемые изломы на зависимостях “интенсивность-температура” для ИК-полосы упорядоченности характеризуют процесс стеклования в смесях.

DOI: 10.31857/S0367676521120085

ВВЕДЕНИЕ

Колебательная спектроскопия является одним из инструментов исследования надмолекулярной структуры твердого полимерного материала, обусловленной различными видами упорядочения во взаимном расположении макромолекул. Надмолекулярная структура полимеров определяет их физические свойства, скорость и механизм физико-химических процессов. Структура полимеров может быть как полностью аморфной, так и кристаллической. В твердом полимере сосуществуют области с различной степенью упорядоченности. Полукристаллический полимер состоит из упорядоченной (кристаллической) и неупорядоченной (аморфной) фаз. Упорядоченные области полимера количественно характеризуются степенью кристалличности, представляющей собой долю полимера в закристаллизованном состоянии.

Поливинилиденфторид (ПВДФ) является полукристаллическим полимером и широко используется как основа полимерных смесей для изготовления бинарных мембранных материалов [1–6]. Смеси различных полимеров применяются для расширения характеристик полимерного материала, при этом существенное значение имеет степень совместимости полимерных компонентов друг с другом. Применяется несколько методов определения совместимости полимеров, но

наиболее часто используемым критерием совместимости полимеров считается наличие одной температуры стеклования у выбранных смесей, промежуточной между температурами стеклования двух полимерных компонентов. Другая картина наблюдается для смесей из полностью несовместимых полимеров, в которых происходит разделение на фазы [7]. Для таких смесей характерно проявление двух температур стеклования, каждая из которых соответствует температуре стеклования компонента. При частичной совместимости также проявляются две температуры стеклования, но по сравнению с температурами стеклования индивидуальных компонентов они смещены в сторону сближения температур стеклования. Таким образом, определение температуры стеклования позволяет охарактеризовать смесь как имеющую несколько фаз или как однофазную систему.

Следует отметить, что ИК-спектроскопия наряду с различными методами исследования широко используется для характеристики структуры кристаллизующихся полимеров. В частности, методами колебательной спектроскопии исследовали кристаллические модификации ПВДФ [8], его пористую структуру [9] и релаксационные переходы в самом ПВДФ [10].

Зависимость ИК-спектра от степени упорядоченности можно использовать для анализа темпе-

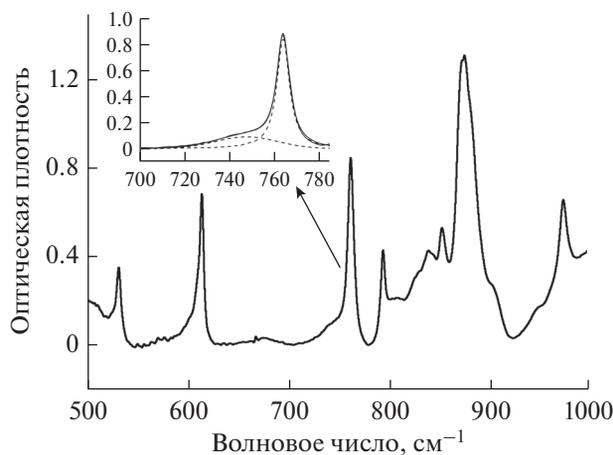


Рис. 1. Фрагмент ИК-фурье-спектра в области 500–1000 cm^{-1} ПВБ : ПВДФ смеси состава 40 : 60 при 300 К.

ратурных изменений надмолекулярной структуры полимерного материала [11]. Полосы, интенсивность которых возрастает с повышением степени упорядоченности, называют полосами кристалличности, а полосы, интенсивность которых при этом снижается, – полосами аморфности. С помощью регистрации температурных зависимостей интегральных интенсивностей структурно-чувствительных полос поглощения полукристаллического полимера можно наблюдать термические превращения, в частности процесс стеклования индивидуального полимера [11].

Особый практический интерес представляет наблюдение термических превращений в смесях полимеров, поскольку в настоящее время создание новых полимерных мембранных материалов идет по пути смешивания полимерных компонентов. Температурное поведение полимерных смесей дает ценную информацию о пригодности той или иной полимерной смеси для использования в мембранном материаловедении, например, для разделения горячих газовых смесей.

В настоящей работе предлагается для изучения температурных изменений надмолекулярной структуры бинарных смесей использовать ИК-спектроскопический анализ структурно-чувствительных полос поглощения полукристаллического полимера, входящего в состав изучаемой смеси в качестве основы. В данной статье представлены результаты ИК-спектроскопического изучения надмолекулярной структуры бинарных смесей на основе ПВДФ с добавлением поливинилбутираля (ПВБ) в качестве второго компонента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали порошкообразные ПВДФ и ПВБ (Butvar В-98) фирмы SigmaAldrich с молекулярной массой $M_w = 534000$ и $M_w = 40000$ – 70000 соответственно. Образцы полимерных смесей ПВБ : ПВДФ составов 20 : 80, 40 : 60, 50 : 50, 60 : 40 и 80 : 20 получали путем растворения полимеров в диметилацетамиде фирмы “Компонент реактив” с концентрацией полимера 10%. Полученные растворы смесей полимеров перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение одного часа при 100 оборотах в минуту. Затем отливали пленки на стеклянную подложку и выдерживали при 120°C в течение 1–1.5 ч в сушильном шкафу. После этого пленки отделяли от стекла и выдерживали в течение нескольких суток для полного удаления остатков растворителя. За отсутствием растворителя в пленках наблюдали по ИК-спектрам. Толщина пленок не превышала 0.05 мм.

Спектры регистрировали с помощью ИК-фурье-спектрометра Frontier фирмы Perkin Elmer в интервале температур от 100 до 480 К. Для температурных экспериментов использовали криостат фирмы Spescas, температуру варьировали с шагом 10 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для характеристики упорядоченного состояния ПВДФ в полимерных системах ПВДФ : ПВБ мы использовали структурно-чувствительные полосы поглощения ПВДФ. В качестве примера на рис. 1 представлен фрагмент ИК-фурье-спектра системы ПВБ : ПВДФ состава 40 : 60. Полосы поглощения дублета ПВДФ при 762 и 740 cm^{-1} были

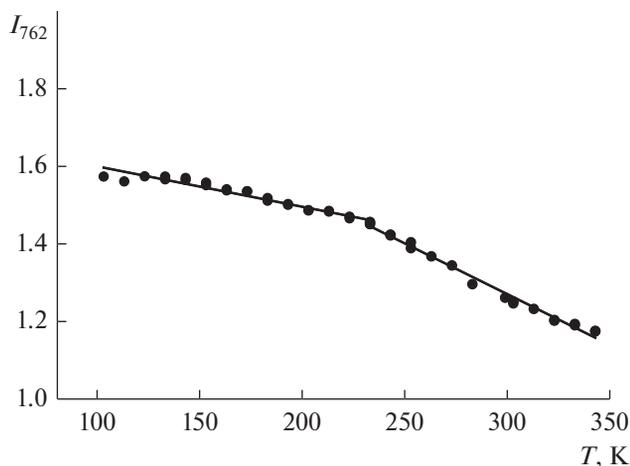


Рис. 2. Температурная зависимость интегральной интенсивности (I_{762}) полосы поглощения при 762 см^{-1} в спектре индивидуального ПВДФ.

выбраны в качестве аналитических полос и не налагались на полосы поглощения ПВБ. Согласно терминологии, предложенной в [11], полоса при 762 см^{-1} является полосой упорядоченности, а полоса при 740 см^{-1} – полосой разупорядоченности. Были получены температурные зависимости интегральных интенсивностей этих ИК-полос поглощения ПВДФ в смесях с ПВБ. Поскольку контуры аналитических полос поглощения в дублете перекрываются, то мы проводили разложение на составляющие всех температурных спектральных контуров для определения интегральных интенсивностей этих полос (рис. 1).

Вид температурных зависимостей интенсивностей полосы поглощения при 762 см^{-1} позволил зарегистрировать термические превращения исследуемых полимерных смесей, различающихся степенью кристалличности. На рис. 2 представлена температурная зависимость интегральной интенсивности этой полосы упорядоченности для чистого ПВДФ в интервале температур от 100 до 350 К. Наблюдается излом этой зависимости при температуре 230 К, которая совпадает с температурой стеклования индивидуального ПВДФ [10].

Используя этот подход, мы регистрировали температурное изменение интегральной интенсивности полосы 762 см^{-1} и для ПВДФ в смесях с ПВБ. Изломы на кривых “интенсивность–температура” были обнаружены для смесей ПВБ : ПВДФ с композициями 20 : 80, 40 : 60, 50 : 50 и 60 : 40 (рис. 3). Что касается смеси (80 : 20), то заметного излома на кривой температурной зависимости интенсивности полосы 762 см^{-1} не проявилось,

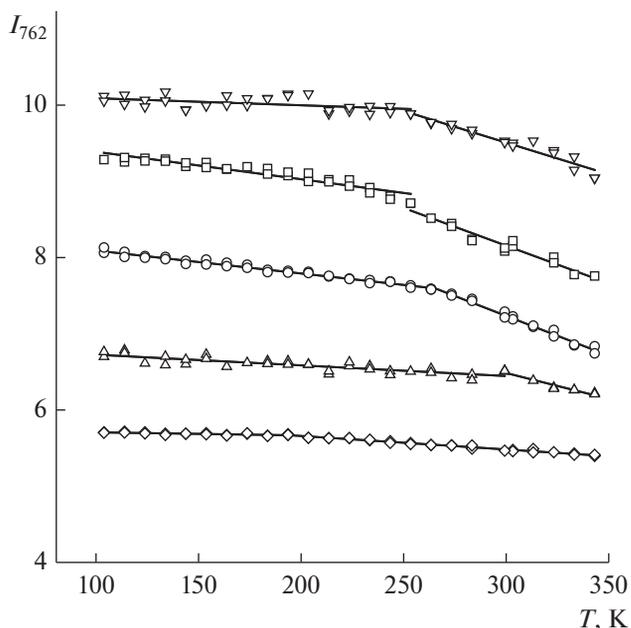


Рис. 3. Температурная зависимость интегральной интенсивности (I_{762}) полосы поглощения при 762 см^{-1} в спектре смесей ПВБ : ПВДФ различного процентного состава: 20 : 80 (∇); 40 : 60 (\square); 50 : 50 (\circ); 60 : 40 (\triangle); 80 : 20 (\diamond). Графики разнесены по оси ординат относительно друг друга для удобства визуального восприятия.

что, по-видимому, связано с большой процентной долей аморфной части в этой смеси.

На рис. 4 представлены зависимости интегральной интенсивности полосы разупорядоченности при 740 см^{-1} от температуры для смесей ПВБ : ПВДФ составов 20 : 80, 40 : 60, 50 : 50, 60 : 40 и 80 : 20. Заметных изломов на этих зависимостях не наблюдается, интенсивность этой полосы монотонно убывает с повышением температуры.

Изломы на кривых температурной зависимости интенсивности полосы упорядоченности при 762 см^{-1} позволили определить температуры термических превращений ПВДФ в исследуемых смесях с ПВБ. Для смеси (20 : 80) излом на кривой наблюдался при 250 К, для смеси (40 : 60) – в области 250 К, для смеси (50 : 50) – при 265 К, для смеси (60 : 40) – при 300 К. Температура термических превращений определена с точностью до 5 К. Поскольку для индивидуального ПВДФ наблюдаемое термическое изменение по температуре совпадает со стеклованием, то можно полагать, что в смесях ПВДФ с ПВБ изломы температурных зависимостей характеризуют процесс стеклования ПВДФ в смесях.

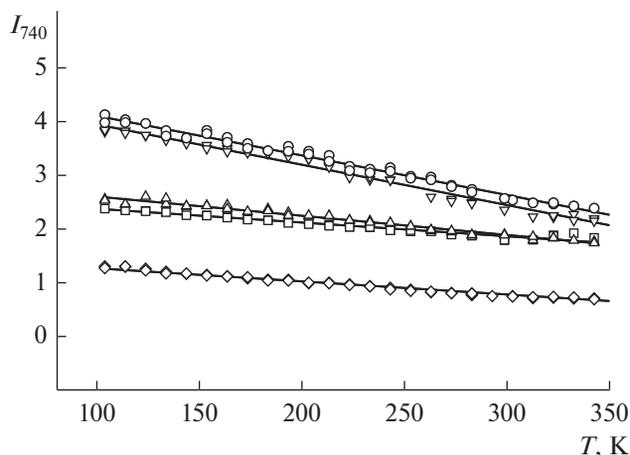


Рис. 4. Температурная зависимость интегральной интенсивности (I_{740}) полосы поглощения при 740 см^{-1} в спектре смесей ПВБ : ПВДФ различного процентного состава: 20 : 80 (∇); 40 : 60 (\square); 50 : 50 (\circ); 60 : 40 (\triangle); 80 : 20 (\diamond).

Пользуясь известным уравнением Фокса для предсказания температуры стеклования смесей полностью совместимых полимеров:

$$T_g^{-1} = \varphi_1 T_{g1}^{-1} + \varphi_2 T_{g2}^{-1},$$

где φ_1 и φ_2 — весовые доли компонентов, т.е. ПВДФ и ПВБ, T_{g1} и T_{g2} — температуры стеклования чистых компонентов, равные 235 и 330 К соответственно, мы расчетным путем оценили температуры стеклования изученных смесей при предположении полной совместимости компонент смеси. Они оказались равными 249 К для смеси ПВБ : ПВДФ (20 : 80), 266 К для смеси (40 : 60), 275 К для смеси (50 : 50) и 284 К для смеси (60 : 40). Сравнение с экспериментально полученными методами ИК-спектроскопии температурами стеклования показало, что для смеси ПВБ : ПВДФ (20 : 80) они совпали. Для смесей с добавлением ПВБ более 40% наблюдаются отклонения от предсказанных расчетных значений для полностью совместимых компонентов, что указывает на частичную совместимость этих компонентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью полос поглощения колебательных спектров физических смесей на основе ПВДФ изучались термические превращения в аморфной и кристаллической областях бинарных полимерных систем ПВДФ : ПВБ. Обнаружено, что температуры термических превращений в смесях отражаются в виде изломов на графиках зависимостей интегральных интенсивностей полос упорядоченности от температуры изучаемых смесей, в то время как для полос разупорядоченности заметных изломов не наблюдалось. Вид кривых “интенсивность—температура” позволил определить темпе-

ратуры стеклования ПВДФ в смесях с ПВБ. Совпадение полученных значений температур стеклования со значениями, предсказанными уравнением Фокса для полностью совместимых полимерных компонентов, свидетельствует о полной совместимости, в то время как положительные и отрицательные отклонения указывают на частичную совместимость компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu G., Tsen W.-C., Jang S.-C. et al. // J. Membr. Sci. 2019. V. 591. Art. No. 117321.
2. Saini B., Sinha M.K. // J. Appl. Polym. Sci. 2021. V. 138. Art. No. 50568.
3. Pal S., Mondal R., Chatterjee U. // Renew. Energy. 2021. V. 170. P. 974.
4. Maity B., Kanasan R.K.R., Rahman A. // Mater. Today. 2021. V. 41. P. 136.
5. Shah V., Wang B., Li K. // J. Membr. Sci. 2021. V. 618. Art. No. 118708.
6. Marbelia L., Bilad M.R., Vankelecon I.F.J. // Sep. Purif. Technol. 2019. V. 213. P. 276.
7. Ngai K.L., Valenty S., Capaccioli S. // J. Non-Cryst. Sol. 2021. V. 558. Art. No. 119573.
8. Boccaccio T, Bottino A., Capannelli G., Piaggio P. // J. Membr. Sci. 2002. V. 210. P. 315.
9. Dhevi D.M., Prabu A.A., Kim K.J. // J. Mater. Sci. 2016. V. 51. P. 3619.
10. Камалова Д.И., Абдразакова Л.Р. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 12. С. 1731; Kamalova D.I., Abdrazakova L.R. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 12. P. 1471.
11. Dechant J., Danz R., Kimmer W., Schmolke R. Ultrarotspektroskopische untersuchungen an polymeren (Infrared spectroscopy of polymers). Berlin: Akademie, 1972.

IR-spectroscopy analysis of supramolecular structure of polyvinylidene-based polymer system

D. I. Kamalova^{a, *}, L. R. Abdrazakova^a

^a *Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, 420008 Russia*

**e-mail: dina.kamalova@kpfu.ru*

The supramolecular structure of the blends of polyvinylidene fluoride and polyvinyl butyral in various percentages has been analyzed by FTIR spectroscopy. The temperature dependencies of the integral intensity of the IR bands corresponding to ordered and disordered polyvinylidene fluoride in the blends with polyvinyl butyral are obtained. Breaks of the intensity-temperature dependencies for IR band of ordered of polyvinylidene fluoride characterize the glass transition in the blends.

УДК 535.14

ЗАПЕРТОЕ ЭКСИТОННОЕ ЭХО И МОДУЛЯЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НА ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭКСИТОНАХ В АНСАМБЛЯХ НАНОЧАСТИЦ С ИЗЛУЧАЮЩИМ ЯДРОМ CdSe

© 2021 г. **В. В. Самарцев**¹, Т. Г. Митрофанова^{1, *}, О. Х. Хасанов²

¹ Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

² Государственное научно-производственное объединение

“Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению”, Минск, Беларусь

*E-mail: tagemi@mail.ru

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 27.08.2021 г.

Теоретически исследованы возможность и условия возбуждения запертого экситонного эха и реализации модуляционной спектроскопии на локализованных экситонах в ансамбле нанокристаллов с излучающим ядром CdSe.

DOI: 10.31857/S0367676521120280

Данная работа посвящена теоретическому исследованию возможности и условий использования запертого экситонного эха в модуляционной электронно-ядерной спектроскопии нанокристаллов с излучающим ядром CdSe. В качестве примера остановимся на экспериментальных работах двух российских научных групп, исследующих нанокристаллы с излучающим ядром CdSe методами когерентной оптической спектроскопии. Одна из них – экспериментальная группа, работающая в Институте спектроскопии РАН (Москва, Троицк), сообщившая в работе [1] о детектировании сигналов некогерентного фотонного эха в тонком слое полупроводниковых квантовых точек CdSe/CdS/ZnS. Образцы были изготовлены по методике, описанной в [2, 3]. Более подробно описание используемой экспериментальной техники см. в [4–8]. Этой же группой были выполнены исследования температурно-зависимых спектров люминесценции квантовых точек с излучающим ядром CdSe, внедренных внутрь твердых прозрачных матриц [9–12]. Исследования показали сильное влияние окружающей матрицы, а также концентрации и дисперсии размеров квантовых точек на фотофизические и люминесцентные свойства таких нанокомпозитных материалов [13–16]. Вторая экспериментальная группа проводит свои исследования в Казанском физико-техническом институте на квантовых точках CdSe/CdS, растворенных в толуоле [17–19] и внедренных в полимер [20].

Первое упоминание о “запертом” эхе, являющемся аналогом стимулированного эха, содержится в экспериментальной работе [21]. Новизна нашего исследования состоит в том, что рассматриваемое нами “запертое” эхо имеет экситонную природу. В отличие от стимулированного эха роль возбуждающих импульсов в запертом экситонном эхе играют “неплоские” фронты второго трапециевидного оптического импульса. Это двухимпульсный аналог “краевого” (одноимпульсного) эха, обнаруженного А. Блумом [22]. Одноимпульсное экситонное эхо было теоретически рассмотрено в работе [23] в 1978 г., а впервые экситонное эхо (в том числе – в монокристалле CdS) было предсказано в работе [24] в 1971 г. После этой публикации авторы возвращались к явлению экситонного эха неоднократно и, в частности, в связи с проблемой экситонного эха полупроводниковых квантовых точках (ПКТ) [25]. В данной работе мы будем также адресоваться к статье, посвященной стимулированному фотонному эху на квантовых точках CdSe/CdS (ядро-оболочка) [26]. Поскольку ядро квантовой точки CdSe имеет мало атомов (поглотителей), то сечение поглощения ПКТ мало. Однако макроскопически много поглотителей имеет оболочка (в нашем случае – CdS) и/или окружающая матрица в случае композитного материала. Поэтому если осуществлять возбуждение в полосу поглощения подложки [27], то почти каждому фотону лазер-

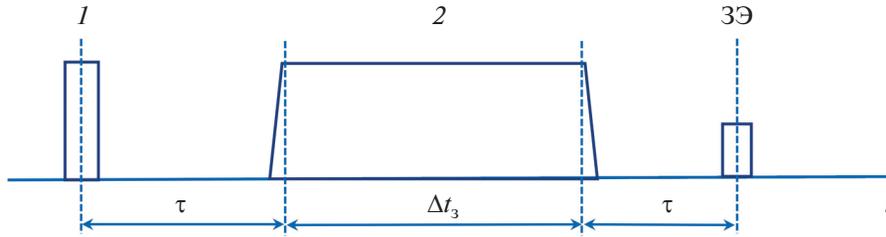


Рис. 1. Порядок возбуждения сигнала запертого эха (ЗЭ): 1 и 2 – возбуждающие импульсы, τ – интервал между импульсами, Δt_3 – длительность запирающего (трапециевидного) импульса, t – время.

ного импульса будет соответствовать электронно-дырочная пара в подложке. Сечение поглощения фотоэлектрона подложки ПКТ на четыре порядка превышает сечение поглощения фотона ядра ПКТ (CdSe). Поэтому, следуя [27], при возбуждении ПКТ через полосу поглощения подложки мы увеличиваем интенсивность отклика на четыре порядка. При короткоимпульсном лазерном воздействии на ансамбль наночастиц CdSe в полосу экситонного поглощения в нем постоянно рождаются свободные электронно-дырочные пары, которые, теряя энергию, превращаются в экситоны. Поскольку боровский радиус свободного экситона (равный нескольким нанометрам) сравним или превышает размер нанокристалла, то волновая функция такого экситона заполняет весь нанокристалл. Здесь, при исследовании запертого экситонного эха в режиме двойных резонансов мы следуем работе [28].

Напомним, что методика стимулированного фотонного эха в режиме двойного оптико-магнитного резонанса изложена в работах [29–32]. В случае наночастиц типа CdSe/CdS резонансное радиочастотное поле на ядра Cd должно подаваться в течение записывающего импульса. Порядок возбуждения запертого эха пояснен на рис. 1.

Следуя формализму, изложенному в [29–32], получаем конечное выражение для интенсивности когерентных откликов системы в направлении волнового вектора \vec{k} в момент времени t , больший $\Delta t_1 + \Delta t_3 + \tau$, в виде:

$$I(\vec{k}, t) = I_0(\vec{k}) \cdot F(t)F(t)^*, \quad (1)$$

где $I_0(\vec{k})$ – интенсивность спонтанного излучения изолированной частицы из верхнего энергетического состояния в направлении \vec{k} , а произведение комплексно-сопряженных функций $F(t)F(t)^*$ описывает когерентный отклик от всех рабочих частиц образца с учетом СТВ – сверхтонкого и ССТВ – суперсверхтонкого взаимодействий. Мы запишем это произведение для случая $\Delta\omega \cdot \Delta t_3 \gg \theta_2$ (где $\Delta\omega$ – неоднородная ширина резонансной спектральной линии, θ_2 – импульсная площадь запира-

ющего импульса), что при центральном возбуждении справедливо для крыльев неоднородно уширенной линии. Имея в виду, что $\Delta t_1 \ll \Delta t_3$, функция $F(t)$ записывается в виде:

$$F(t) = i \frac{\theta_1 \theta_2^2}{\Delta t_1 \Delta t_3^2} \int_{-\infty}^{\infty} d(\Delta\omega) g(\Delta\omega) \times \\ \times \left\{ \frac{1}{\Delta\omega^3} [\sin(t - 2\tau - \Delta t_3) \Delta\omega 2 \sin(t - 2\tau - 2\Delta t_3) \times \right. \\ \left. \times \Delta\omega - i \sin(t - 2\tau + 2\Delta t_3)] \right\} \times \\ \times A \sum_j^N e^{i(2\vec{k}_2 - \vec{k}_1 - \vec{k}_j) \vec{r}_j}, \quad (2)$$

где $A = \left[1 - \frac{C^2 \Delta t_3^2}{2} \cos^2 \gamma + \sin^2 \gamma \cos 2C\tau \right]^{1/2}$, $g(\Delta\omega)$ – функция распределения параметра расстройки $\Delta\omega = \omega - \omega_0$, ω – центральная частота лазерного импульса, ω_0 – частота возбуждаемого спинового “пакета” неоднородно уширенной линии, $\theta_{1,2} = \hbar^{-1} p E_{0(1,2)} \Delta t_{1,2}$ – “площади” первого и второго возбуждающих импульсов прямоугольной формы, p – модуль электрического дипольного момента резонансного перехода, $E_{0(1,2)}$ – напряженность электрического поля соответствующих импульсов, C – константы СТВ и ССТВ, γ – “площадь” радиочастотного импульса, \vec{k}_1 и \vec{k}_2 – волновые векторы первого и второго (запирающего) импульсов, \vec{r}_j – радиус-вектор местоположения j -ой частицы. Первый член в фигурной скобке соответствует “запертому” экситонному эху (ЗЭЭ), испускаемому в момент времени $t = 2\tau + \Delta t_3$. Второй и третий члены соответствуют обычному экситонному эху в момент времени $2(\tau + \Delta t_3)$. Оба эхо-сигнала генерируются в направлении $\vec{k} = \vec{k}_2 - \vec{k}_1$. Двойное суммирование по местоположениям частиц в выражении (1) проводится аналогично [33] и при $\vec{k}_1 \parallel \vec{k}_2$ приводит к множителю $N^2 \lambda^2 / 4\epsilon S$, где N – число активных

наночастиц, λ – длина волны излучаемого света, S – рабочее сечение образца, ϵ – диэлектрическая проницаемость среды.

Множитель A^2 описывает модуляцию интенсивности запертого экситонного эха, обязанную СТВ и ССТВ. При $\gamma = \pi/2$ экситонная эхо-модуляция принимает простой вид: $1 - \frac{C^2 \Delta t_3^2}{2} \cos 2C\tau$.

При $C = 0$ этот множитель равен единице. Снимаемая зависимость интенсивности запертого экситонного эха от τ , получаем информацию о константах СТВ и ССТВ. Эта методика обещает оказаться эффективной в спектроскопии крыльев линии.

Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-02-00545а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каримуллин К.Р., Аржанов А.И., Наумов А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 11. С. 1620; Karimullin K.R., Arzhanov A.I., Naumov A.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 11. P. 1478.
2. Каримуллин К.Р., Аржанов А.И., Наумов А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 12. С. 1581; Karimullin K.R., Arzhanov A.I., Naumov A.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 12. P. 1396.
3. Karimullin K.R., Knyazev M.V., Arzhanov A.I. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 859. Art. No. 012010.
4. Аржанов А.И., Каримуллин К.Р., Наумов А.В. // Кр. сообщ. физ. ФИАН. 2018. Т. 45. № 3. С. 39; Arzhanov A.I., Karimullin K.R., Naumov A.V. // Bull. Lebedev Phys. Inst. 2018. V. 45. No. 3. P. 91.
5. Knyazev M.V., Karimullin K.R., Naumov A.V. // Phys. Stat. Sol. (RRL). 2017. V. 11. No. 3. Art. No. 1600414.
6. Каримуллин К.Р., Князев М.В., Наумов А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2014. Т. 78. № 12. С. 1539; Karimullin K.R., Knyazev M.V., Naumov A.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2014. V. 78. No. 12. P. 1254.
7. Karimullin K., Knyazev M., Eremchev I. et al. // Meas. Sci. Technol. 2013. V. 24. No. 2. Art. No. 027002.
8. Каримуллин К.Р., Князев М.В., Вайнер Ю.Г., Наумов А.В. // Опт. и спектр. 2013. Т. 114. № 6. С. 943; Karimullin K.R., Knyazev M.V., Vainer Yu.G., Naumov A.V. // Opt. Spectr. 2013. V. 114. No. 6. P. 859.
9. Магарян К.А., Каримуллин К.Р., Васильева И.А., Наумов А.В. // Опт. и спектр. 2019. Т. 126. № 1. С. 50; Magaryan K.A., Karimullin K.R., Vasilieva I.A., Naumov A.V. // Opt. Spectrosc. 2019. V. 126. No. 1. P. 41.
10. Karimullin K.R., Mikhailov M.A., Georgieva M.G. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2018. V. 951. Art. No. 012011.
11. Magaryan K.A., Mikhailov M.A., Karimullin K.R. et al. // J. Lumin. 2016. V. 169. P. 799.
12. Магарян К.А., Михайлов М.А., Каримуллин К.Р. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2014. Т. 78. № 12. С. 1629; Magaryan K.A., Mikhailov M.A., Karimullin K.R. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2014. V. 78. No. 12. P. 1336.
13. Karimullin K.R., Arzhanov A.I., Eremchev I.Yu. et al. // Laser Phys. 2019. V. 29. № 12. Art. No. 124009.
14. Еськова А.Е., Аржанов А.И., Магарян К.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 1. С. 48; Eskova A.E., Arzhanov A.I., Magaryan K.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 1. P. 40.
15. Eskova A.E., Arzhanov A.I., Magaryan K.A. et al. // EPJ Web Conf. 2020. V. 220. Art. No. 03014.
16. Karimullin K.R., Arzhanov A.I., Es'kova A.E. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1461. Art. No. 012114.
17. Nikiforov V.G., Leontyev A.V., Shmelev A.G. et al. // Laser Phys. Lett. 2019. V. 16. № 6. Art. No. 65901.
18. Shmelev A.G., Zharkov D.K., Leontyev A.V. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2018. V. 1068. Art. No. 012013.
19. Шмелев А.Г., Леонтьев А.В., Жарков Д.К. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 8. С. 1133; Shmelev A.G., Leontyev A.V., Zharkov D.K. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 8. P. 1027.
20. Шмелёв А.Г., Леонтьев А.В., Жарков Д.К. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 5. С. 601; Shmelev A.G., Leontyev A.V., Zharkov D.K. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 5. P. 557.
21. Liao P.F., Hartmann S.R. // Phys. Lett. 1973. V. 44A. P. 361.
22. Bloom A.L. // Phys. Rev. 1955. V. 98. P. 1105.
23. Самарцев В.В., Сиразиев А.И., Трайбер А.С. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 10. С. 3169.
24. Гадомский О.Н., Самарцев В.В. // ФТТ. 1971. Т. 13. № 9. С. 2806.
25. Самарцев В.В., Камалова Д.И., Митрофанова Т.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 12. С. 1738; Samartsev V.V., Kamalova D.I., Mitrofanova T.G. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 12. P. 1574.
26. Samartsev V.V., Mitrofanova T.G. // Laser Phys. 2016. V. 26. No. 12. Art. No. 125203.
27. Осадько И.С. Флукутирующая флуоресценция наночастиц. Москва: Физматлит, 2011. 315 с.
28. Самарцев В.В., Кавеева З.М., Трайбер А.С., Хадыев И.Х. // Опт. и спектр. 1979. Т. 46. С. 608.
29. Liao R.G., Hu P., Leight R., Hartmann S.R. // Phys. Rev. 1974. V. 9A. P. 332.
30. Кавеева З.М., Самарцев В.В. // Опт. и спектр. 1973. Т. 35. С. 379.
31. Кавеева З.М., Самарцев В.В. // Опт. и спектр. 1974. Т. 37. С. 812.
32. Кавеева З.М., Самарцев В.В. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1981. Т. 45. № 8. С. 1537.
33. Samartsev V.V., Usmanov R.G., Khadiev I.Kh. et al. // Phys. Stat. Sol. B. 1976. V. 76. P. 55.

Locked exciton echo and modulation spectroscopy on localized excitons of an ensemble of nanoparticles with CdSe emitting core

V. V. Samartsev^a, T. G. Mitrofanova^{a, *}, O. Kh. Khasanov^b

^a *Zavoisky Physical-Technical Institute, Kazan Scientific Center of RAS, Kazan, 420029 Russia*

^b *Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, Minsk, 220072 Belarus*

**e-mail: tagemi@mail.ru*

The possibility and conditions of the locked exciton echo excitation and the modulation spectroscopy realization on the localized excitons of an ensemble of nanoparticles with CdSe emitting core are theoretically investigated.

УДК 535.03:519.06

ВОЛНОВЫЕ ПУЧКИ В АКТИВНЫХ ПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ С КВАДРАТИЧНОЙ НЕЛИНЕЙНОСТЬЮ

© 2021 г. М. В. Комиссарова¹, И. Г. Захарова¹, *, Т. М. Лысак¹, А. А. Калинович¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Москва, Россия

*E-mail: zaharova@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 27.08.2021 г.

Исследованы особенности формирования параметрических оптических солитонов в допированной активными элементами брэгговской структуре с квадратичной нелинейностью. С помощью численного моделирования продемонстрировано, что конкуренция нелинейной связи, брэгговского отражения и дополнительного профиля усиления/поглощения приводит, в целом, к асимметричной картине распространения двухчастотных солитонов.

DOI: 10.31857/S0367676521120103

ВВЕДЕНИЕ

Важным фактором, влияющим на особенности распространения волн в периодических структурах (ПС), является наличие или отсутствие консервативности системы. В последнее время в центре внимания исследователей находятся активные искусственные ПС, т.е. такие структуры, в которых консервативность нарушена. Изготовить подобную структуру возможно путем допирования основного материала какими-либо активными элементами, например ионами редкоземельных металлов. Такой подход используется, например, при создании структур с симметрией четность-время, так называемых *PT*- (parity-time) симметричных ПС. Дополнительный профиль усиления/поглощения, возникающий за счет чередования слоев из усиливающих и поглощающих материалов, обуславливает необычные асимметричные свойства оптических сред с *PT*-симметрией. Применение *PT*-симметричных ПС открывает новые возможности в управлении, усилении и генерации оптического излучения, поэтому исследования по данной теме весьма актуальны.

В отличие от непериодических структур, распространение излучения в линейных ПС приводит к возникновению запрещенной полосы частот, что в свою очередь порождает обратные волны. Несмотря на энергетические потери в ПС за счет поглощения, возможно компенсировать их и даже использовать для создания новых оптических устройств.

Инициированные в работе [1] в 1998 г. исследования *PT*-симметрии, оформились как чрезвычайно активная и плодотворная научная область, имеющая теоретическое, экспериментальное и коммерческое применение. В *PT*-симметричных оптических системах возможно достижение энергетического баланса поглощения и усиления, поскольку волна усиливается в некоторых областях системы и ослабляется в других [2].

Оптические системы в параксиальном приближении описываются системами уравнений типа Шредингера. Поэтому их можно рассматривать как *PT*-симметричные системы, считая диэлектрическую проницаемость аналогом комплексного потенциала, причем условие *PT*-симметрии имеет вид: $\epsilon(r) = \epsilon^*(-r)$ [2–4].

Последнее условие означает, что для вещественной и мнимой частей проницаемости верно $\text{Re}[\epsilon(-r)] = \text{Re}[\epsilon(r)]$, $\text{Im}[\epsilon(-r)] = -\text{Im}[\epsilon(r)]$, тем самым, в среде присутствуют и поглощение, и усиление.

PT-симметричные оптические системы интенсивно изучаются многими авторами (см., например, обзор [2], а также [5–7]). Даже в линейном случае оптическая *PT*-симметричная структура обладает необычными свойствами в окрестности запрещенной полосы частот. К интересным эффектам можно отнести наблюдаемое в [8, 9] полное поглощение отраженного излучения. В системе с нарушенной *PT*-симметрией при достаточно сильном поглощении и усилении возможна генерация

светового излучения. Это явление легло в основу конструкции *PT*-симметричного лазера [10, 11].

При увеличении интенсивности падающего излучения необходимо учитывать нелинейные эффекты. Как правило, исследуются *PT*-системы с керровской нелинейностью [12, 13]. Среди описанных нелинейных эффектов следует отметить генерацию оптических солитонов [14] и возможность оптической бистабильности в активных средах [15, 16].

Рассмотрение сред с квадратичной нелинейностью представляет безусловный интерес для исследователей в связи с более низким порогом по интенсивности проявления нелинейных явлений.

Периодические структуры с квадратичной нелинейностью интенсивно исследуются последние 20 лет. Отметим, что даже в пассивной структуре (где нет поглощения/усиления) картина протекания нелинейных волновых взаимодействий гораздо сложнее, нежели в среде с кубической нелинейностью. Это обусловлено тем, что любой процесс в периодической среде с квадратичной нелинейностью представляет из себя конкуренцию между традиционным параметрическим взаимодействием волн с различными частотами и взаимодействием прямой и обратной волн одной частоты [17].

Такие процессы, как генерация второй гармоники, невырожденное трехчастотное взаимодействие, а также генерация субгармоники протекают при конкуренции между традиционным параметрическим взаимодействием волн с различными частотами и взаимодействием прямой и обратной волн.

В настоящей работе с помощью численного моделирования анализируется процесс распространения оптического излучения в среде с квадратичной нелинейностью и симметрией четность-время. Исследование проводится на основе оригинальной модели, учитывающей дифракцию. Более простые системы уравнений без учета дифракции и в пассивной среде изучались в работах [18, 19].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим генерацию второй гармоники (ГВГ) фемтосекундным лазерным излучением в планарной периодической диэлектрической структуре, описываемой следующей зависимостью диэлектрической проницаемости [20]

$$\begin{aligned} \epsilon(z) = \epsilon_0 + \Delta\epsilon_R \cos\left(\frac{2\pi}{d}z\right) + i\Delta\epsilon_I \sin\left(\frac{2\pi}{d}z\right) + \\ + \Delta\epsilon_{R2} \cos\left(\frac{4\pi}{d}z\right) + i\Delta\epsilon_{I2} \sin\left(\frac{4\pi}{d}z\right) \end{aligned} \quad (1)$$

от координаты распространения z . В выражении (1) d -период брэгговской структуры, первое слагае-

мое ϵ_0 описывает среднее значение диэлектрической проницаемости, а амплитуды остальных слагаемых малы, $\Delta\epsilon_R, \Delta\epsilon_{R2}$ и $\Delta\epsilon_I, \Delta\epsilon_{I2}$ – амплитуды изменения вещественной и мнимой частей диэлектрической проницаемости соответственно для излучения на основной и удвоенной частотах.

Распространение оптического излучения в такой структуре в предположении когерентности излучения, усреднения по координате y и в пренебрежении дисперсией может быть описано с помощью волнового уравнения [21]

$$\frac{\partial^2 E}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} - \frac{\epsilon(z)}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2}, \quad (2)$$

где $E(z, x, t)$ – напряженность электрического поля, $P(z, x, t)$ – нелинейная поляризация. Методом связанных волн для медленно изменяющихся амплитуд прямых $E_{1,+}$ и обратных $E_{1,-}$ волн обеих гармоник из волнового уравнения (2) можно получить следующую систему связанных дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} i\left(\frac{\partial E_{1,+}}{\partial z} + \frac{\partial E_{1,+}}{\partial \tau}\right) + D_{x,1} \frac{\partial^2 E_{1,+}}{\partial x^2} + \delta E_{1,+} + (\kappa + g)E_{1,-} + \\ + E_{1,+}^* E_{2,+} = 0, \quad i\left(-\frac{\partial E_{1,-}}{\partial z} + \frac{\partial E_{1,-}}{\partial \tau}\right) + D_{x,1} \frac{\partial^2 E_{1,-}}{\partial x^2} + \\ + \delta E_{1,-} + (\kappa - g)E_{1,+} + E_{1,-}^* E_{2,-} = 0, \\ i\left(\frac{\partial E_{2,+}}{\partial z} + v \frac{\partial E_{2,+}}{\partial \tau}\right) + D_{x,2} \frac{\partial^2 E_{2,+}}{\partial x^2} + \delta_2 E_{2,+} + \\ + (\kappa_2 + g_2) E_{2,-} + \sigma (E_{1,+})^2 = 0, \\ i\left(-\frac{\partial E_{2,-}}{\partial z} + v \frac{\partial E_{2,-}}{\partial \tau}\right) + D_{x,2} \frac{\partial^2 E_{2,-}}{\partial x^2} + \delta_2 E_{2,-} + \\ + (\kappa_2 - g_2) E_{2,+} + \sigma (E_{1,-})^2 = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Отметим, что аналогичная система была получена в работах [18, 19] в пассивной среде и без учета дифракции по переменной x . В работе [20] были получены аналогичные уравнения без учета генерации второй гармоники и дифракции.

В уравнениях (3) $\delta = (k_1 - \alpha)/l_{nl}$, $\delta_2 = (k_2 - 2\alpha)/l_{nl}$ – отстройки от брэгговского резонанса на основной и удвоенной частотах, $\Delta k = k_2 - 2k_1$ – расстройка фазовых скоростей, $k_{1,2}$ – волновые числа на основной и удвоенной частотах, $\alpha = \frac{\pi}{d}$, z – переменная, вдоль которой распространяется излучение, измеряется в единицах нелинейной длины $l_{nl} = (\gamma_1 \sqrt{I_1})^{-1} (z \rightarrow z l_{nl})$, x – поперечная переменная, измеряется в единицах поперечной ширины пучка $a_x (x \rightarrow x/a_x)$,

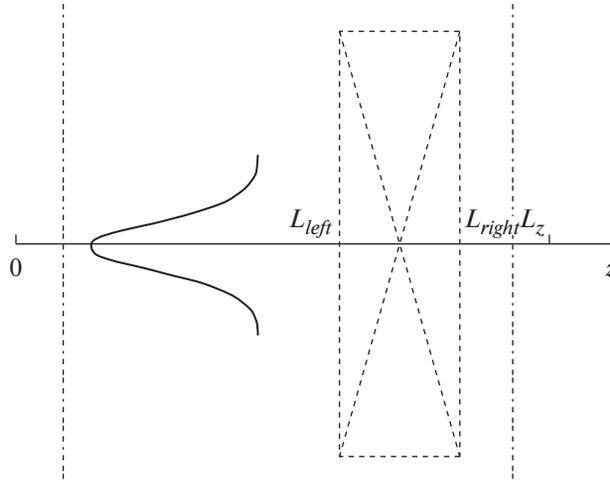


Рис. 1. Схема распространения лазерного излучения в периодической среде в условиях ГВГ.

$\tau = \frac{t}{\eta} l_{nl}$ – безразмерное время, связанное с физическим временем t соотношением,

$$\eta = \frac{\epsilon_0 \omega_0}{c^2 k_1} = \frac{\sqrt{\epsilon_0}}{c}, \text{ с учетом } k_1^2 = \frac{\epsilon_0}{c^2} \omega_0^2, \omega_0 - \text{ частота}$$

брэгговского резонанса. $\kappa = \frac{\omega_0^2 \Delta \epsilon_R}{c^2 k_1} \frac{1}{4 l_{nl}} =$

$$= \frac{\omega_0}{c \sqrt{\epsilon_0} (\omega_0)} \frac{\Delta \epsilon_R}{4 l_{nl}}, \quad \kappa_2 = \frac{4 \omega_0^2 \Delta \epsilon_{R2}}{c^2 k_2} \frac{1}{4 l_{nl}} =$$

$\frac{2 \omega_0}{c \sqrt{\epsilon_0} (2 \omega_0)} \frac{\Delta \epsilon_{R2}}{4 l_{nl}}$ – параметры брэгговской свя-

зи. $g = \frac{\omega_0^2 \Delta \epsilon_I}{c^2 k_1} \frac{1}{4 l_{nl}} = \frac{\omega_0}{c \sqrt{\epsilon_0}} \frac{\Delta \epsilon_I}{4 l_{nl}}, g_2 = \frac{4 \omega_0^2 \Delta \epsilon_{I2}}{c^2 k_2} \frac{1}{4 l_{nl}} =$

$\frac{2 \omega_0}{c \sqrt{\epsilon_0} (2 \omega_0)} \frac{\Delta \epsilon_{I2}}{4 l_{nl}}$ – параметры несимметричной связи между встречными волнами.

$\gamma_1 = \frac{4 \pi}{c^2 k_1} \omega_0^2 \chi^{(2)}(-\omega_0, 2 \omega_0), \quad \gamma_2 = \frac{8 \pi}{c^2 k_2} \omega_0^2 \chi^{(2)}(\omega_0, \omega_0)$ –

коэффициенты квадратичной нелинейности, где $\chi^{(2)}$ – нелинейная восприимчивость среды,

$\sigma = \gamma_2 / \gamma_1$ – их отношение; $D_{x,1} = (2 k_1 l_{nl} a_x^2)^{-1},$

$D_{x,2} = (2 k_2 l_{nl} a_x^2)^{-1}$ – дифракционные параметры для волны на основной и удвоенной частоте, соответственно.

Мы предполагаем, что периодическая среда окружена однородной линейной средой с диэлектрической проницаемостью ϵ_0 , в которой можно пренебречь расплыванием пучка за счет дифракции (рис. 1). Тем самым распространение лазер-

ного излучения в такой среде (при $0 < x < L_x$ и $0 < z < L_{left}, L_{right} < z < L_z$) описывается уравнениями (3), в левой части которых оставлены только два первых слагаемых.

На границах рассматриваемых областей ставятся граничные условия

$$\begin{aligned} E_{1+}(z=0, x, \tau) &= E_{2+}(z=0, x, \tau) = \\ &= E_{1-}(z=L_z, x, \tau) = E_{1-}(z=L_z, x, \tau) = 0, \\ E_{1\pm}(z, x=0, \tau) &= E_{2\pm}(z, x=0, \tau) = \\ &= E_{1\pm}(z, x=L_x, \tau) = E_{2\pm}(z, x=L_x, \tau) = 0, \end{aligned} \quad (4)$$

при $\tau = 0$ задается начальное условие

$$\begin{aligned} E_{1+}(z, x, \tau=0) &= E_{10}(z, x), \quad E_{2+}(z, x, \tau=0) = \\ &= E_{20}(z, x), \quad E_{10}(z=0) = E_{10}(z=L_{left}) = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Рассмотрим падение на периодическую структуру излучения на основной частоте в виде пучка, имеющего солитонный профиль, при отсутствии излучения на частоте второй гармоники

$$\begin{aligned} E_{10}(z, x) &= A_{10} c h^{-1} \left(\left(z - \frac{L_{left}}{2} \right) / h_z \right) \times \\ &\times c h^{-1} \left(\left(x - \frac{L_x}{2} \right) / h_x \right), \quad E_{20}(z, x) = 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Параметры h_z и h_x характеризуют ширину пучка в продольном и поперечном направлении, соответственно.

Уравнения (3)–(6) решаются численно с использованием консервативной нелинейной разностной схемы на характеристической сетке, реализуемой с помощью итерационного алгоритма.

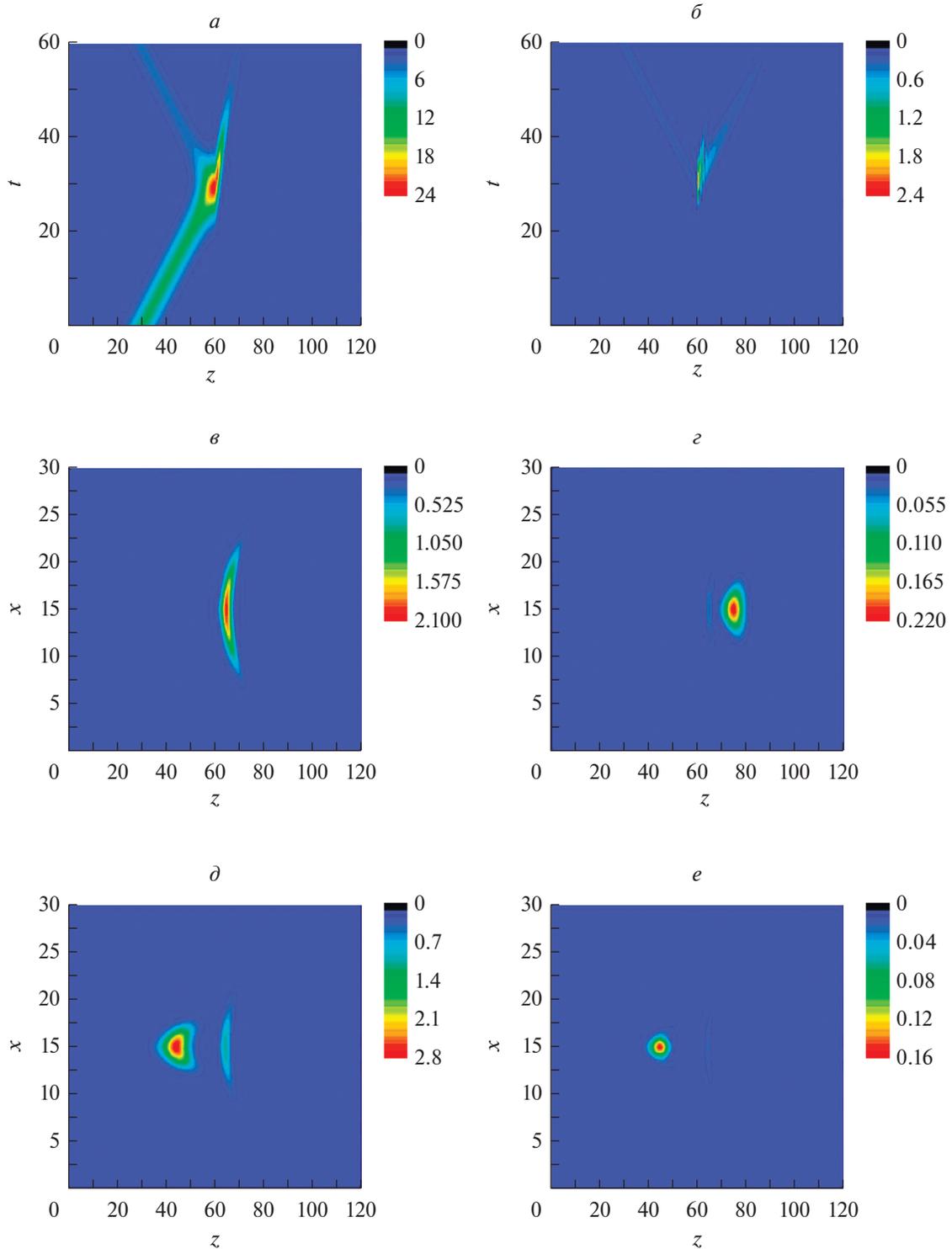


Рис. 2. Формирование брэгговских солитонов для волны на основной частоте (*a*) и частоте второй гармоники (*б*) для пассивной среды ($g = 0$). Профиль пучка прямой волны на основной частоте (*в*) и удвоенной частоте (*г*), обратной волны на основной частоте (*д*) и удвоенной частоте (*е*) в момент времени $\tau = 45$.

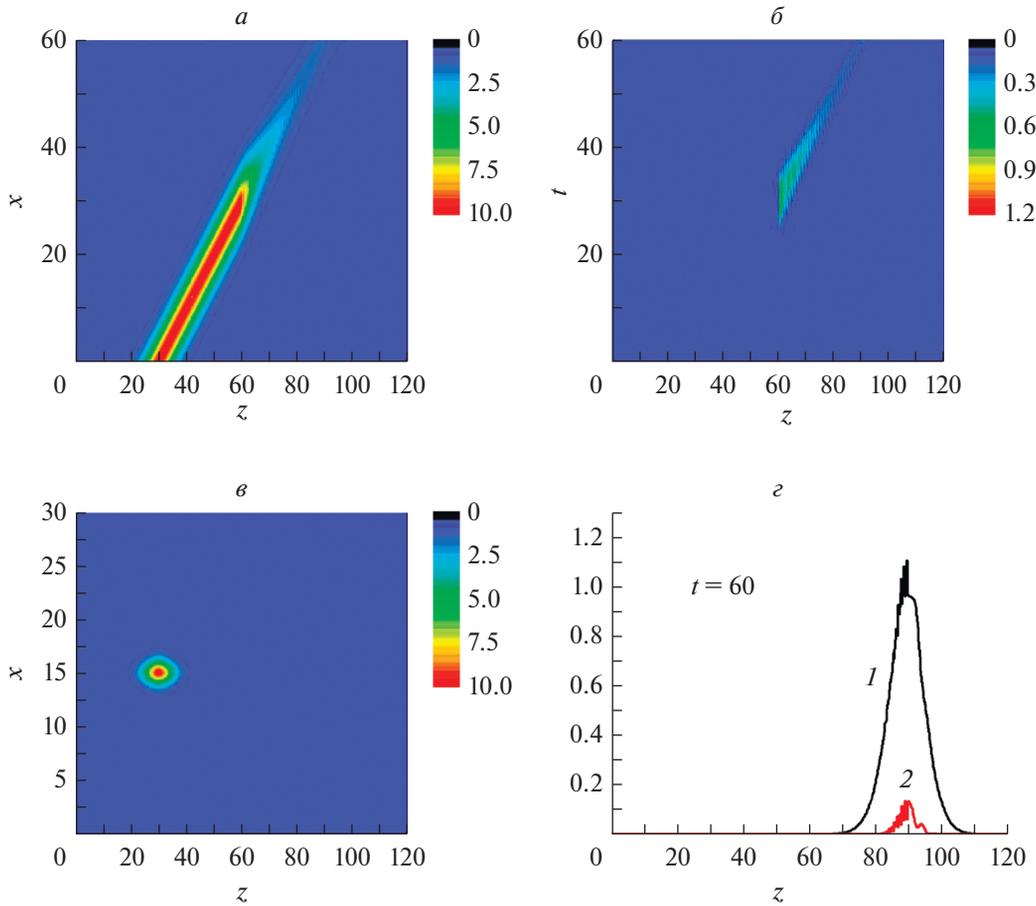


Рис. 3. Формирование брэгговских солитонов для волны на основной частоте (а) и частоте второй гармоники (б) для активной среды ($g = 1$). Профиль падающего пучка на основной частоте (в). Профиль пучка прямой волны на основной частоте (кривая 1) и удвоенной частоте (кривая 2) в центральном сечении ($x = 15$) в момент времени $\tau = 60$ (д).

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Численные расчеты в настоящей работе проводились для следующих значений безразмерных параметров, которые соответствуют окрестности нижней границы брэгговской щели:

$$\begin{aligned} \kappa = 1, \quad \kappa_2 = g_2 = 0, \quad \delta = -0.9, \quad \delta_2 = 5, \\ \sigma = 1/2, \quad A_{10} = \sqrt{10}, \quad h_z = 5, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} h_x = 1, \quad D_{x,1} = D_{x,2} = 0.1, \quad g = 0, 1, -1, \quad L_{left} = 60, \\ L_{right} = 90, \quad L_z = 120, \quad L_x = 10. \end{aligned}$$

Для параметров (7) ранее [18] было продемонстрировано формирование брэгговских солитонов на основной частоте и частоте второй гармоники в пассивной 1D полубесконечной периодической среде, причем формирование солитонов происходило как для прямых волн, так и для отраженных волн.

Можно показать, что учет конечной ширины пучка в поперечном направлении (вдоль пере-

менной x), а также активная среда оказывают существенное влияние на формирование и распространение брэгговских солитонов. Рисунки 2, 3 и 4 демонстрируют особенности формирования солитонов при учете конечной ширины пучка в поперечном направлении для пассивной среды ($g = 0$, рис. 2) и двух активных сред, различающихся порядком поглощающих и генерирующих слоев: $g = 1$ (рис. 3) и $g = -1$ (рис. 4).

Сравнение с результатами работы [18], показывает, что учет конечной ширины пучка в поперечном направлении качественно не изменяет характер, приводя преимущественно к трансформации исходного солитонного пучка к серповидной форме. Заметим, что серповидная форма пучка прямой волны на основной частоте отражается также в форме пучков остальных трех волн: отраженной волны на основной частоте и обеих волн на удвоенной частоте.

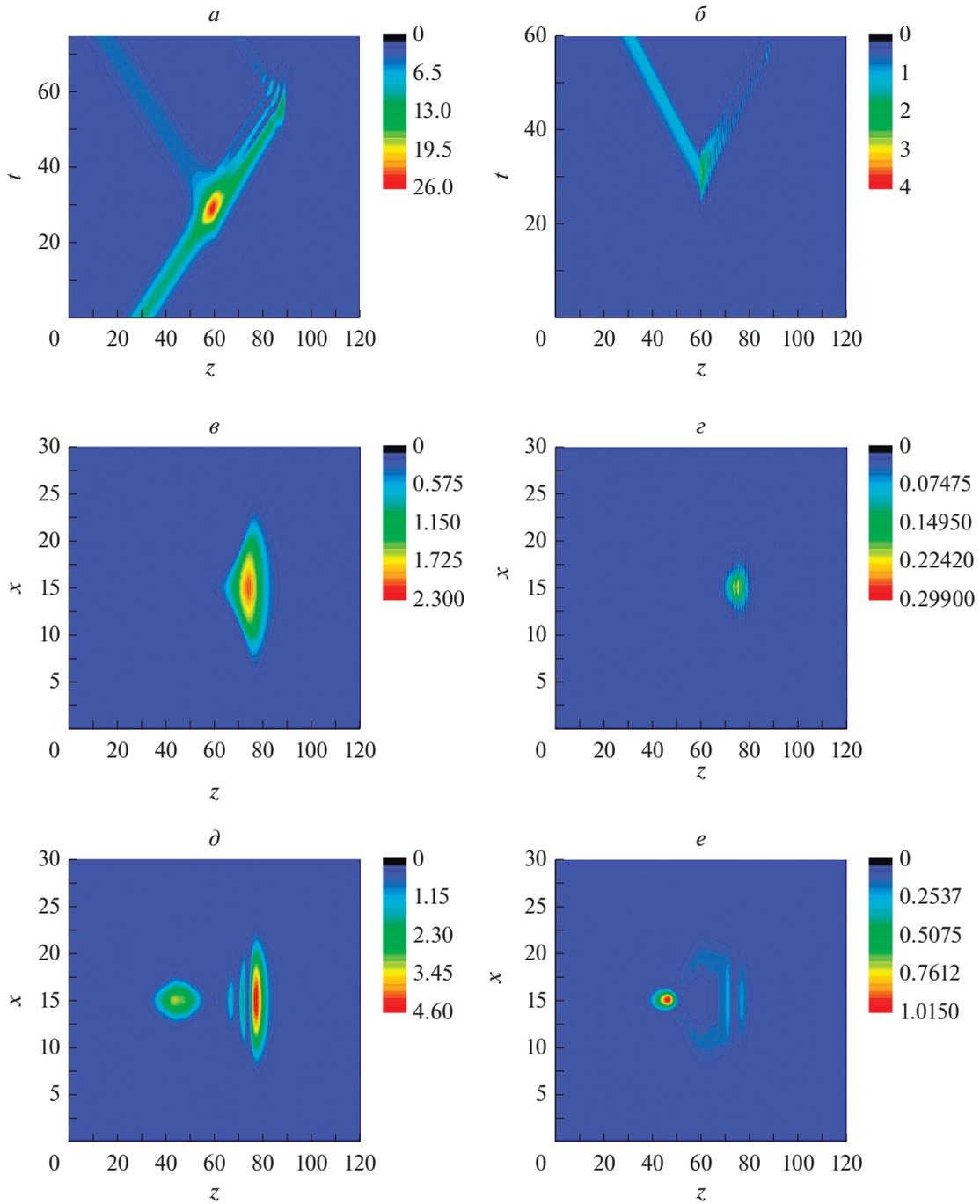


Рис. 4. Аналогично рис. 2, при тех же параметрах, кроме $g = -1$.

Наличие активных компонентов периодической структуры приводит к существенной трансформации картины формирующихся солитонов. Причем критически важным в этом случае является порядок чередования поглощающих и усиливающих слоев. В частности, при $g = 1$ (рис. 3) обратные волны не формируются. Действительно, в этом случае $\kappa - g = \kappa_2 - g_2 = 0$, поэтому во

втором и четвертом уравнениях отсутствует генерирующее слагаемое.

При ином чередовании активных и пассивных слоев, картина формирования солитонов существенно изменяется. Помимо отражения основной волны от передней границы периодической структуры наблюдается также отражение от задней границы (рис. 4а). В результате на основной

частоте формируется обратная волна, состоящая из нескольких субпучков (рис. 4з), тогда как распространение остальных волны близко к солитоноподобному.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены особенности формирования брэгговских солитонов в пассивных и активных средах в условиях генерации второй гармоники при учете конечной ширины пучка в поперечном направлении. Установлено, что порядок чередования усиливающих и поглощающих слоев в активной периодической структуре оказывает существенное влияние на процесс формирования солитонов прямой и обратной волны на основной и удвоенной частотах. Показано, что изменением чередования генерирующих и поглощающих слоев можно добиться как усиления пропускания излучения через периодическую структуру, так и усиления отражения излучения от границ периодической структуры.

Исследование выполнено при поддержке Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского государственного университета «Фотонные и квантовые технологии. Цифровая медицина».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bender C.M., Boettcher S.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 5243.
2. *Зябловский А.А., Виноградов А.П., Пухов А.А. и др.* // УФН. 2014. Т. 184. № 11. С. 1177; *Zyablovsky A.A., Vinogradov A.P., Pukhov A.A. et al.* // Phys. Usp. 2014. V. 57. No. 11. P. 1063.
3. *Makris G., El-Ganainy R., Christodoulides D.N., Muslimani Z.H.* // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. Art. No. 103904.
4. *Ruter C.E., Makris G., El-Ganainy R. et al.* // Nat. Phys. 2010. V. 10. P. 192.
5. *Suchkov S.V., Sukhorukov A.A., Huang J. et al.* // Laser Photon. Rev. 2016. V. 10. P. 1.
6. *Konotop V.V., Yang J., Zezyulin D.A.* // Rev. Modern Phys. 2016. V. 88. No. 3. Art. No. 035002.
7. *El-Ganainy R., Makris K.G., Khajavikhan M. et al.* // Nature Phys. 2018. V. 14. P. 11.
8. *Feng L., Xu Y.-L., Fegadolli W.S. et al.* // Nature Mater. 2013. V. 12. P. 108.
9. *Feng L., Zhu X., Yang S. et al.* // Opt. Expr. 2014. V. 22. No. 2. P. 1760.
10. *Gu J., Xi X., Ma J., Yu Z., Sun X.* // Sci. Rep. 2016. V. 6. Art. No. 37688.
11. *Longhi S.* // Sci. Rep. 2010. V. 82. No. 3. Art. No. 031801.
12. *Li K., Zezyulin D.A., Kevrekidis P.G. et al.* // Phys. Rev. A. 2013. V. 88. Art. No. 053820.
13. *Ögren M., Abdullaev F.Kh., Konotop V.V.* // Opt. Lett. 2017. V. 42. No. 20. P. 4079.
14. *Miri M.-A., Aceves A.B., Kottos T. et al.* // Phys. Rev. A. 2012. V. 86. No. 3. Art. No. 033801.
15. *Liu J., Xie X.-T., Shan C.-J. et al.* // Laser Phys. 2015. V. 25. Art. No. 015102.
16. *Phang S., Vukovic A., Susanto H. et al.* // Opt. Lett. 2014. V. 39. No. 9. P. 2603.
17. *Манцызов Б.И.* ГВГ в фотонных кристаллах. Когерентная и нелинейная оптика фотонных кристаллов. М.: Физматлит, 2009.
18. *Conti C., Assanto G., Trillo S.* // Opt. Lett. 1997. V. 22. No. 17. P. 1350.
19. *Conti C., Assanto G., Trillo S.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 2341.
20. *Komissarova M.V., Marchenko V.F., Shestakov P.Yu.* // Phys. Rev. E. 2019. V. 99. No. 4. Art. No. 042205.
21. *Pelinovsky D., Sears J., Brzozowski L., Sargent E.H.* // J. Opt. Soc. Amer. B. 1997. V. 19. P. 43.

Wave beams in active periodic structures with quadratic nonlinearity

M. V. Komissarova^a, I. G. Zakharova^{a, *}, T. M. Lysak^a, A. A. Kalinovich^a

^a Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: zakharova@physics.msu.ru

We investigated the features of the formation of parametric optical solitons in a Bragg structure doped with active elements with a quadratic nonlinearity. Using numerical simulations, we have demonstrated that the competition between nonlinear coupling, Bragg reflection, and additional gain/absorption profile leads, in general, to an asymmetric picture of the propagation of two-frequency solitons.

УДК 541.49:544.032.65

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НА ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЗАСТЕКЛОВАННЫХ ПЛЕНОК АНИЗОМЕТРИЧНЫХ БЕТА-ДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ(III)

© 2021 г. Д. В. Лапаев^{1, *}, В. Г. Никифоров¹, В. С. Лобков¹, Р. М. Зиятдинова²,
А. А. Князев², Ю. Г. Галяметдинов^{1, 2}

¹Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского –
обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки
“Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Казанский национальный исследовательский технологический университет”, Казань, Россия

*E-mail: d_lapaev@mail.ru

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 27.08.2021 г.

Из расплавов порошков трех анизометричных бета-дикетонатных комплексов европия(III) приготовлены застеклованные пленки. Показано, что варьирование ароматических, алициклических и алифатических заместителей в молекулярной структуре лигандов существенно влияет на степень температурной зависимости времени затухания люминесценции ионов Eu^{3+} , определяющей эксплуатационные параметры люминесцентных датчиков температуры на основе данных пленок.

DOI: 10.31857/S036767652112022X

ВВЕДЕНИЕ

Фотофизическая особенность координационных соединений европия(III) с ароматическими бета-дикетонатными лигандами заключается в эффективном поглощении световой энергии (как правило, в УФ-диапазоне) хромофорными группами лигандного окружения с переносом ее на ион Eu^{3+} и последующем излучении в виде монохроматической люминесценции с микросекундным временем затухания [1–3]. Относительно простой синтез данных соединений, коммерческая доступность различных модификаций бета-дикетонов и способность образовывать пленки с термочувствительными люминесцентными свойствами, определяют их высокую перспективность для создания пленочных сенсорных элементов (ПСЭ) люминесцентных термометров [4–8]. Сегодня очевидна растущая потребность таких термометров в современной молекулярной фотонике, микроэлектронике, медицине, биологии и различных областях промышленности [4–10].

Создание эффективных ПСЭ на основе бета-дикетонатных комплексов европия(III) требует решения ряда сопутствующих проблем. Они связаны с высокой кристаллизруемостью комплексов

[1, 2], поглощением света преимущественно в УФ-области [2, 4, 11–17], быстрой деградацией люминесценции под действием УФ-излучения [2, 11, 13–15, 1–19], а также необходимостью допирования комплексов в полимерные матрицы для повышения фотостабильности и защиты от кислорода [2, 4, 11–13].

Из-за проблем возбуждения люминесценции УФ светом во многих прикладных задачах активно ведутся работы по созданию новых бета-дикетонатных комплексов европия(III), способных эффективно поглощать свет в видимой области. Однако используемые для этого подходы [2, 4, 11, 13, 15, 18, 20] сопряжены с рядом технологических трудностей [2, 4, 11, 15, 18] и до конца не устраняют проблему низкой фотостабильности ПСЭ [15, 18, 19].

Используемый нами альтернативный подход к решению вышеотмеченных проблем базируется на синтезе бета-дикетонатных комплексов лантаноидов(III) с анизометричной геометрией [21–25]. Низкая кристаллизруемость, высокая термостабильность и пониженные температуры размягчения позволяют создавать из расплавов порошков данных соединений ПСЭ в виде застеклованных

пленок (ЗП), закрепленных между кварцевыми пластинами. При таком подходе не нужны растворители и фотостабилизирующие матрицы. ЗП отличаются сочетанием относительно яркой люминесценции с высокой пропускающей способностью на длинах волн выше 450 нм, полной защитой от кислорода, устойчивостью к фотодеструкции и уникальной способностью варьировать ширину поглощения путем изменения в процессе их приготовления толщины и скорости охлаждения расплавов [26–32].

Литературные данные [1–8] показывают, что варьирование ароматических, алициклических и алифатических заместителей бета-дикетонатных комплексов европия(III) кардинальным образом влияет на степень чувствительности времени затухания люминесценции к температуре, а, следовательно, и на эксплуатационные параметры ПСЭ. Понимание взаимосвязи между структурными особенностями комплексов и чувствительностью люминесцентных свойств к температуре очень важно для разработки ПСЭ с необходимыми эксплуатационными характеристиками.

В данной работе представлены результаты сравнительного анализа времен затухания люминесценции ионов Eu^{3+} в области 234–370 К трех различных образцов. В качестве первых двух образцов были использованы синтезированные и исследованные ранее ЗП $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{phen}$ [27] и $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ [31]. Третьим образцом была новая ЗП, для которой был разработан и синтезирован комплекс $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-\text{Ph}})_3\text{Vphen}$ [$\text{CPDK}_{3-\text{Ph}} - 1-(4-(4\text{-пропилциклогексил)фенил})-3\text{-фенилпропан-1,3-дион, Vphen} - 4,7\text{-дифенил-1,10-фенантролин}$]. Из структурных формул комплексов на рис. 1 видно, что первые два комплекса ($\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{phen}$ и $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$) имеют одинаковые основания Льюиса и разные заместители бета-дикетонатов. Первый и третий комплексы ($\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-\text{Ph}})_3\text{Vphen}$ и $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{phen}$), напротив, имеют близкие по структуре заместители бета-дикетонатов и разные основания Льюиса. Таким образом, выбранный ряд комплексов европия(III) позволяет оценить влияние особенностей молекулярной структуры анизометричных комплексов на эксплуатационные параметры приготовленных из них ПСЭ в виде ЗП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полученных ранее комплексов $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{phen}$ и $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ описан в работах [27] и [31], соответственно. Синтез порошка комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-\text{Ph}})_3\text{Vphen}$ выполнен согласно процедуре, описанной в работах [21, 22, 24]. При интенсивном перемешивании к горячему

спиртовому раствору ($T = 351 \text{ K}$), содержащему 0.3 ммоль бета-дикетона $\text{CPDK}_{3-\text{Ph}}$, 0.1 ммоль phen, 0.3 ммоль КОН медленно по каплям прикапывали спиртовой раствор 0.1 ммоль $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Образовавшийся в результате реакции светло-желтый осадок выделяли горячей фильтрацией, промывали горячим спиртом, и высушивали в вакууме. ЗП $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-\text{Ph}})_3\text{Vphen}$ (толщиной около 20 мкм) приготовлена методом охлаждения из расплава, описанным в работах [27, 29, 31].

Спектр возбуждения люминесценции ЗП $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-\text{Ph}})_3\text{Vphen}$ при комнатной температуре зарегистрирован на спектрофлуориметре Varian Cary Eclipse. Спектр люминесценции данной пленки при комнатной температуре и кинетика люминесценции в диапазоне температур 234–370 К получены на оптическом спектрометре [33]. Для возбуждения люминесценции использовался импульсный азотный лазер ЛГИ-21 с длиной волны 337 нм, длительностью импульса 10 нс, частотой повторения импульсов 100 Гц и средней мощностью 2.1 мВт. В результате получена средняя мощность 0.17 мВт лазерного пучка на облучаемой поверхности пленки площадью 7 мм². Регистрация кинетических кривых люминесценции осуществлялась в условиях строгой фиксации геометрии образцов.

Эксперименты при $T = 234\text{--}293 \text{ K}$ проведены в криостате (окна из увиолевого стекла). Температура варьировалась с помощью системы продувки парами азота. Для контроля температуры использовался цифровой термометр Testo 735-2 (точность $\pm 0.3 \text{ K}$). Измерения в диапазоне $T = 299\text{--}370 \text{ K}$ выполнены с применением системы температурной стабилизации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры возбуждения люминесценции (при регистрации $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ перехода в области 612 нм) ЗП $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{phen}$, $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ и $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-\text{Ph}})_3\text{Vphen}$ представлены на рис. 2. Спектр ЗП $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{phen}$ состоит из широкой полосы с максимумом на 398 нм [27, 29]. В случае ЗП $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ спектр имеет два ярко выраженных пика с максимумами на длинах волн 335 и 402 нм [31, 32]. Спектр новой ЗП $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-\text{Ph}})_3\text{Vphen}$ подобен спектру ЗП $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ с двумя широкими полосами (одна с максимумом на длине волны 336 нм, а другая с максимумом в области 400 нм), но отличается менее выраженной структурой. Важно отметить, что в спектрах возбуждения отсутствуют узкие пики, связанные с $4f\text{--}4f$ переходами иона Eu^{3+} . Это свидетельствует о его координации к лигандам и возбуждении через внутримолекуляр-

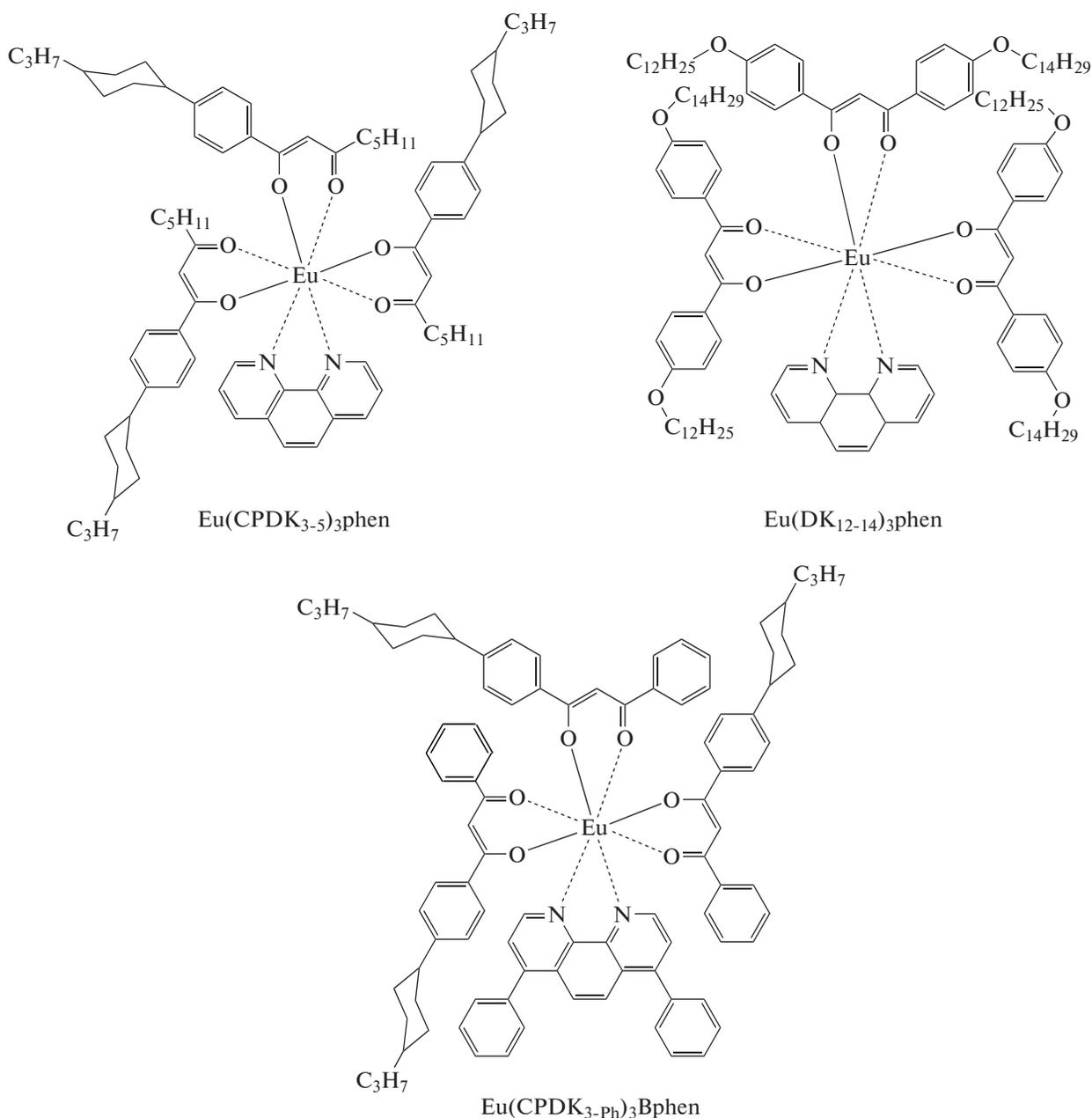


Рис. 1. Структурные формулы анизометричных бета-дикетонатных комплексов европия(III).

ный перенос энергии. Из спектров видно, что люминесценцию можно эффективно возбуждать источниками сине-фиолетового света с длиной волны, попадающей в область 390–425 нм.

При облучении ЗП $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{phen}$, $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ и $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-\text{ph}})_3\text{Vphen}$ азотным лазером на длине волны 337 нм образцы демонстрируют типичную монохроматическую люминесценцию, соответствующую переходам ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$ в наших экспериментах) иона Eu^{3+}

[34] с максимумом в области 612 нм (см. рис. 2). Отсутствие в спектрах люминесценции всех трех ЗП лигандных полос в области 450–720 нм указывает на высокую эффективность внутримолекулярного переноса энергии от лигандов к ионам Eu^{3+} .

Для сравнительного анализа влияния особенностей молекулярной структуры комплексов $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{phen}$, $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ и $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-\text{ph}})_3\text{Vphen}$ на температурную зависи-

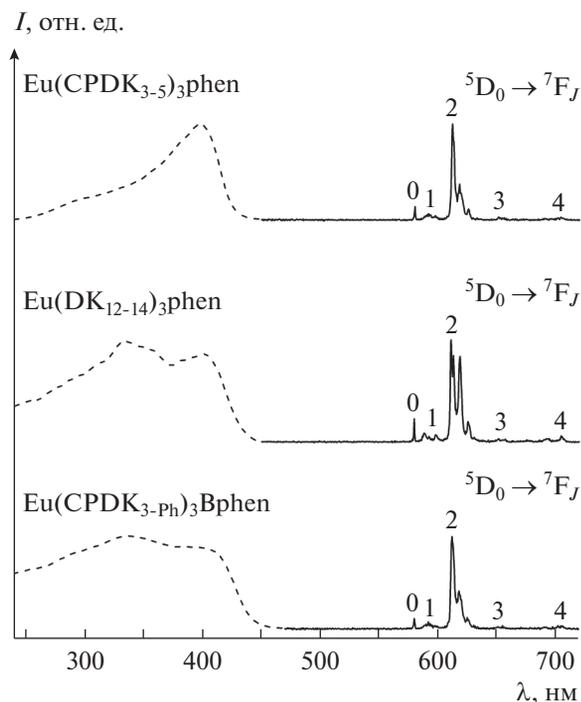


Рис. 2. Нормированные спектры возбуждения (пунктирная линия) и люминесценции (сплошная линия) застеклованных пленок анизометричных бета-дикетонатных комплексов европия(III) при комнатной температуре. Спектры для образцов $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{phen}$ и $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ взяты из работ [27] и [31], соответственно.

мость люминесцентных свойств ионов Eu^{3+} в ЗП были зарегистрированы кинетические кривые люминесценции перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ в диапазоне $T = 234\text{--}370$ К. Для их фитинга использовалась двух-экспоненциальная функция:

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (1)$$

где A_1 и A_2 – предэкспоненциальные факторы, τ_1 и τ_2 – короткоживущая и долгоживущая компоненты времени затухания люминесценции. Все кинетики для ЗП $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{phen}$ [27] и $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ [31] имеют моно-экспоненциальный вид $A_2 \approx 0$. В случае ЗП $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-\text{ph}})_3\text{Vphen}$ оба фактора A_1 и A_2 имеют весомые значения, т.е. затухание люминесценции является двух-экспоненциальным.

На рис. 3 приведены зависимости времени затухания люминесценции от температуры для исследованных ранее ЗП $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{phen}$ [27], $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ [31] и новой ЗП $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-\text{ph}})_3\text{Vphen}$. Величины средних времен затухания для ЗП

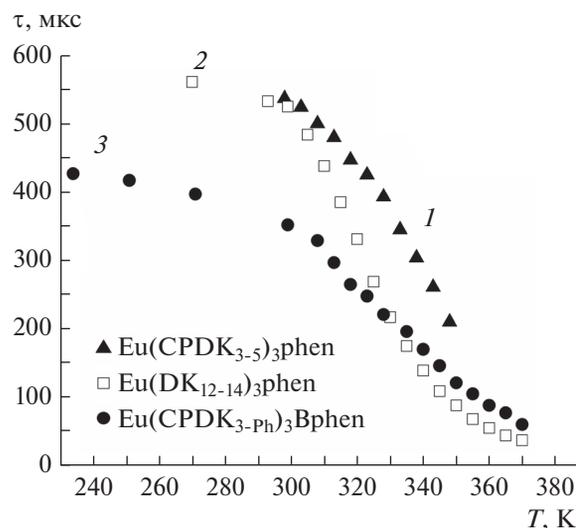


Рис. 3. Зависимость времени затухания люминесценции перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ от температуры для застеклованных пленок анизометричных бета-дикетонатных комплексов европия(III). Кривые 1 и 2 взяты из работ [27] и [31], соответственно.

$\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-\text{ph}})_3\text{Vphen}$ определены согласно уравнению [35]:

$$\tau = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}. \quad (2)$$

При температуре 298 К люминесценция ЗП $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{phen}$ характеризуется временем затухания 537 мкс [27]. Нагревание образца до температуры 348 К приводит к резкому сокращению времени затухания до 210 мкс. Рабочий интервал температур 298–348 К для ЗП $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{phen}$ был определен исходя из того, что охлаждение пленки до $T < 298$ К практически не изменяет время затухания, а при $T > 348$ К происходит ее расстеклование [27]. Комплекс $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ отличается от комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{phen}$ более выраженной анизометричностью геометрии за счет удлинения углеводородных заместителей в бета-дикетоне DK_{12-14} и добавлением фенильного кольца. Соответственно температура размягчения порошка комплекса повысилась до $T = 376$ К. Благодаря этому ЗП $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ выдерживает нагрев без расстеклования до температуры 373 К и позволяет расширить интервал рабочих температур до 370 К [31]. Интересно, что время затухания люминесценции ионов Eu^{3+} в данной ЗП демонстрирует заметную чувствительность к температуре в области 270–299 К. Величина времени затухания изменяется от 525 мкс при $T = 299$ К до

Таблица 1. Эксплуатационные параметры застеклованных пленок анизометричных бета-дикетонатных комплексов европия(III)

Сенсорная пленка	λ_{\max} , нм ^a	Рабочий интервал температур, К	Диапазон времени затухания, мкс ^b	τ_{ref} , мкс	$S_{\tau}^{(a)}$, мкс/К	$S_{\tau}^{(r)}$, %/К
Eu(CPDK ₃₋₅) ₃ phen	398	298–348	537–210	537 (298 К)	–6.5	–1.2
Eu(DK ₁₂₋₁₄) ₃ phen	402	270–370	561–37	561 (270 К)	–5.4	–1.0
Eu(CPDK _{3-Ph}) ₃ Vphen	400	234–370	427–60	427 (234)	–2.7	–0.6

Примечание. ^a Длина волны, соответствующая максимуму в спектре возбуждения люминесценции. ^b Диапазон времен затухания люминесценции, соответствующий рабочему интервалу температур.

561 мкс при $T = 270$ К. Нагревание пленки до $T = 370$ К сокращает время затухания до 37 мкс [31].

Новый комплекс Eu(CPDK_{3-Ph})₃Vphen отличается от исследованных ранее комплексов Eu(CPDK₃₋₅)₃phen [27] и Eu(DK₁₂₋₁₄)₃phen [31] иным основанием Льюиса и изменениями в заместителях бета-дикетона. По-видимому, данные структурные изменения ответственны за характерные отличия в температурной зависимости времени затухания люминесценции ионов Eu^{3+} в ЗП Eu(CPDK_{3-Ph})₃Vphen. При температуре 299 К среднее время затухания люминесценции 352 мкс этой ЗП короче времен затухания ЗП Eu(CPDK₃₋₅)₃phen [27] и Eu(DK₁₂₋₁₄)₃phen [31]. При охлаждении пленки ниже 299 К среднее время затухания начинает удлиняться и достигает значения 427 мкс при $T = 234$ К. Нагревание пленки выше комнатной температуры приводит к плавному сокращению времени затухания, достигающего значения 60 мкс при $T = 370$ К.

Таким образом, на основе данных, представленных на рис. 3, можно заключить, что варьирование молекулярной структуры лигандного окружения оказывает существенное влияние на эксплуатационные параметры ПСЭ на основе ЗП Eu(CPDK₃₋₅)₃phen [27], Eu(DK₁₂₋₁₄)₃phen [31] и Eu(CPDK_{3-Ph})₃Vphen (см. табл. 1). Как правило, для их оценки вводятся параметры абсолютной $S_{\tau}^{(a)}$ и относительной $S_{\tau}^{(r)}$ температурной чувствительности: $S_{\tau}^{(a)} = \partial\tau/\partial T$ и $S_{\tau}^{(r)} = (\partial\tau/\partial T)/\tau_{ref}$, где $\partial\tau$ –

изменение времени затухания люминесценции с изменением температуры ∂T ; τ_{ref} – время затухания люминесценции при данной температуре. С точки зрения прикладного использования важным свойством является обратимость изменения времени затухания люминесценции во всех трех ЗП, что определяет перспективность их использования в разработке многоцветных ПСЭ для люминесцентных термометров.

Обнаруженную вариацию зависимости параметров люминесценции от температуры мы связываем с различием локальных структур пленок, которое возникает благодаря межмолекулярным взаимодействиям разных ароматических, алициклических и алифатических заместителей. В свою очередь, это влияет на геометрию координационного узла и, как следствие, изменяет параметры процессов релаксации и переноса энергии между лигандами и ионами Eu^{3+} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнительный анализ температурной зависимости времени затухания люминесценции ионов Eu^{3+} в ранее исследованных ЗП Eu(CPDK₃₋₅)₃phen [27], Eu(DK₁₂₋₁₄)₃phen [31] и новой ЗП Eu(CPDK_{3-Ph})₃Vphen в диапазоне $T = 234$ – 370 К дал возможность определить характеристические свойства новых люминофоров. СПЭ на основе ЗП Eu(CPDK₃₋₅)₃phen обладает рабочим интервалом температур 298–348 К и характеризуется средней температурной чувстви-

тельностью -6.5 мкс/К [27]. СПЭ на основе ЗП Eu(DK₁₂₋₁₄)₃phen обладает более широким диапазоном рабочих температур 270–370 К и при этом характеризуется довольно высокой величиной средней температурной чувствительности -5.4 мкс/К [31]. СПЭ на основе ЗП Eu(CРDK_{3-ph})₃Vphen способен работать в еще более широком диапазоне рабочих температур ($T = 234-370$ К) со средней температурной чувствительностью -2.7 мкс/К. Таким образом, нами показано, что вариация молекулярной структуры лигандов может быть использована для настройки чувствительности и рабочего диапазона температур СПЭ на основе предложенных нами ЗП.

Синтез комплексов лантаноидов и материалов на их основе выполнен при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00112). Спектроскопические измерения проведены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 19-03-00635а и № 19-02-00569а). Обработка и анализ экспериментальных данных выполнены в рамках работы по теме государственного задания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Binnemans K.* Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. V. 35. Amsterdam: Elsevier, 2005. P. 107.
2. *Binnemans K.* // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 4283.
3. *Brito H.F., Malta O.L., Felinto M.C.F.C., Teotonio E.E.S.* The chemistry of metal enolates. V. 1. Chap. 3. England: John Wiley & Sons Ltd., 2009. P. 131.
4. *Wang Xu-dong, Wolbeis O.S., Meier R.J.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 7834.
5. *Brites C.D.S., Balabhadra S., Carlos L.D.* // Adv. Optical Mater. 2018. Art. No. 1801239.
6. *Hasegawa Y., Kitagawa Y.* // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. P. 7494.
7. *Li R., Xu F.-F., Gong Z.-L., Zhong Y.-W.* // Inorg. Chem. Front. 2020. V. 7. P. 3258.
8. *Bussche F.V., Kaczmarek A.M., Speybroeck V.V. et al.* // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. P. 7214.
9. *Hemmer E., Acosta-Mora P., Méndez-Ramos J., Fischer S.* // J. Mater. Chem. B. 2017. V. 5. P. 4365.
10. *Moffhammer M., Brodersen K.E., Kühl M., Koren K.* // Microchim Acta. 2019. V. 186. P. 126.
11. *Khalil G.E., Lau K., Phelan G.D. et al.* // Rev. Sci. Instrum. 2004. V. 75. P. 192.
12. *Basu B.B.J., Vasantharajan N.* // J. Lumin. 2008. V. 128. P. 1701.
13. *Borisov S.M., Klimant I.* // Anal. Bioanal. Chem. 2012. V. 404. P. 2797.
14. *Mitsuishi M., Kikuchi S., Miyashita T., Amao Y.* // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. P. 2875.
15. *Borisov S.M., Klimant I.* // J. Fluoresc. 2008. V. 18. P. 581.
16. *Kozak M., Kalota B., Tkaczyk S., Tsvirko M.* // J. Appl. Spectrosc. 2014. V. 81. P. 678.
17. *Mironov L.Yu., Evstropiev S.K.* // Opt. Eng. 2019. V. 58. Art. No. 027113.
18. *Borisov S.M., Wolfbeis O.S.* // Anal. Chem. 2006. V. 78. P. 5094.
19. *Ondrus V., Meier R.J., Klein C. et al.* // Sens. Actuators A. 2015. V. 233. P. 434.
20. *Yu J., Sun L., Peng H., Stich M.I.J.* // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 6975.
21. *Galyametdinov Yu.G., Knyazev A.A., Dzhabarov V.I. et al.* // Adv. Mater. 2008. V. 20. P. 252.
22. *Knyazev A.A., Galyametdinov Yu.G., Goderis B. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. P. 756.
23. *Knyazev A.A., Molostova E.Yu., Krupin A.S. et al.* // Liq. Cryst. 2013. V. 40. P. 857.
24. *Knyazev A.A., Krupin A.S., Molostova E.Yu. et al.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 8987.
25. *Knyazev A.A., Karyakin M.E., Romanova K.A. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. P. 639.
26. *Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Safiullin G.M. et al.* // J. Lumin. 2016. V. 175. P. 106.
27. *Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al.* // Opt. Mater. 2018. V. 75. P. 787.
28. *Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. P. 9475.
29. *Лапаев Д.В., Никифоров В.Г., Лобков В.С. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 12. С. 1635; *Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 12. P. 1475.
30. *Лапаев Д.В., Никифоров В.Г., Лобков В.С. и др.* // Опт. Спектр. 2019. Т. 126. № 1. С. 42; *Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al.* // Opt. Spectrosc. 2019. V. 126. No. 1. P. 34.
31. *Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. P. 6273.
32. *Лапаев Д.В., Никифоров В.Г., Лобков В.С. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 12. С. 1702; *Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 12. P. 1444.
33. *Лапаев Д.В., Никифоров В.Г., Сафиуллин Г.М. и др.* // Журн. Структур. Хим. 2009. Т. 50. № 4. С. 809; *Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Safiullin G.M. et al.* // J. Struct. Chem. 2009. V. 50. No. 4. P. 775.
34. *Binnemans K.* // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 295. P. 1.
35. *Lakowicz J.R.* Principles of Fluorescence Spectroscopy. N.Y.: Kluwer Academic, 1999. 698 p.

**Impact of chemical structure on thermo-sensitive luminescent properties
of vitrified films based on anisometric europium(III) beta-diketonate complexes**

**D. V. Lapaev^{a,*}, V. G. Nikiforov^a, V. S. Lobkov^a, R. M. Ziyatdinova^b,
A. A. Knyazev^b, Yu. G. Galyametdinov^{a,b}**

^a *Zavoisky Physical-Technical Institute, Kazan Scientific Center of RAS, Kazan, 420029 Russia*

^b *Kazan National Research Technological University, Kazan, 420015 Russia*

**e-mail: d_lapaev@mail.ru*

We have prepared vitrified films from melt powders of three anisometric europium(III) beta-diketonate complexes. It is shown that variation of aromatic, alicyclic, and aliphatic substituents in the ligand structures strongly effects on temperature dependence of the Eu³⁺ ions luminescence decay time, which determines the operational parameters of luminescent temperature probes based on these films.

УДК 620.3:[538.958+53.05]

БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АПКОНВЕРСИОННЫХ НАНОЧАСТИЦ $YVO_4:Yb, Er$

© 2021 г. В. Г. Никифоров*

Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр
“Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

*E-mail: vgnik@mail.ru

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 27.08.2021 г.

Теоретически изучена зависимость спектра апконверсионной люминесценции наночастиц $YVO_4:Yb, Er$ от скорости безызлучательной релаксации. Численные расчеты показали, что интенсивности люминесценции зеленой и красной полос варьируются в широком диапазоне: в отсутствие многофоновых переходов доминирует зеленая полоса, с ростом их скорости происходит перераспределение интенсивностей в пользу красной полосы.

DOI: 10.31857/S0367676521120243

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно разрабатываются разные типы наночастиц с целью их применения в качестве флуоресцентных зондов в биологических приложениях (биовизуализация [1–3], оптогенетика [4–7], транспортировка препаратов [8, 9], фотоактивация [10, 11], тераностика [12–14], фотодинамическая терапия [15–18] и др.), где люминесценция в видимом диапазоне достигается в результате процесса апконверсии при возбуждении ближним ИК излучением. Возможность возбуждения в ИК диапазоне является неоспоримым преимуществом перед большинством предложенных флуоресцентных зондов, которые используют в качестве накачки ближнее УФ излучение, активно поглощающееся живыми тканями, что ведет к появлению нежелательной автофлуоресценции, нагреванию клеток и фотодеструкции биомолекул.

Особый интерес вызывают апконверсионные системы, основанные на допированных в наночастицы ионах Yb^{3+} и Er^{3+} [3, 19]. Ионы Yb^{3+} с большим сечением поглощения на длине волны 980 нм выступают в роли антенны, передающей энергию ионам Er^{3+} . Важным фактором является участие метастабильных состояний ионов с микросекундными временами жизни в апконверсионных процессах (см. рис. 1), что обеспечивает большую вероятность двухквантовых переходов [20, 21]. Зазоры между уровнями энергии иона Er^{3+} до 3500 см^{-1} создают условия для каскадной безызлучательной релаксации, определяющей эффек-

тивность апконверсии. Основным механизмом такой релаксации являются многофоновые переходы, поэтому для реализации интенсивной апконверсионной люминесценции необходимы матрицы с низкоэнергетичными фононами (например, кристалл $\beta\text{-NaYF}_4$ с фононами 350 см^{-1}) [22, 23]. Следующим важным фактором являются тушители люминесценции на поверхности или дефектах наночастиц [24]. В связи с чем возникает необходимость применять малодефектные кристаллиты достаточного размера для снижения негативного воздействия абсорбированных на поверхности тушителей.

Обозначенным критериям вполне соответствуют нанокристаллы YVO_4 , которые можно использовать в качестве матриц для ионов Yb^{3+} и Er^{3+} . Несмотря на то, что энергия фононов 880 см^{-1} решетки матрицы YVO_4 значительно больше, чем, например, в кристаллах $\beta\text{-NaYF}_4$, наночастицы $YVO_4:Yb, Er$ размером несколько десятков нанометров оказываются слабо чувствительными к воздействию поверхностных тушителей в биологических средах. Совокупность таких свойств как фотостабильность, узкие линии люминесценции редкоземельных ионов, отсутствие фотообесцвечивания и мерцания, низкая токсичность и слабая чувствительность к поверхностным тушителям люминесценции в водных средах делает наночастицы $YVO_4:Yb, Er$ чрезвычайно интересными для применения в роли флуоресцентных зондов в широком спектре биологических задач.

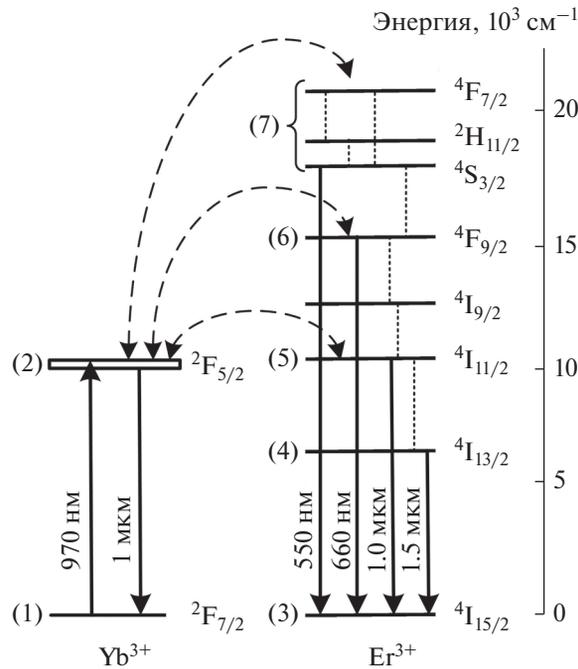


Рис. 1. Схема энергетических уровней ионов Yb^{3+} и Er^{3+} , участвующих в процессе апконверсионной люминесценции наночастиц $\text{YVO}_4:\text{Yb, Er}$. Сплошными линиями показаны излучательные переходы, штриховыми стрелками – переносы энергии между ионами, пунктирными линиями – безызлучательные переходы.

Следует отметить, что эффективность апконверсионной люминесценции и ее спектральные характеристики зависят от условий синтеза наночастиц (см., например, работы [25–27]), что, по всей видимости, следует связать с различными структурными дефектами, влияющими на скорости многофононных переходов. Целью данной работы является определение зависимости вида спектра люминесценции (а именно, относительной интенсивности зеленой люминесценции в области 525–550 нм и красной – в области 660 нм) от скорости многофононных переходов путем моделирования апконверсионных процессов в стационарном режиме при постоянном лазерном возбуждении на длине волны 980 нм на основе

апконверсионной модели, предложенной в работе [28].

МОДЕЛЬ АПКОНВЕРСИОННОЙ СИСТЕМЫ

В основе расчета апконверсионной люминесценции используется модель [28], которая учитывает все значимые процессы переноса энергии между уровнями ионов Yb^{3+} и Er^{3+} в наночастицах $\text{YVO}_4:\text{Yb, Er}$. Кинетические уравнения для населенностей уровней P_i с константами скорости W_{ij} переходов ($i \rightarrow j$) с уровня i на уровень j (см. рис. 1, а также табл. 1) в матричной форме имеют вид:

$$\frac{dP}{dt} = \begin{pmatrix} -\varepsilon & W_{21} & W_{25}P_2 & W_{26}P_2 & (W_{27}P_2 - W_{52}P_1) & -W_{62}P_1 & -W_{72}P_1 \\ \varepsilon & -W_{21} & -W_{25}P_2 & -W_{26}P_2 & -(W_{27}P_2 - W_{52}P_1) & W_{62}P_1 & W_{72}P_1 \\ 0 & 0 & -W_{25}P_2 & W_{43} & a & W_r & W_r \\ 0 & 0 & 0 & -(W_{43} + W_{26}P_2) & (W_{54} - W_{56}P_4) & W_{62}P_1 & 0 \\ 0 & 0 & W_{25}P_2 & 0 & -\beta & W_{65} & W_{72}P_1 \\ 0 & 0 & 0 & W_{26}P_2 & W_{56}P_4 & -\gamma & W_{76} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & (W_{27}P_2 + W_{57}P_5) & 0 & -\delta \end{pmatrix} P, \quad (1)$$

Таблица 1. Константы скорости переходов в апконверсионных наночастицах YVO₄: Yb, Er (заимствовано из работы [28])

Переходы между уровнями	Константы скорости	Значения (с ⁻¹)	Переходы между уровнями	Константы скорости	Значения (с ⁻¹)
1 → 2	W ₂₁	3571	1 → 2, 7 → 5	W ₇₂	0.02
4 → 3	W ₄₃	455	1 → 2, 6 → 4	W ₆₂	401
2 → 1, 5 → 7	W ₂₇	6347	1 → 2, 5 → 3	W ₅₂	40.5
2 → 1, 4 → 6	W ₂₆	118	5 → 3, 5 → 7	W ₅₇	1.7
2 → 1, 3 → 5	W ₂₅	43.3	5 → 3, 4 → 6	W ₅₆	189

где для краткости записи введены обозначения:

$$\alpha = W_{52}P_1 + W_{56}P_4 + W_{57}P_5,$$

$$\beta = W_{54} + W_{52}P_1 + W_{27}P_2 + W_{56}P_4 + 2W_{57}P_5,$$

$$\gamma = W_{65} + W_{62}P_1 - W_r,$$

$$\delta = W_{76} + W_{72}P_1 + W_r.$$

В (1) константа скорости ϵ описывает поглощение фотонов ионами Yb³⁺, а числа N_{Yb} и N_{Er}

$$P_1 + P_2 = N_{Yb}, \quad \sum_{i=3}^7 P_i = N_{Er}, \quad (2)$$

определяют полную населенность всех уровней ионов Yb³⁺ и Er³⁺. Близость энергий возбужденных состояний ⁴F_{7/2}, ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2} приводит к быстрым каскадным безызлучательным переходам, поэтому для упрощения расчетов предлагается объединить эти уровни в один [28, 29].

В результате процесса W₁₂ поглощения фотонов (1 → 2) происходит заселение уровня 2. Обратные переносы энергии (5 → 3, 1 → 2), (7 → 5, 1 → 2) и (6 → 4, 1 → 2) с константами скорости W₅₂, W₇₂ и W₆₂, соответственно, также дают вклад в населенность уровня 2. Процесс W₂₁ излучательной релаксации (2 → 1) и три канала переноса энергии W₂₅, W₂₆ и W₂₇ с иона Yb³⁺ на ион Er³⁺ (2 → 1, 3 → 5), (2 → 1, 4 → 6) и (2 → 1, 5 → 7), соответственно, уменьшают населенность уровня 2. Зеленая люминесценция наночастиц в области 525–550 нм обусловлена излучательными переходами (7 → 3) с уровней ²H_{11/2} и ⁴S_{3/2}. Процессы W₂₇ и W₅₇ с переходами (2 → 1, 5 → 7) и (5 → 3, 5 → 7) приводят к заселению уровня 7. Безызлучатель-

ный переход (7 → 6) и обратный перенос энергии (7 → 5, 1 → 2) с константами скорости W₇₆ и W₇₂ уменьшают эту населенность. При этом переход (7 → 6) является основным каналом заселения уровня 6, который, в свою очередь, излучает (6 → 3) в красной области на длине волны 660 нм. Процесс W₆₂ обратного переноса энергии (6 → 4, 1 → 2) также принимает участие в депопуляции уровня 6.

Следует отметить, что каскад безызлучательных переходов (7 → 6 → 5 → 4) с многофононным механизмом переносят населенность с верхних уровней иона Er³⁺ на нижние. Переход (6 → 5) с константой скорости W₆₅ происходит через безызлучательный уровень ⁴I_{9/2}. Поскольку зазор между уровнями энергии ⁴F_{9/2} и ⁴I_{9/2} больше, чем между ⁴I_{9/2} и ⁴I_{11/2}, константа скорости W₆₅ ограничена скоростью многофононного перехода ⁴F_{9/2} → ⁴I_{9/2} [28, 29]. Таким образом, для упрощения уровень энергии ⁴I_{9/2} опущен в системе уравнений (1). Состояние ⁴I_{11/2} (уровень 5), находясь в резонансе с уровнем ²F_{5/2} иона Yb³⁺, играет принципиальную роль в процессе W₂₅ переноса энергии с иона Yb³⁺ на ион Er³⁺ (2 → 1, 3 → 5) и принимает участие в апконверсионных переходах (2 → 1, 5 → 7), (2 → 1, 4 → 6) с константами скорости W₂₇, W₂₆. Излучение (5 → 3), процесс W₅₂ обратного переноса энергии (1 → 2, 5 → 3) и процесс W₅₄ безызлучательного перехода (5 → 4) снижают населенность уровня 5. Релаксация уровня 4 W₄₃ происходит благодаря излучательному переходу (4 → 3), в процесс депопуляции уровня также вносит вклад апконверсионный переход (2 → 1, 4 → 6) с константой скорости W₂₆.

Расстояние между соседними ионами Er^{3+} позволяет осуществлять обмен энергией между ними. Согласно [28] наиболее эффективными каналами обмена энергией между ними являются переходы $(5 \rightarrow 3, 5 \rightarrow 7)$ и $(5 \rightarrow 3, 4 \rightarrow 6)$, которым соответствуют константы скорости W_{57} и W_{56} . Остальные пути в виду их низкой скорости переноса энергии не оказывают значимого влияния.

Часто принимается, что константы скоростей зеленой $(7 \rightarrow 3)$ и красной $(6 \rightarrow 3)$ люминесценции пренебрежимо малы $W_r \cong 0$ по сравнению с безызлучательными многофононными переходами W_{76} и W_{65} [28]. Это упрощение вполне оправдано, поскольку наблюдаемые в экспериментах скорости релаксации состояния $^4\text{S}_{3/2}$ лежат в диапазоне $8 \cdot 10^4 - 15 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$ [30, 31], при этом значение константы скорости излучательной релаксации составляет примерно $5 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$ [30, 32].

В дальнейших вычислениях нас будет интересовать стационарный режим $\frac{d}{dt} P = 0$ с постоянной мощностью лазерной накачки. Будем рассматривать случай, когда интенсивность лазера не достаточна для эффектов насыщения $\epsilon \ll W_{21}$. Это позволяет использовать следующие выражения для описания населенностей двух уровней энергии ионов Yb^{3+} :

$$P_1(\epsilon) = N_{\text{Yb}} \frac{W_{21}}{\epsilon + W_{21}}, \quad P_2(\epsilon) = N_{\text{Yb}} \frac{\epsilon}{\epsilon + W_{21}}. \quad (3)$$

Таким образом, система (1) с учетом (3) преобразуется в нелинейную систему уравнений, которую удобно исследовать численными методами с константами скоростей, взятыми из работы [28] и для удобства приведенными в табл. 1.

Далее будем полагать, что главным механизмом безызлучательной каскадной релаксации $(7 \rightarrow 6 \rightarrow 5 \rightarrow 4)$ являются многофононные переходы [29, 33, 34], константы скорости которых W_{76} , W_{65} и W_{54} зависят от величины энергетических зазоров G_{76} , G_{65} и G_{54} между уровнями 7, 6, 5 и 4:

$$W_{nr}(C, \mu, G_{ij}) = C e^{-\mu G_{ij}} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right)^{\frac{G_{ij}}{h\nu}}, \quad (4)$$

где $h\nu$ – энергия фононов, участвующих в переходе, k – константа Больцмана, T – температура. В выражении (4) константы C и μ отражают свойства матрицы, содержащей ионы Yb^{3+} и Er^{3+} . В нашем случае константы скорости W_{76} , W_{65} и W_{54} становятся функциями $W_{ij} = W_{nr}(C, \mu, G_{ij})$ выражения (4) с энергией фононов 890 см^{-1} и энергетическими зазорами $G_{54} = G_{54} = (E_{4_{I_{1/2}}} - E_{4_{I_{3/2}}}) \cong 3900 \text{ см}^{-1}$, $G_{65} = (E_{4_{F_{9/2}}} - E_{4_{I_{9/2}}}) \cong 2735 \text{ см}^{-1}$ и $G_{76} = G_{76} = (E_{4_{S_{3/2}}} - E_{4_{F_{9/2}}}) \cong 3132 \text{ см}^{-1}$.

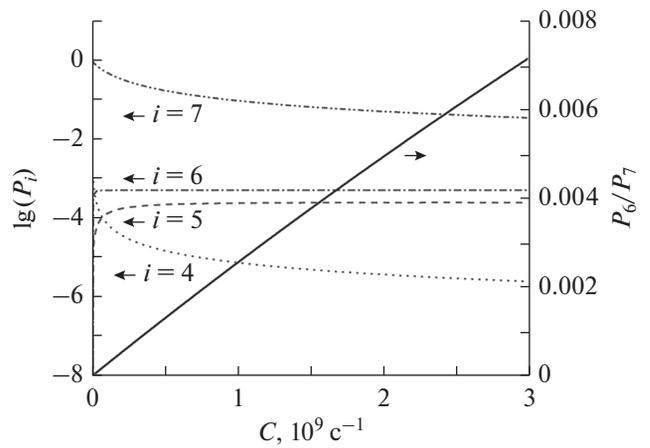


Рис. 2. Соотношение населенностей эмиссионных уровней $\eta = P_6/P_7$ (правая шкала) и населенности P_i уровней $i = 4-7$ иона Er^{3+} (левая шкала) в зависимости от скорости многофононных переходов, обусловленных ростом константы C в выражении (4) при значении $\mu = 6.6 \cdot 10^{-3} \text{ см}$.

ческими зазорами $G_{54} = G_{54} = (E_{4_{I_{1/2}}} - E_{4_{I_{3/2}}}) \cong 3900 \text{ см}^{-1}$, $G_{65} = (E_{4_{F_{9/2}}} - E_{4_{I_{9/2}}}) \cong 2735 \text{ см}^{-1}$ и $G_{76} = G_{76} = (E_{4_{S_{3/2}}} - E_{4_{F_{9/2}}}) \cong 3132 \text{ см}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Для численного моделирования процессов переноса энергии на основе уравнений (1)–(4) необходимо определиться с выбором диапазонов изменений констант C и μ , характерных для кристаллов $\text{YVO}_4:\text{Yb}$, Er . Согласно работам [29, 31] данные константы при комнатной температуре могут варьироваться в очень широких пределах $10^{-3} \text{ см} < \mu < 7 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ и $10^8 \text{ c}^{-1} < C < 10^{14} \text{ c}^{-1}$, очевидно, отражая различные структурные дефекты, присущие данным матрицам. Для демонстрации характерных тенденций зависимости апконверсионного спектра люминесценции от скорости многофононных переходов при комнатной температуре оказалось достаточно рассмотреть три случая, представленных на рис. 2, 3 и 4, где константа μ принимает значения $6.6 \cdot 10^{-3} \text{ см}$, $2.6 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ и $1 \cdot 10^{-3} \text{ см}$, а константа C в каждом случае варьируется в диапазоне $0-3 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$. Результаты численных расчетов населенностей уровней 4–7 ионов Er^{3+} показаны пунктирными и штрихпунктирными линиями, сплошная линия соответствует отношению населенностей уровней 6 и 7 $\eta = P_6/P_7$, которое прямо связано с относитель-

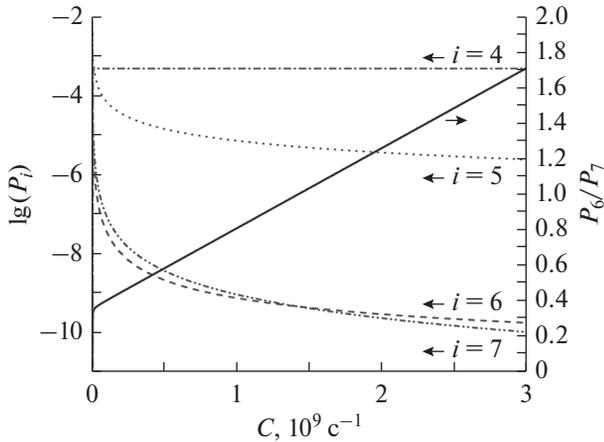


Рис. 3. Соотношение населенностей эмиссионных уровней $\eta = P_6/P_7$ (правая шкала) и населенности P_i уровней $i = 4-7$ иона Er^{3+} (левая шкала) в зависимости от скорости многофотонных переходов, обусловленных ростом константы C в выражении (4) при значении $\mu = 2.6 \cdot 10^{-3}$ см.

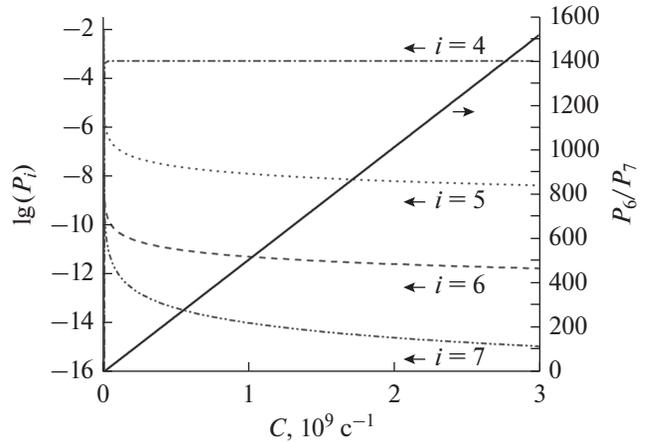


Рис. 4. Соотношение населенностей эмиссионных уровней $\eta = P_6/P_7$ (правая шкала) и населенности P_i уровней $i = 4-7$ иона Er^{3+} (левая шкала) в зависимости от скорости многофотонных переходов, обусловленных ростом константы C в выражении (4) при значении $\mu = 1 \cdot 10^{-3}$ см.

ными интенсивностями красной и зеленой полос в спектре апконверсионной люминесценции. В расчетах принято: $N_{\text{Yb}} = N_{\text{Yb}} = 1$, константа скорости поглощения фотонов $\epsilon = 20 \text{ c}^{-1}$, что соответствует стационарным населенностям уровней ионов Yb^{3+} $P_1 = 0.994$ и $P_2 = 0.006$. Эти значения показывают, что система находится вдали от эффекта насыщения. Остальные значения констант скоростей приведены в табл. 1.

На рис. 2 показаны результаты расчетов с параметром $\mu = 6.6 \cdot 10^{-3}$ см. Это значение соответствует быстрому спаду скорости многофотонного перехода с ростом энергетического зазора между уровнями. На рис. 2 видно, что параметр η остается значительно меньше единицы во всем диапазоне значений C , т.е. в случае низкой эффективности многофотонных переходов (константы скорости не превышают значений $W_{76} < 3.16$, $W_{65} < 43.42$ и $W_{54} < 0.01 \text{ c}^{-1}$) в спектре апконверсионной люминесценции доминирует зеленая полоса.

Расчеты, результаты которых представлены на рис. 3, выполнены со значением $\mu = 2.6 \cdot 10^{-3}$ см, где константы скорости многофотонных переходов лежат в диапазонах $W_{76} < 7.82 \cdot 10^5$, $W_{65} < 2.45 \cdot 10^6$ и $W_{54} < 9.37 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$. Данные условия соответствуют случаю, когда параметр η близок к единице, и в апконверсионном спектре люминесценции красная и зеленая полосы имеют сопоставимые интенсивности.

Значение $\mu = 1 \cdot 10^{-3}$ см на рис. 4 является случаем быстрой многофотонной релаксации с константами скорости $W_{76} < 1.31 \cdot 10^8$, $W_{65} < 1.95 \cdot 10^8$ и $W_{54} < 5.55 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$. В результате параметр η оказывается значительно больше единицы, т.е. апконверсионный спектр представлен практически единственной красной полосой во всем диапазоне значений C .

Общей характерной особенностью, которая не зависит от параметра μ , является рост η вместе со значением константы C . Численный анализ показал, что перераспределение интенсивностей зеленой и красной полос в апконверсионном спектре связан с перераспределением населенностей уровней иона Er^{3+} . Низкие значения констант скорости многофотонных переходов приводят к тому, что главным каналом заселения эмиссионного уровня 6 является переход $(7 \rightarrow 6)$. Из-за соотношения $G_{65} < G_{76}$ между зазорами уровней 5, 6 и 7 согласно (4) получается, что $W_{65} > W_{76}$. С ростом скорости каскадной безызлучательной релаксации $(7 \rightarrow 6 \rightarrow 5 \rightarrow 4)$ возрастает также населенность уровня 4, которая увеличивает эффективность второго канала заселения уровня 6 с константой скорости W_{26} ($2 \rightarrow 1, 4 \rightarrow 6$). И при высоких значениях скоростей многофотонных переходов именно этот канал становится значимым в процессе заселения эмиссионного уровня 6, что отражается в спектре люминесценции как доминирование красной полосы над зеленой. Отметим, что если в расчетах обнулить константу скорости $W_{26} = 0$, то параметр η при всех значениях μ

будет оставаться меньше единицы, т.е. в спектре апконверсионной люминесценции наиболее интенсивной будет зеленая полоса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана зависимость относительных интенсивностей зеленой полосы люминесценции наночастиц $\text{YVO}_4:\text{Yb}$, Er в области 525–550 нм и красной полосы в области 660 нм от скорости многофононных переходов путем моделирования апконверсионных процессов в стационарном режиме при постоянном лазерном возбуждении на длине волны 980 нм на основе апконверсионной модели, предложенной в работе [28]. Эффективные безызлучательные переходы между уровнями иона Er^{3+} приводит к доминированию красной полосы в спектре апконверсионной люминесценции. Напротив, отсутствие многофононных переходов приводит к исчезновению красной линии и полному доминированию зеленой полосы в спектре эмиссии ионов Er^{3+} . Обнаруженные корреляции между спектральными характеристиками апконверсионной люминесценции и процессами безызлучательной релаксации окажутся полезными как для фундаментального понимания характера взаимодействия матрицы и апконверсионной системы, так и для контроля люминесцентных параметров при создании флуоресцентных нанозондов для широкого круга практических приложений, в том числе в области биологии.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 19-02-00569а и № 20-02-00545а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu Q., Feng W., Li F. // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 273. P. 100.
2. Kwon O.S., Song H.S., Conde Jo. et al. // *ACS Nano*. 2016. V. 10. P. 1512.
3. DaCosta M.V., Doughan S., Han Y. et al. // *Analyt. Chim. Acta*. 2014. V. 832. P. 1.
4. Wu X., Zhang Y., Takle K. et al. // *ACS Nano*. 2016. V. 10. P. 1060.
5. Hososhima S., Yuasa H., Ishizuka T. et al. // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. Art. No. 16533.
6. Zheng B., Wang H., Pan H. et al. // *ACS Nano*. 2017. V. 11. Art. No. 11898.
7. Lin X., Chen X., Zhang W. et al. // *Nano Lett.* 2017. V. 18. P. 948.
8. Shen J., Zhao L., Han G. // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2013. V. 65. P. 744.
9. Yang D., Ma P., Hou Z. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 1416.
10. Shen J., Chen G., Ohulchansky T.Y. et al. // *Small*. 2013. V. 9. P. 3213.
11. Jayakumar M.K.G., Idris N.M., Zhang Y. // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*. 2012. V. 109. P. 8483.
12. Chen G., Qiu H., Prasad P.N. et al. // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 5161.
13. Zeng L., Wu D., Tian Y. et al. // *Curr. Med. Chem.* 2018. V. 25. P. 2954.
14. Liu J., Bu W., Shi J. // *Acc. Chem. Res.* 2015. V. 48. P. 1797.
15. Chen Q., Wang C., Cheng L. et al. // *Biomaterials*. 2014. V. 35. P. 2915.
16. Hou Z., Zhang Y., Deng K. et al. // *ACS Nano*. 2015. V. 9. P. 2584.
17. Lucky S.S., Idris N. M., Li Z. et al. // *ACS Nano*. 2015. V. 9. P. 191.
18. Hamblin M.R. // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. P. 8571.
19. Jia F., Li G., Yang B. et al. // *Nanotechnol. Rev.* 2019. V. 8. P. 1.
20. Gamelin D.R., Gudel H.U. // *Top. Curr. Chem.* 2001. V. 214. P. 1.
21. Auzel F. // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. P. 139.
22. Joubert M.F. // *Opt. Mater.* 1999. V. 11. P. 181.
23. Goldner P., Pellé F. // *J. Lumin.* 1993. V. 55. P. 197.
24. Schafer H., Ptacek P., Kompe K., Haase M. // *Chem. Mater.* 2007. V. 19. 1396.
25. Mialon G., Turkan S., Dantelle G. et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2010. V. 114. Art. No. 22449.
26. Zharkov D.K., Shmelev A.G., Leontyev A.V. et al. // *Laser Phys. Lett.* 2020. V. 17. Art. No. 075901.
27. Жарков Д.К., Шмелев А.Г., Леонтьев А.В. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2020. Т. 84. С. 1746; Zharkov D.K., Shmelev A.G., Leontyev A.V. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2020. V. 84. No. 12. P. 1486.
28. Shyichuk A., Câmara S.S., Weber I.T. et al. // *J. Lumin.* 2016. V. 170. P. 560.
29. Ermeneux F., Goutaudier C., Moncorgé R. et al. // *Phys. Rev. B*. 2000. V. 61. P. 3915.
30. Xu W., Chen B., Yu W. et al. // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. Art. No. 13525.
31. Golab S., Solarz P., Dominiak-Dzik G. et al. // *J. Alloys Compounds*. 2002. V. 341. P. 165.
32. Lüthi S.R., Pollnau M., Güdel H.U., Hehlen M.P. // *Phys. Rev. B*. 1999. V. 60. P. 162.
33. Layne C.B., Lowdermilk W.H., Weber M.J. // *Phys. Rev. B*. 1977. V. 16. P. 10.
34. Reed E.D. Jr., Moos H.W. // *Phys. Rev. B*. 1973. V. 8. P. 980.

Nonradiative relaxation and luminescent properties of up-conversion $\text{YVO}_4:\text{Yb}$, Er nanoparticles

V. G. Nikiforov*

Zavoisky Physical-Technical Institute, Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Kazan, 420029 Russia

**e-mail: vgnik@mail.ru*

Theoretical studies revealed a strong dependence of the spectral characteristics of the upconversion luminescence of $\text{YVO}_4:\text{Yb}$, Er nanoparticles on the multiphonon transitions rates, which make a major contribution to the nonradiative relaxation process. By numerical calculations based on a model taking into account the main channels of energy transfer between the levels of Yb^{3+} and Er^{3+} ions, it is shown that the relative luminescence intensities of the green band in the 525–550 nm region and the red one in the 660 nm region vary over a wide range: the green band dominates in the absence of multiphonon transitions; an increase in the rate of multiphonon transitions leads to a redistribution of intensities toward the red band.

УДК 53.082.539+53.082.54

ВОЛОКОННЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА НА ОСНОВЕ СУЖЕННЫХ ВОЛОКОН

© 2021 г. О. П. Шиндяев^{1, 2}, А. В. Шкаликов^{2, *}

¹Государственное научное бюджетное учреждение

“Академия наук Республики Татарстан”, Институт прикладных исследований, Казань, Россия

²Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр
“Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

*E-mail: andrei_vs@rambler.ru

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 27.08.2021 г.

Исследована возможность реализации волоконно-оптических устройств на основе суженных волокон. Для этого предложен метод, в котором суженные волокна объединяются в жгут и вновь подвергаются нагреву водородной горелкой и вытяжке с помощью однокоординатных трансляторов для их объединения в единое целое. Полученные волоконно-оптические устройства исследованы на разных длинах волн и сделаны выводы для дальнейшего совершенствования предложенной методики.

DOI: 10.31857/S0367676521120310

ВВЕДЕНИЕ

Оптические кварцевые волокна нашли широкое применение для создания волоконно-оптических линий связи, для научных исследований как в различных областях физики, медико-биологических исследованиях, так и при создании различных диагностических систем. При этом волокна используются как средство связи, так и непосредственно для создания чувствительных элементов для датчиков физических величин. Сегодня для создания сложных волоконных систем на рынке предлагаются различные устройства из кварцевых волокон, как активного действия, так и пассивного [1, 2].

Квантовая информатика [3–5] все больше переходит к практическому применению, так, например, расширяются возможности по безопасной передаче информации с помощью квантового шифрования и коммуникационных технологий; она позволяет проводить сверхчувствительные измерения на основе методов квантовой метрологии и незаменима для определенных вычислительных задач на квантовых компьютерах. Моделирование сложных квантовых систем с использованием квантовых компьютеров или управляемых квантовых систем позволяет понять такие сложные процессы, как сворачивание ДНК белков, динамику в химии и энергетике, транспорт в молекулярных и клеточных масштабах.

Квантовое моделирование, проводимое с использованием классических и квантовых состояний света в массивах связанных лазерных волноводов является одним из методов интегрированной квантовой фотоники, в которой оптические квантовые состояния обрабатываются в массивах волноводов [6]. Такие массивы волноводов также особенно хорошо подходят для некоторых квантовых симуляций из-за сходства между скалярным параксиальным уравнением оптической волны и уравнением Шрёдингера для связанной квантовой частицы. В данной работе предложен метод создания подобных волноводов на основе пучков суженных волокон, в которых выходящее из волокна эванесцентное поле взаимодействует с другими микроволокнами и является аналогом массива волноводов, описанных в работе [6]. Кроме того, следует отметить, что создание интегрально-волноводных чипов требует значительных затрат на специальное оборудование, а также продолжительного времени для получения волноводов в отличие от предлагаемых волоконных аналогов.

МЕТОД ИЗГОТОВЛЕНИЯ ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ НА ОСНОВЕ СУЖЕННЫХ ВОЛОКОН

Для изготовления волоконно-оптических устройств на основе суженных волокон необходима водородная горелка и механические транс-

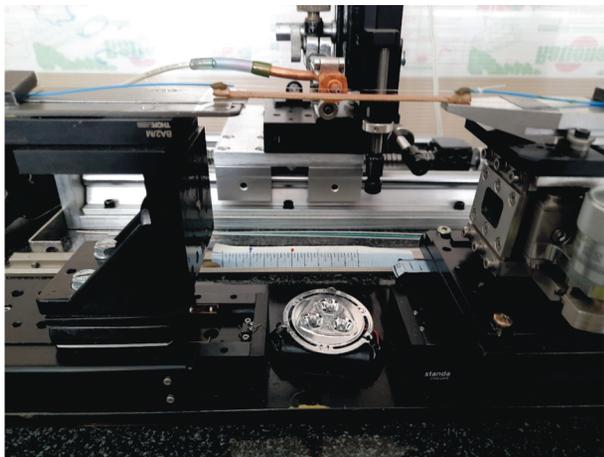


Рис. 1. Экспериментальный стенд для вытягивания волокна методом нагрева.

ляторы в количестве 2 шт. с шагом движения от 2.5 мкм за 1 шаг [7]. Эти инструменты сейчас находятся в широком доступе, и некоторые умельцы изготавливают их из отдельных элементов. Типичная установка по вытягиванию оптического волокна представлена на рис. 1. Физически изготовление суженного участка волокна представляет собой нагрев локального участка волокна до температуры, когда вязкость материала волокна снижается настолько, что становится возможным производить растягивание нагретого участка волокна с определенной скоростью.

На сегодня известны прямой и косвенный способы нагрева волокна. Прямой нагрев волокна может осуществляться путем непосредственного нагрева участка волокна в пламени горячей газовой горелки. Кроме того, для получения волокна с адиабатической суженной частью, а, следовательно, с малыми потерями, используется так называемый метод “выглаживания” или “броширования” волокна пламенем горелки. Существуют разные схемы движения волокна и горелки. Нами была выбрана схема, когда горелка, закрепленная в отдельном трансляторе, совершает независимые возвратно-поступательные движения, а растяжение волокна происходит другими двумя растягивающими трансляторами. При этом управление транслятором для горелки и трансляторами, растягивающими волокно, происходит отдельными независимыми программами через отдельные контроллеры.

Разработанная технология получения волоконных устройств реализуется в два этапа.

1. Для изготовления участка суженного волокна из исходного оптического кварцевого волокна очень важна температура нагрева, которая должна находиться в определенном диапазоне. С одной стороны, она должна быть достаточно высо-

кой, чтобы иметь минимально необходимую вязкость для вытяжки кварцевого волокна. С другой стороны, она не должна быть слишком высокой, так как известно, что при нагреве кварца до температуры плавления 1550°C и выше, а затем последующем его охлаждении, происходит кристаллизация кварца в виде β-модификации. Появление кристаллов β-модификации кварца в волокне, в свою очередь, приводит к существенным оптическим потерям в волокне. Таким образом, нагрев участка кварцевого волокна для вытяжки не должен превышать 1500°C.

Горелка изготовлена из меди с диаметром выходного отверстия 1 мм. Для создания водородно-кислородного пламени использовали водород, получаемый из генератора водорода “ЦветХром-16” мощностью 16 л/ч (г. Дзержинск). Горелка закреплялась в отдельно собранном трансляторе с возможностью регулирования по двум координатам относительно волокна с высокой точностью (0.05 мм), движение горелки происходит параллельно волокну.

Количество подаваемого газа в горелку регулировалось формирователем газовых потоков “Хроматек” (г. Йошкар-Ола). Данный формирователь позволяет одновременно регулировать подачу нескольких газов (от 2 до 4) в горелку объемом до 500 мл/мин. При отработке технологии мы подачу газа производили в пределах от 70 до 250 мл/мин.

Для вытягивания волокна применяют моторизованные подвижки (трансляторы), приспособленные для закрепления на себе кварцевого волокна, способные производить с регулируемой скоростью линейное перемещение, при этом закрепленное и нагретое волокно растягивается. Управление скоростью перемещения происходит по программе через контроллер, причем скорость не превышала нескольких сотен микрон в секунду. Отдельные кварцевые волокна зажимаются на механическом трансляторе, происходит нагрев водородной горелкой до размягчения и производится вытяжка с определенной скоростью и длиной вытяжки от 10 до 20 мм для создания одинаковых вытянутых волокон для создания на их основе волоконных устройств. Следует отметить, что описанная выше технология вытягивания волокон не нова и в различных вариациях описана в работах, представленных в следующем обзоре и диссертации [8, 9].

2. Вытянутые суженные в диаметре волокна собираются в скрученный жгут. Затем его закрепляют в механическом трансляторе. Далее жгут подогревают до температуры плавления 1500°C и еще раз немного вытягивают. Волокна в жгуте сплавляются, что открывает возможность передачи излучения от одного волокна к другим волокнам в жгуте. Именно на этом этапе (например, в

Таблица 1. Распределение интенсивности на выходах делителя 1 в 2 для трех длин волн

Длина волны излучения, нм	Мощность на входе (канал 1), мВт	Выходные каналы	Мощность на выходе, нВт
650	1.02	2	315
		3	33
1310	1.55	2	405
		3	1020
1550	3.5	2	215
		3	3200

Таблица 2. Распределение интенсивности на выходе сумматора 2 в 1

Длина волны излучения, нм	Мощность на входе (канал 1), мВт	Входные каналы	Мощность на выходе (канал 1), нВт
650	1.02	2	850
		3	670
1310	1.55	2	830
		3	620
1550	3.5	2	970
		3	880

случае изготовления делителя 1×2) можно контролировать коэффициент отведения мощности в волокна. На один из входов подается излучение на требуемой длине волны, а на выходах фотодетекторами измеряется выходное излучение. Когда на фотодетекторах устанавливаются одинаковые показатели сплавка-вытяжка волокна прекращается. Несколько слов по вопросу о контроле для получения определенных нужных соотношений при делении: 1) контроль позволяет создавать нужное соотношение делителя для конфигураций 1×2 , 1×3 ; 2) при других типах “больших” делителей (1×4 , 1×5 , 1×6) контроль нужен только для получения равного разделения по всем волокнам, другие получаемые соотношения деления по волокнам в общем-то случайны и трудно контролируемые; 3) чем больше вытяжка образца, тем распределение по волокнам более равномерно и это естественно.

ПРОСТЫЕ ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА

В результате описанных выше действий были получены разветвители, делители и сумматоры с максимальным значением используемых волокон равным 6, т.е. делитель 1 на 6 или сумматор 6 в 1. Были проведены исследования изготовленных на описанной выше установке делителя 1 в 2 и сумматора 2 в 1 на различных длинах волн. Сначала рассмотрим делитель, когда вводимое излу-

чение делится на два канала. Результаты измерений делителя 1 в 2 представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что наибольшие потери наблюдаются на длине волны 650 нм, что обусловлено, с нашей точки зрения, применением одномодового волокна, предназначенного для длины волны 1.55 мкм. В случае же длин волн 1.31 и 1.55 мкм потери на делителе составляют 0.1–0.2 Дб, что соответствует и даже превосходит существующие коммерческие устройства, изготовленные на основе технологий PLC (Planar Lightwave Circuit) и FBT (Fused Biconical Taper) [10, 11]. При увеличении числа волокон до 5 потери на этих длинах волн увеличиваются до 0.4–0.5 Дб. Изготовленные сумматоры были также измерены, результаты измерений для сумматора 2 в 1 представлены в табл. 2.

Процесс измерения проходил следующим образом: сначала на один из входов сумматора (№ 2) подавалось оптическое излучение, а на выходе (№ 1) измерялось прошедшее излучение (оно показано в последней колонке табл. 2). Затем излучение подавали на второй вход (№ 3) сумматора и также измеряли интенсивность на выходе. Как видно из табл. 2 результаты для сумматора значительно скромнее, например, для 650 нм при подаче на входы (2 и 3) 1 мВт на выходе 1 будет наблюдаться 0.85 и 0.67 мВт, соответственно. Как следствие, потери в сумматоре довольно большие и

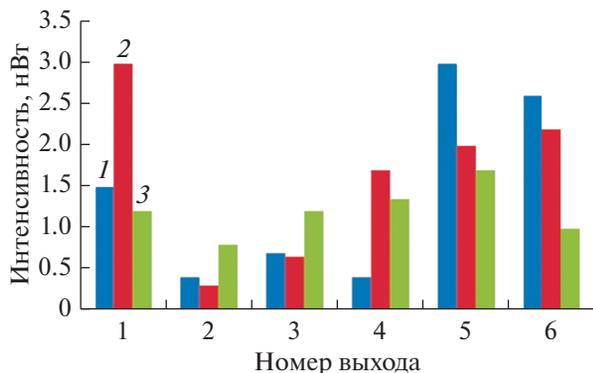


Рис. 2. Зависимость мощности оптического излучения от выхода для разных длин волн: 650 (1), 1310 (2), 1550 нм (3).

доходят до 5 Дб, что значительно больше потерь в существующих коммерческих изделиях [10, 11].

СЛОЖНЫЕ ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА

Компьютерное моделирование сложных систем достигло значительных высот в современной науке благодаря методам аппроксимации и постоянно растущей вычислительной мощности. Однако классические методы моделирования не подходят для моделирования квантовых систем даже умеренного размера из-за экспоненциально увеличивающегося пространства параметров. Фейнманом было впервые предложено [12], что возможное решение состоит в том, чтобы сама модель работала через квантовую, а не классическую динамику, либо через моделирование, в котором цифровая модель на квантовом компьютере дает физические величины (см., например, [13, 14]), либо посредством эмуляции, при которой квантовая система моделируется более управляемой системой с достаточно похожим гамильтонианом [15]. Одним из методов решения являются квантовые блуждания [16, 17], которые представляют собой расширение понятия классических случайных блужданий на квантовый мир.

Наиболее интересным случаем являются квантовые блуждания в трехмерных структурах и, как правило, выполненные в виде массивов оптических волноводов в плавленом кварце [18, 19]. Поэтому было решено повторить массив волноводов используя суженные волокна. Был реализован массив из 6 суженных волокон диаметром 5–20 мкм, переплетенных друг с другом (3–4 оборота) и длинной суженной зоны около 15 мм. Полученный жгут был прогрет до температуры близкой к температуре плавления и зафиксирован в данном положении. В поперечном разрезе полученный жгут микроволокон представлял собой кольцо, когда излучение от одного волокна может перейти

только к двум соседним волокнам. Такая конфигурация полностью повторяет объемные волноводы в работе [6]. На вход волокна подавалось лазерное излучение, а на выходах делались измерения выходной мощности. На рис. 2 представлены измеренные значения оптической мощности в нВт для выходных каналов в условиях, когда излучение подавалось на вход № 5. В случае изменения входа ввода излучения картина на выходах качественно не менялась. Из рис. 2 видно, что форма распределения излучения на выходах отличается от колоколообразной и существуют выбросы на 1310 нм в первом канале. Такие отклонения можно объяснить, как не идеальностью геометрической формы получаемого жгута волокон и разбросом диаметра суженных волокон, так и неравномерностью прогрева жгута волокон.

Полученные оптоволоконные устройства позволяют проводить эмуляцию квантовой системы в трехмерных фотонных архитектурах. Дальнейшим естественным шагом для характеристики изготовленного жгута микроволокон является проведение оптической томографии и изучение связей между волноводами в жгуте.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная методика позволяет изготавливать как простые волоконно-оптические устройства (делители, разветвители, сумматоры) так и более сложные системы взаимодействующих волокон. Показано, что в случае простых устройств потери определяются длиной волны, и в области 1.55 мкм близки к нулю.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-20091) – Шкалик А.В., и темой государственного задания № АААА-А18-118030690040-8 – Шиндяев О.П.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jedrzejewski K.P., Martinez F., Minelly J.D. et al. // Electron. Lett. 1986. V. 22. P. 105.*
2. *Kawasaki B.S., Hill K.O., Lamont R.G. // Opt. Lett. 1981. V. 6. P. 327.*
3. *Самарцев В.В., Камалова Д.И., Митрофанова Т.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 12. С. 1738; Samartsev V.V., Kamalova D.I., Mitrofanova T.G. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 12. P. 1574.*
4. *Юдсон В.И., Макаров А.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 12. С. 1621; Yudson V.I., Makarov A.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 12. P. 1556.*
5. *Федоров М.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2012. Т. 76. № 3. С. 272; Fedorov M.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2012. V. 76. No. 3. P. 233.*
6. *Owens J.O., Broome M.A., Biggerstaff D.N. et al. // New J. Phys. 2011. V. 13. Art. No. 075003.*

7. Андрианов С.Н., Кочнева Ю.Ю., Шиндяев О.П., Шкалик А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 12. С. 1621; Andrianov S.N., Kochneva Yu. Yu., Shindyaev O.P., Shkalikov A.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 12. P. 1462.
8. Ward J.M., Maimaiti A., Le V.H., Chormaic S.N. // Rev. Sci. Instrum. 2014. V. 85. Art. No. 111501
9. Lutzler C. Fabrication of optical microfibers. Master thesis in physics. Bonn: University of Bonn, 2012. 81 p.
10. https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=9567.
11. <https://www.fiberopticplc.com/product/Fiber-Optic-FBT-Splitter.html>.
12. Feynman R. // Int. J. Theor. Phys. 1982. V. 21. P. 467.
13. Lanyon B.P., Whitfield J., Gillett G. et al. // Nature Chem. 2010. V. 2. P. 106.
14. Du J., Xu N., Peng X. et al. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. Art. No. 030502.
15. Lloyd S. // Science. 1996. V. 273. P. 1073.
16. Aharonov Y., Davidovich L., Zagury N. // Phys. Rev. A 1993. V. 48. Art. No. 1687.
17. Kempe J. // Contemp. Phys. 2003. V. 44 P. 307.
18. Davis K.M., Miura K., Sugimoto N., Hirao K. // Opt. Lett. 1996. V. 21. P. 1729.
19. Nolte S., Will M., Burghoff J. // Appl. Phys. A. 2003. V. 77. P. 109.

Fiber optical devices based on tapered fibers

O. P. Shindyaev^{a, b}, A. V. Shkalikov^{b, *}

^a Institute for Applied Research, Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan, Kazan, 420111 Russia

^b Zavoisky Physical-Technical Institute, Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Kazan, 420029 Russia

*e-mail: andrei_vs@rambler.ru

The possibility of realizing fiber-optic devices based on tapered fibers is considered. The method is proposed in which the necked fibers are combined into a bundle and again heated by a hydrogen burner and drawn using one-coordinate translators to combine them into a single whole. The resulting fiber-optic devices were investigated at different wavelengths and conclusions were drawn for further improvement of the proposed technique.

УДК 535.2

КОНТРОЛЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТВОРА НА РАЗВИТОЙ МЕТАПОВЕРХНОСТИ МЕТОДАМИ ЭПИ-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2021 г. Е. П. Кожина^{1, 2, *}, А. И. Аржанов^{1, 3}, К. Р. Каримуллин^{1, 2, 3},
С. А. Бедин^{1, 4}, С. Н. Андреев^{1, 5}, А. В. Наумов^{1, 2, 3}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский педагогический государственный университет”,

Лаборатория физики перспективных материалов и наноструктур, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук, Троицкое обособленное подразделение,
включающее “Троицкий Технопарк ФИАН”, Москва, Троицк, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт спектроскопии Российской академии наук, Москва, Россия

⁴Федеральное государственное учреждение

“Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук,
Москва, Россия

⁵Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский политехнический университет”, Москва, Россия

*E-mail: liza.kozhina.99@mail.ru

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 27.08.2021 г.

Предложен способ анализа пространственного распределения раствора исследуемого вещества на подложке с развитой наноструктурированной поверхностью (металлизированной метаповерхности) на основе техники эпи-люминесцентной микроскопии. Данный способ может быть использован для расчета коэффициента усиления SERS-сигнала на сложной развитой поверхности, где неприменимы стандартные методики оценки количества вещества. Для коллоидного раствора полупроводниковых квантовых точек CdSe/CdS/ZnS на поверхности трековой мембраны с серебряными дендритными наноструктурами было обнаружено изменение смачиваемости поверхности в зависимости от количества и размеров дендритов на ней.

DOI: 10.31857/S0367676521120164

ВВЕДЕНИЕ

Наноструктуры, изготовленные из благородных металлов, обладают свойством локально усиливать электрические поля при их облучении в оптическом диапазоне длин волн. Это явление играет ключевую роль в усилении слабого по своей природе сигнала комбинационного рассеяния света (КРС, рамановское рассеяние в англоязычной литературе), а в некоторых случаях и люминесценции молекул, адсорбированных на поверхности специальных подложек — метаповерхностей [1]. Благодаря высоким значениям напряженности локального электрического поля становится возможным получение больших коэффициентов усиления сигналов, наблюдаемых экспериментально в SERS-спектроскопии (SERS (англ.) — усиленная поверхностью рамановское рассеяние), где сигнал ком-

бинационного рассеяния в первом приближении пропорционален четвертой степени нормированной амплитуды электрического поля [2]. Области концентрации высокоинтенсивных локальных электрических полей вблизи наноструктурированных поверхностей, так называемые “горячие точки”, возникают на шероховатых металлических поверхностях, а также в зазорах между соседними наноструктурами (НС) [3, 4]. Современные методы синтеза, такие как электронно-лучевая литография и шаблонный синтез, позволяют получать самые разнообразные формы НС [5, 6]. Одним из видов НС являются дендриты, которые имеют сложную геометрию и сильно ветвятся, что открывает возможность наблюдения плазмонных мод высокого порядка. В процессе роста дендритов возможно образование объемных аг-

ломератов, в результате чего возникает проблема экранировки при регистрации SERS-сигнала для исследуемого вещества с низкой концентрацией из-за его проникновения внутрь ветвей дендритов [7, 8].

Проблема образования объемных агломератов может быть решена путем пространственного разделения дендритных НС с использованием специальных пористых поверхностей, таких как трековые мембраны (ТМ) и пористый оксид алюминия. В качестве примера можно рассмотреть метаповерхности на основе трековых мембран (ТМ) с дендритными наноструктурами, сформированными на вершинах серебряных нанопроволок (НП) методом шаблонного синтеза [9–12]. Благодаря использованию ТМ ветви дендритных НС образуются равномерно по поверхности шаблона и не перекрывают друг друга, сохраняя уникальный рисунок распределения “горячих точек” на поверхности. На трековых мембранах с дендритными НС горячие точки возникают не только на остриях, но также и в зазорах между соседними иглами на опорном стержне. Использование таких структур может способствовать решению задачи усиления сигнала при регистрации спектров комбинационного рассеяния и люминесценции вещества, исследуемого в сверхнизкой концентрации, вплоть до одиночных квантовых излучателей.

Одним из ключевых вопросов при использовании специализированных метаповерхностей для различных оптических приложений является контроль распределения вещества по поверхности для получения количественных характеристик при измерении спектров КРС. При таких измерениях важно знать площадь поверхности, на которой распределяется исследуемое вещество.

В случае метаповерхности с развитой пористой структурой особый интерес вызывает характер распределения вещества как на самой поверхности, так и во внутренних слоях. Необходимо отметить, что проблема изучения механизма самоорганизации микро- и наночастиц исследуемого вещества в подобных открытых системах является фундаментальной, и ее решение направлено на поиск окончательной морфологии адсорбированной капли. Отметим, что при расчетах коэффициента усиления SERS-сигнала, количество исследуемого вещества в пятне лазерной засветки является необходимым параметром [13].

На развитой поверхности оценка количества вещества в заданной области неосуществима стандартными методиками. Однако, при использовании растворов люминесцирующих веществ (красителей), подобная оценка становится возможной благодаря использованию методики ла-

зерной флуоресцентной микроскопии [14, 15]. Важно отметить, что современная лазерная техника позволяет осуществлять тонкую подстройку длины волны возбуждения в широком диапазоне (сотни нанометров), при этом ширина линии может быть чрезвычайно узкой (до нескольких МГц) [16].

Различные характеристики сложного процесса адсорбции, такие как смачиваемость, скорость высыхания, изменение геометрии капель и окончательный сформированный рисунок после высыхания, зависят от ряда параметров, в частности, от состава изучаемой жидкости, условий окружающей среды во время высыхания, материала и структуры подложки, на которую наносится раствор [17]. Важными параметрами также являются максимальный радиус и площадь растекания капли на метаповерхности [18].

В настоящей работе мы использовали в качестве фотолюминесцирующего материала коллоидный раствор полупроводниковых квантовых точек (КТ). Целью работы являлось исследование возможности использования методов флуоресцентной микроскопии для оценки характеристик растекания микрообъема раствора квантовых точек на развитой метаповерхности с дендритными наноструктурами.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Метаповерхности с дендритными наноструктурами, наращенными на вершинах серебряных нанопроволок, были изготовлены методом шаблонного синтеза на основе трековых мембран (ТМ) из полиэтилентрифталата (ПЭТФ) толщиной 10 мкм, диаметром пор 100 нм и поверхностной плотностью пор 10^8 см^{-2} (производство ЛЯР ОИЯИ, г. Дубна) [19]. Поры в ТМ электрохимически заполняли серебром [20]. В качестве электролита использовали йодистый электролит серебрения следующего состава: серебро в пересчете на металл – 15–20 г/л, йодистый калий – 260–300 г/л [21, 22]. Необходимо отметить, что дендриты разветвляются по мере увеличения силы тока, и это позволяет синтезировать разнообразные по своей структуре метаповерхности для различных применений. Используя реверсивное осаждение при малом значении тока (3 мА) добились равномерного заполнения серебром пор ТМ, затем подавали постоянный ток 30 мА в течение 10–30 с, в результате чего на вершинах НП образовывались разветвленные дендритные наноструктуры разного размера, что влияет на степень перекрытия их ветвей. Осаждение проводилось при комнатной температуре. Изображения дендритов, полученные методом электронной

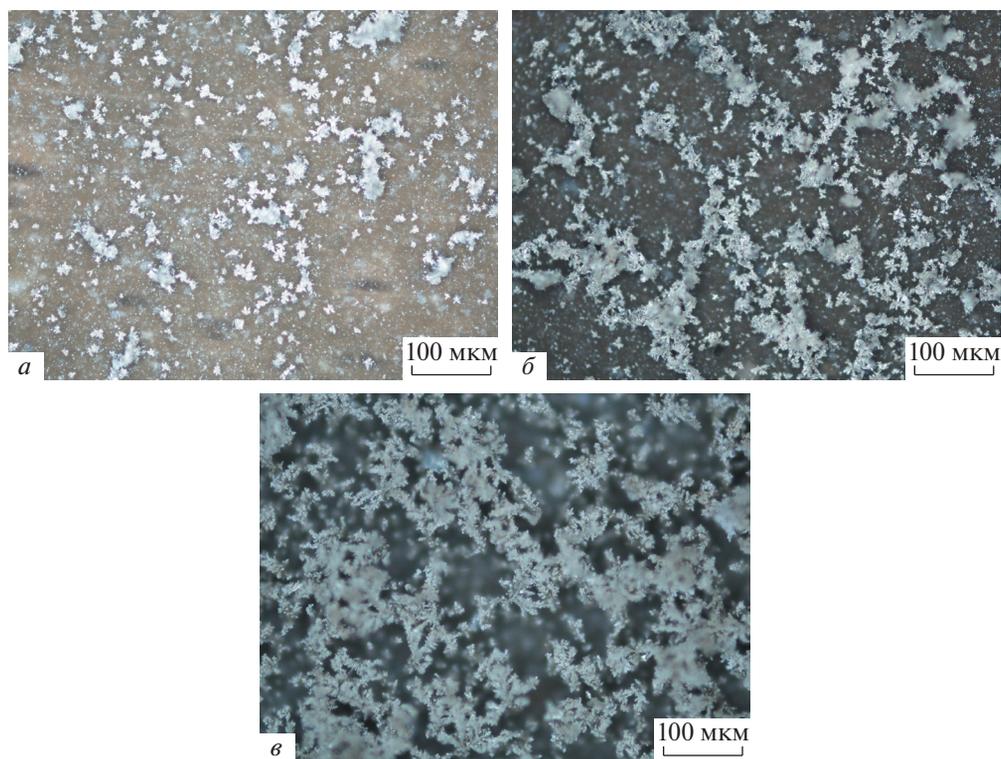


Рис. 1. Изображение метаповерхности с дендритными наноструктурами, полученное на оптическом микроскопе в режиме темного поля. Время роста дендритов: 10 (а), 20 (б) и 30 с (в).

микроскопии, показаны на рис. 1. Для исследования растекания капли раствора квантовых точек по метаповерхности с дендритными наноструктурами, использовали подложки, изготовленные при плотности тока 30 мА/см^2 в течение 10, 15 и 30 с (рис. 1а–1в). При большем времени осаждения на метаповерхности росли дендриты большего размера и с большим числом боковых ответвлений. Таким образом, структура поверхности получалась более развитой. В свою очередь, сложная шероховатая поверхность дендритов хорошо смачивается, что увеличивает площадь растекания капли. В то же время дендриты с хорошо развитой структурой уже не являются плоскими, поэтому растекание капли в этом случае носит существенно объемный характер.

В качестве люминофора использовали раствор полупроводниковых коллоидных двухоболочечных квантовых точек CdSe/CdS/ZnS (пр-во QD Light, Россия) в толуоле с концентрацией 48 мг/мкл [23].

Для оценки смачиваемости дендритов люминофором была создана экспериментальная установка на основе схемы эпи-люминесцентного микроскопа с широким полем засветки. В качестве источника лазерного излучения использовали полупровод-

никовый лазерный модуль (длина волны 525 нм, выходная мощность 200 мВт). Излучение лазера фокусировалось на оптическое волокно, на выходе которого дефокусировалось с помощью эпилинзы в широкое и однородное пятно лазерной засветки (около 2 см в диаметре) для однородного облучения всей площади образцов. С помощью делительной пластины, системы линз и объектива излучение от образца фокусировали на матрицу CCD камере PCO Sencicam SVGA для получения изображения как в белом свете, так и в эпи-люминесцентном режиме. При регистрации сигналов люминесценции использовали широкополосный светофильтр и высокое время экспозиции (1–3 с) на камере.

Образцы размещали на плоской платформе, где с помощью прецизионного дозатора на подложку наносили 1 мкл объема раствора КТ в толуоле. После высыхания раствора образцы подвергали лазерному облучению (широким пятном с размером, сравнимым с размерами образца) и регистрировали их люминесцентные изображения (рис. 2).

Для регистрации спектров люминесценции КТ на подложках с дендритами использовали конфокальный люминесцентный спектрометр на базе микроскопа Nikon Diaphot. Источником лазерного

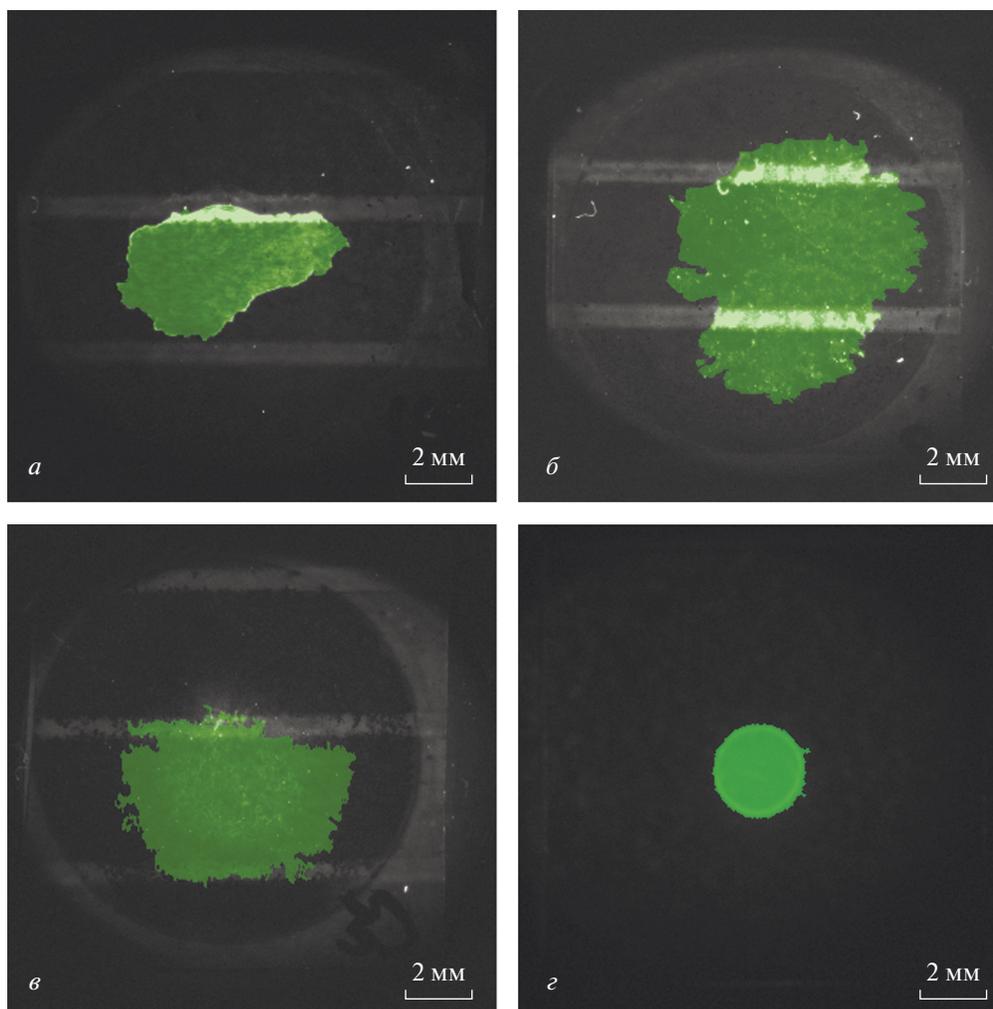


Рис. 2. Результат обработки люминесцентных изображений образцов, где цветом выделена люминесцирующая капля раствора КТ, нанесенная на подложку с дендритными наноструктурами, полученными при времени роста 10 (а), 20 (б) и 30 с (в); растекающаяся по поверхности стеклянной пластинки (г).

излучения служил линейный лазер на красителе Coherent CR-599 с накачкой полупроводниковым лазером). Длина волны излучения лазера на красителе составляла 580 нм, что соответствовало длине волны экситонного поглощения квантовых точек CdSe/CdS/ZnS. Излучение лазера фокусировали на образце с помощью микрообъектива Olimpus MPlan (20x, NA = 0.55). Используя делительную пластинку, широкополосный фильтр и линзу, сигнал люминесценции фокусировали на вход волоконного спектрометра SE1040 (OtO Photonics). Время накопления при регистрации спектров составляло 500 мс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обработанные при помощи специализированного программного обеспечения люминесцент-

ные изображения капель раствора КТ на подложках с дендритными наноструктурами, полученными при времени роста 10, 20 и 30 с показаны на рис. 2а–2в. Для сравнения на рис. 2г показано люминесцентное изображение капли раствора КТ на стеклянной подложке. По полученным изображениям были вычислены площади капли после высыхания. Для подложек с дендритными наноструктурами, полученными при времени роста 10, 20 и 30 с, площади растекания составили 0.2963, 0.7847 и 0.4995 мм², соответственно. Для раствора КТ на стеклянной подложке площадь составила 0.1150 мм².

Необходимо отметить, что область подложки, на которую адсорбируется раствор КТ, не видна в белом свете, что усложняет задачу фокусировки при регистрации спектров люминесценции (рис. 3).

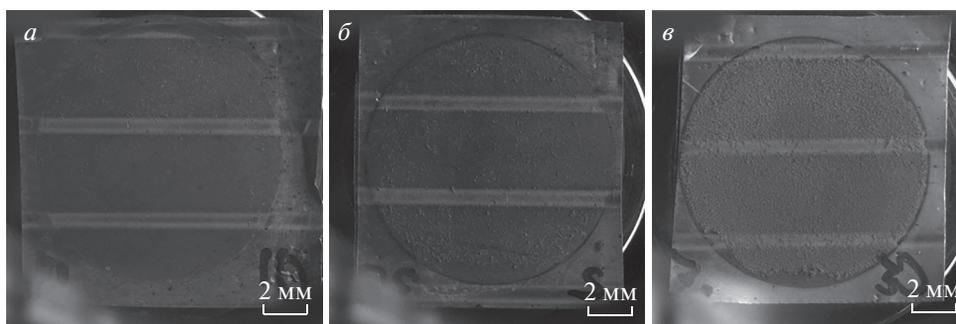


Рис. 3. Изображения в белом свете образцов с дендритными наноструктурами, полученными при времени роста 10 (а), 20 (б) и 30 с (в).

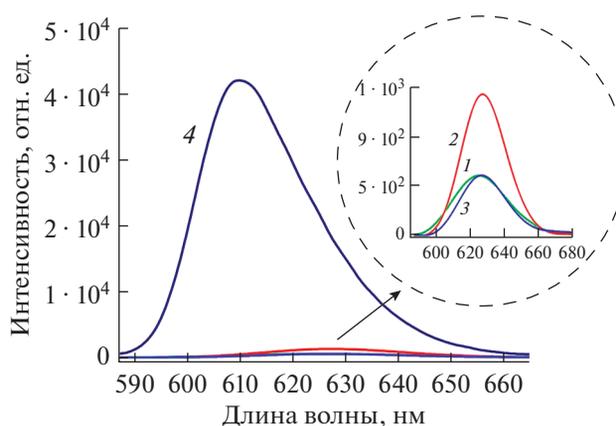


Рис. 4. Спектры люминесценции раствора квантовых точек, нанесенного на подложки с дендритными наноструктурами, полученными при времени роста 10 (1), 20 (2) и 30 с (3), а также спектр КТ на стекле (4).

Серебряные дендритные наноструктуры представляют собой гидрофильную поверхность и хорошо смачиваются растворителями. При этом основной материал трековой мембраны – полимер ПЭТФ – смачивается плохо. В случае дендритов малого размера, выращенных в течение 10 с, ветви соседних дендритов не перекрываются, и между соседними наноструктурами на метаповерхности есть области чистого полимера. В этом случае капля смачивает только дендриты и плохо распространяется по поверхности между ними (рис. 2а). Максимальный радиус растекания капли был получен на дендритных наноструктурах среднего размера, выращенных в течение 20 с (рис. 2б), ветви которых достаточно велики, чтобы обеспечить достаточно большую площадь покрытия подложки, при этом оставаясь квази-двумерными. В случае подложки с дендритными наноструктурами, которые росли в течение 30 с (рис. 2в), по-видимому, за счет сильно развитой поверхности и дендритов большого размера, КТ адсорбировались

внутри ветвей и произошло их частичное экранирование. Таким образом, более развитая поверхность может приводить не только к растеканию вещества на большую площадь, но также может и экранировать его.

На рис. 4 показаны спектры люминесценции раствора квантовых точек с концентрацией 48 мкг/мл, нанесенного на подложки с дендритными наноструктурами, полученными при времени роста 10, 20 и 30 с (1–3), а также на спектр раствора КТ, нанесенного на поверхность стеклянной подложки (4). Максимальная интенсивность спектра люминесценции от раствора КТ на подложках с дендритными наноструктурами получена для подложки с дендритами среднего размера (время роста 20 с), обеспечивающими максимальную площадь растекания капли раствора.

При этом необходимо отметить, что интенсивность спектров люминесценции от раствора КТ, адсорбированных на подложки с дендритными наноструктурами, на порядок меньше, чем от КТ,

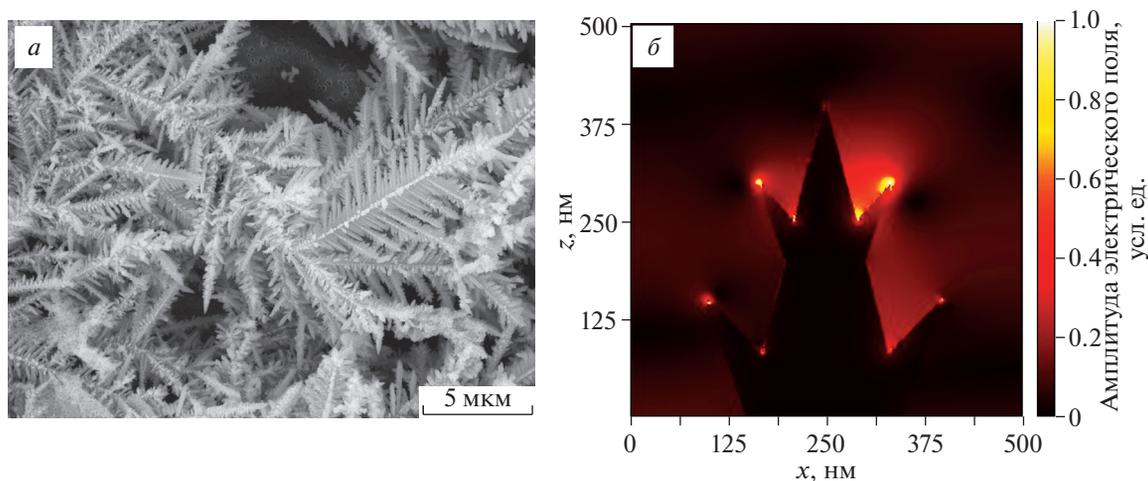


Рис. 5. Изображение метаповерхности с дендритными наноструктурами, полученное методом электронной микроскопии (а). Модельное распределение напряженности локального электрического поля (в условных единицах) вблизи ветви дендрита (б).

адсорбированных на стекло. Такое поведение спектров люминесценции, по-видимому, объясняется тем, что близость КТ к плазмонным наноструктурам приводит к тушению люминесценции [24]. Усиление локального поля на дендритных наноструктурах может приводить к увеличению скорости возбуждения, в то время как безызлучательный перенос энергии приводит к уменьшению квантового выхода (тушению люминесценции). Отметим, что механизмы, приводящие к возникновению вышеуказанных эффектов на микроскопическом уровне, требуют отдельного изучения, в т. ч. с использованием спектроскопических методов сверхвысокого пространственного разрешения [25].

Для того, чтобы оценить величину коэффициента усиления локального поля на синтезированных дендритных наноструктурах нами было проведено моделирование при помощи электромагнитного кода KARAT в планарной геометрии (X, Z) [26]. Дендритная наноструктура моделировалась равнобедренным треугольником, на сторонах которого симметрично располагались два ряда ответвлений в виде треугольников меньшего размера, направленных под углом 60° к оси Z, что отвечает концу ветви дендрита с двумя боковыми ответвлениями (рис. 5а). Была промоделирована ситуация, когда лазерное излучение плоской поляризации (Ex, Ey) с длиной волны 580 нм распространялось вдоль оси Z и воздействовало на дендритную наноструктуру по нормали. Для описания электромагнитных свойств наноструктуры использовалась модель Друде с параметрами для серебра: плазменная частота – 8.78 эВ, константа затухания – 0.02 эВ [27].

В работе [28] нами было показано, что максимальное усиление электромагнитного поля \vec{E} происходит на наноостриях, направленных вдоль вектора электрического поля лазерного излучения (в нашем случае, в направлении оси X), в то время как на острие, направленном перпендикулярно вектору \vec{E} (вдоль оси Z), усиление локального поля не происходит. Такое же поведение электрического поля имеет место и для рассматриваемой дендритной наноструктуры. На рис. 5б показано распределение величины электрического поля \vec{E} (в условных единицах) вблизи дендритной наноструктуры при ее облучении лазерным излучением. Из рисунка видно, что области локализации поверхностных плазмонов, характеризующиеся многократным усилением электрического поля, находятся вблизи вершин боковых ответвлений дендрита. Максимальный коэффициент усиления электрического поля в рассматриваемом случае составил $EF = 40$.

Из рис. 5б также видно, что на развитой дендритной метаповерхности локальные электрические поля концентрируются не только на вершинах ответвлений дендрита, но и в точках контакта дендритных ответвлений друг с другом. Такие особенности дендритных наноструктур представляют особый интерес для их применения в спектроскопии, основанной на плазмонном резонансе. Метаповерхности с дендритными наноструктурами могут стать базой для создания сверхчувствительных платформ для анализа и детектирования не только веществ в ультрамалых концентрациях, но также и сложных органических соединений, в том числе и клеточных структур.

Развитие этого направления играет одну из ключевых ролей в развитии многих приложений современной фотоники [29].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продемонстрирована высокая смачиваемость метаповерхностей с дендритными наноструктурами путем изучения растекания капли раствора квантовых точек методами флуоресцентной микроскопии. Показано, что при больших пересекающихся дендритных наноструктурах формируется объемная пористая структура, на которой исследуемое вещество растекается на большей площади поверхности, при этом оно может проникать глубоко внутрь ветвей, что приводит к частичному экранированию исследуемого вещества. Исследована метаповерхность с оптимальными параметрами дендритных наноструктур, обеспечивающими максимальную площадь растекания капли раствора квантовых точек, а также максимальную интенсивность сигнала люминесценции от анализируемого раствора КТ. Показано, что интенсивность спектров люминесценции от раствора КТ, адсорбированных на подложки с дендритными наноструктурами, на порядок меньше, чем от КТ, адсорбированных на стекло. Такое поведение спектров может быть связано с эффектом тушения люминесценции КТ вблизи дендритных наноструктур. Подробное экспериментальное и теоретическое исследование этого важного для приложений эффекта планируется провести в дальнейшем.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания МПГУ “Физика наноструктурированных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нанотехнологиях и фотонике” при поддержке Министерства Просвещения РФ (номер государственной регистрации: АААА-А20-120061890084-9) совместно с Центром коллективного пользования “Структурная диагностика материалов” Федерального исследовательского центра “Кристаллография и фотоника РАН”. Экспериментальная техника люминесцентной микроскопии развивается в рамках темы государственного задания Института спектроскопии РАН. Техника SERS-спектроскопии развивается в рамках темы государственного задания Физического института им. П.Н. Лебедева РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Purcell E.M., Torrey H.C., Pound R.V. // Phys. Rev. 1946. V. 69. Nos. 1–2. P. 37.
2. Langer J., Jimenez de Aberasturi D., Aizpurua J. et al. // ACS Nano. 2020. V. 14. No. 1. P. 28.
3. Etchegoin P.G., Le Ru E.C. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. No. 40. P. 6079.
4. Kumar C.S.S.R. Raman spectroscopy for nanomaterials characterization. Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag, 2012. 645 p.
5. Melchior P., Bayer D., Schneider C. et al. // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. No. 23. Art. No. 235407.
6. Jägeler-Hoheisel T., Cordeiro J., Lecarme O. et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. No. 44. Art. No. 23126.
7. Ye W., Shen C., Tian J. et al. // Sol. St. Sci. 2009. V. 11. No. 6. P. 1088.
8. Senthil Kumaran C.K., Agilan S., Dhayalan V. et al. // Adv. Mater. Res. 2013. V. 678. P. 27.
9. Alam M.M., Ji W., Luitel H.N. et al. // RSC Adv. 2014. V. 4. No. 95. Art. No. 52686.
10. Cai W.-F., Pu K.-B., Ma Q., Wang Y.-H. // J. Exp. Nanosci. 2017. V. 12. No. 1. P. 319.
11. Cheng Z.Q., Li Z.W., Yao R. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2020. V. 15. No. 1. P. 117.
12. Hay C.E., Lee J., Silvester D.S. // Nanomaterials. 2019. V. 9. No. 8. P. 1170.
13. Kozhina E.P., Bedin S.A., Nechaeva N.L. et al. // Appl. Sci. 2021. V. 11. No. 4. P. 1375.
14. Виленский А.И., Апель П.Ю., Мchedlishvili B.V. // Изв. РАН. Сер. физ. 2006. Т. 70. № 6. С. 909; Vilen-sky A.I., Apel P.Y., Mchedlishvili B.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2006. V. 70. No. 6. P. 1039.
15. Кулик С.И., Еремчев И.Ю., Апель П.Ю. и др. // ЖПС. 2018. Т. 85. № 5. С. 814; Kulik S.I., Eremchev I.Y., Apel P.Y. et al. // J. Appl. Spectrosc. 2018. V. 85. No. 5. P. 916.
16. Кожина Е.П. // Фотоника. 2019. Т. 13. № 1. С. 40.
17. Tarafdar S., Tarasevich Y.Y., Dutta Choudhury M. et al. // Adv. Cond. Matter Phys. 2018. V. 2018. Art. No. 5214924.
18. Rioboo R., Tropea C., Marengo M. // Atomization. Sprays. 2001. V. 11. No. 2. P. 12.
19. Apel P. // Radiat. Meas. 2001. V. 34. Nos. 1–6. P. 559.
20. Bedin S.A., Rybalko O.G., Polyakov N.B. et al. // Inorg. Mater. Appl. Res. 2010. V. 1. No. 4. P. 359.
21. Буркам Г.К. Электроосаждение драгоценных металлов. СПб: Политехника, 2009. 188 с.
22. Fourcade F., Tzedakis T. // J. Electroanal. Chem. 2000. V. 493. Nos. 1–2. P. 20.
23. Karimullin K.R., Arzhanov A.I., Eremchev I.Y. et al. // Laser Phys. 2019. V. 29. No. 12. Art. No. 124009.
24. Anger P., Bharadwaj P., Novotny L. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. No. 11. Art. No. 113002.
25. Еремчев И.Ю., Еремчев М.Ю., Наумов А.В. // УФН. 2019. Т. 189. № 3. С. 312; Eremchev I.Yu., Eremchev M.Yu., Naumov A.V. // Phys. Usp. 2019. V. 62. No. 3. P. 294.
26. Tarakanov V.P. // EPJ Web Conf. 2017. V. 149. Art. No. 04024.
27. Johnson P.B., Christy R.W. // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. No. 12. P. 4370.
28. Кожина Е.П., Андреев С.Н., Тараканов В.П. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 12. С. 1725; Kozhina E.P., Andreev S.N., Tarakanov V.P. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 12. P. 1465.
29. Майорова А.М. // Фотоника. 2018. № 1(69). С. 134.

Application of epi-luminescence microscopy technique for visualization and control of luminophore distribution on a developed surface

**E. P. Kozhina^{a, b, *}, A. I. Arzhanov^{a, c}, K. R. Karimullin^{a, b, c}, S. A. Bedin^{a, d},
S. N. Andreev^{a, e}, A. V. Naumov^{a, b, c}**

^a *Moscow Pedagogical State University, Moscow, 119435 Russia*

^b *Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Branch in Troitsk, Moscow, Troitsk, 108840 Russia*

^c *Institute for Spectroscopy of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Troitsk, 108840 Russia*

^d *Center of Crystallography and Photonics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia*

^e *Moscow Polytechnic University, Moscow, 107023 Russia*

**e-mail: liza.kozhina.99@mail.ru*

A method based on the epi-luminescence microscopy is proposed for the test substance spreading area estimation, as well as the uniformity of its distribution on a substrate with a developed nanostructured surface. This method can be used to calculate the test substance SERS-signal enhancement adsorbed on a complex developed surface where standard methods for the amount of a substance estimation are inapplicable. For a colloidal solution of semiconductor quantum dots adsorbed on the surface of a track-etched membrane with silver dendritic nanostructures, a change in the surface wettability was found depending on the number and size of dendrites on it.

УДК 538.94

ТОЧЕЧНАЯ АГЛОМЕРАЦИЯ НАНОПРОВОЛОК НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ПОРАХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

© 2021 г. Н. П. Ковалец^{1, *}, Д. В. Панов^{1, 2}, Ю. А. Филиппова¹, И. В. Разумовская¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский педагогический государственный университет”, Москва, Россия

²Федеральное государственное учреждение “Федеральный научный исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук”, Москва, Россия

*E-mail: zabalueva_1991@mail.ru

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 27.08.2021 г.

В нанопористых матрицах из полиэтилентерефталатных трековых мембран синтезированы металлические нанопроволоки Ni и Fe различной длины. Показано, что при сушке образцов наблюдается точечная агломерация концов нанопроволоки при длинах, соответствующих теоретическим оценкам. Точечный контакт нанопроволоки может быть использован в технике поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния света (SERS).

DOI: 10.31857/S0367676521120140

ВВЕДЕНИЕ

Получение металлических нанопроволок (НП) вызывает интерес благодаря особым электрическим, магнитным и механическим свойствам этих структур и большому количеству возможных применений. В частности, массив серебряных (золотых, медных) НП используется в качестве подложек для поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния света (SERS). Сигнал от молекулы, помещенной на такую подложку, может быть увеличен на несколько порядков в случае, если вершины двух НП расположены очень близко друг к другу [1–5]. Шаблонный синтез известен как универсальный и простой метод получения металлических НП и нанотрубок [6, 7].

Структурные характеристики массивов НП включают в себя геометрические параметры, такие как радиус r НП, ее длина L , расстояние d между НП. Величина радиуса НП и среднее расстояние между НП наследуются от параметров трековой мембраны (ТМ) ($d = \frac{1}{\sqrt{n}}$, где n – поверхностная плотность пор). Длина НП может варьироваться по желанию экспериментатора вплоть до величины, равной толщине ТМ.

Ранее было установлено, что при точечной агломерации концов НП серебра наблюдается Гигантское комбинационное рассеяние [4, 8]. Точечная агломерация возникает при определенном соотношении геометрических параметров массива НП (R, L, d). В работе [9] был предложен энер-

гетический критерий слипания двух жестко закрепленных НП в среде (что исключает влияние капиллярных эффектов). Применение критерия к точечному контакту концов серебряных НП дало хорошее согласие с экспериментальными данными. В данной работе критерий проверяется для массивов НП из Ni и Fe. Кроме того, приводится расчет на базе энергетического критерия частного случая прилипания единичной НП к жесткой поверхности. Подобные ситуации могут возникать применительно к микро- и наномеханизмам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве матриц в эксперименте использовали промышленные ТМ из полиэтилентерефталата с диаметром пор 100 нм и поверхностной плотностью 10^9 см⁻², изготовленные в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова ОИЯИ (Дубна). Толщина пленки составляла 10 мкм. Для формирования токопроводящего слоя на ТМ напылялся тонкий слой серебра (50–60 нм), который на следующем этапе был гальванически укреплен медью (рис. 1). Для электроосаждения Ni и Fe в поры в ТМ использовали сернокислые электролиты: для осаждения никеля в поры: NiSO₄·7H₂O – 240 г/л; NiCl₂·6H₂O – 30 г/л; H₃BO₃ – 45 г/л; C₆H₈O₆ – 1 г/л; C₁₂H₂₅SO₄Na – <1 г/л; для железа: FeSO₄·7H₂O – 120 г/л; H₃BO₃ – 45 г/л; C₆H₈O₆ – 1 г/л; C₁₂H₂₅SO₄Na – <1 г/л. В случае осаждения никеля проводили процесс осаждения в гальва-

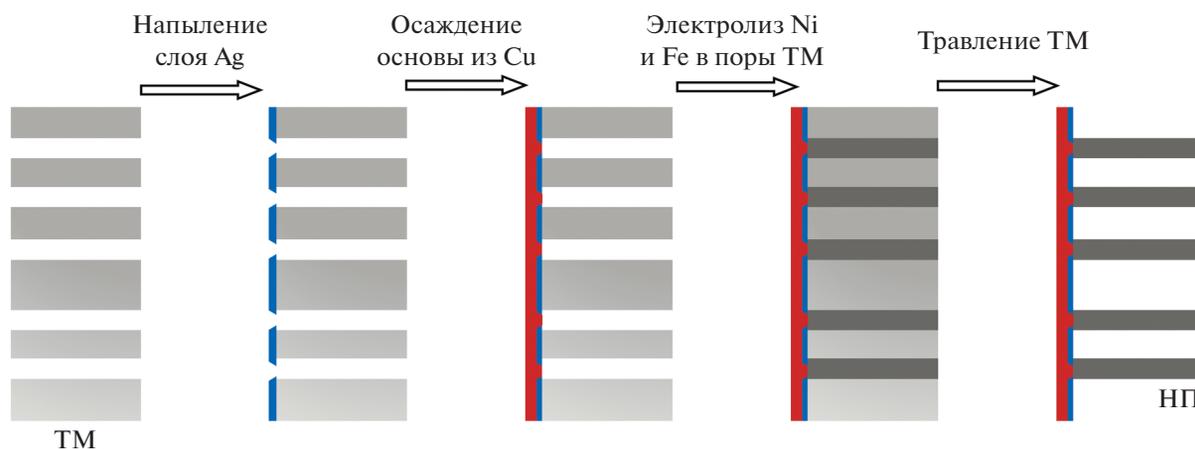


Рис. 1. Схематическая иллюстрация процесса получения металлических НП.

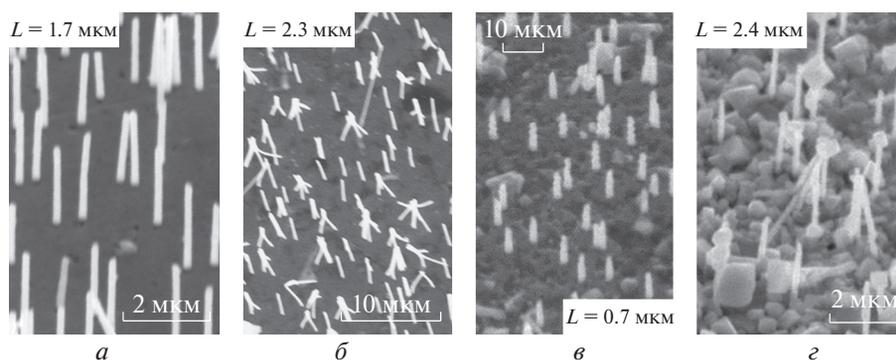


Рис. 2. Массивы железных (а, б) и никелевых (в, г) НП диаметром 100 нм. Изображения получены на сканирующем электронном микроскопе JCM-6000plus (JEOL).

ностатическом режиме при токе 1 мА, железные НП получали в потенциостатическом режиме при напряжении 1.2 В. Время осаждения варьировалось от 10 до 100 с для никелевых НП, от 80 до 1500 с для железных НП. Длина НП варьировалась в зависимости от времени заполнения пор и составляла от 1 до 10 мкм. Затем полимерный шаблон с НП внутри пор отмывали от электролита и растворяли в концентрированном растворе щелочи (6М NaOH) при температуре 60°C. После растворения шаблона металлические подложки с НП промывали в дистиллированной воде.

Критический радиус кривизны согнутых НП, при которой они слипаются только на конце, определяли по формуле [9]:

$$R_* \approx \sqrt{\frac{E\pi r^3}{16\alpha}},$$

где α – коэффициент поверхностного натяжения, E – модуль Юнга.

Далее графическим методом определяли критическую длину (высоту) НП L^* , на которой на-

чинается агломерация. Если длина НП меньше L^* , НП вообще не слипаются. При длине L , близкой к L^* , начинается точечное слипание концов НП. При длинах НП, заметно превышающих L^* , контакт уже не точечный, слипание охватывает заметную часть всей длины НП.

Для никелевых НП получено $L^* = 2.1$ мкм, для железных – $L^* = 2.2$ мкм. Критические длины НП были определены также экспериментально (рис. 2).

Для железных НП:

$1.4 \leq L \leq 1.6$ мкм – агломерации НП не происходит, наблюдаются отдельно стоящие НП (рис. 2а);

$2.3 \leq L \leq 3.1$ мкм – начало агломерации, НП слипаются точно (рис. 2б);

$L \geq 1.0$ мкм – четко наблюдается агломерация НП по всему образцу.

Для никелевых НП:

$1 \leq L \leq 1.8$ мкм – агломерация НП не происходит, наблюдаются отдельно стоящие НП (рис. 2в);

$2.3 \leq L \leq 3$ мкм – начало агломерации, НП слипаются точно (рис. 2г).

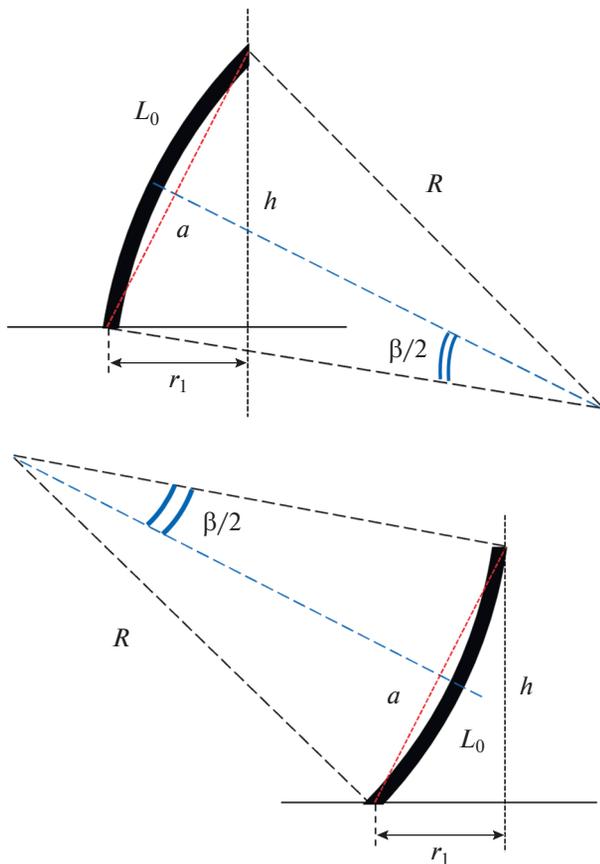


Рис. 3. Модель прилипания НП к стенке и геометрические параметры модели.

Таким образом, теоретические оценки для железных и никелевых НП достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными. При оценке результатов следует учитывать, что в теоретические формулы входит среднее расстояние d между НП, в действительности в расстоянии между НП существует заметный разброс.

Как упоминалось выше, энергетический критерий [9] может быть модифицирован для других случаев агломерации НП. Ниже приводятся результаты расчета точечной агломерации одиночной НП на жесткой подложке к вертикальной стенке (материал НП и стенки произвольные).

Изгиб НП соответствует окружности радиуса R , являющейся функцией от L . Обозначим всю длину НП — L_0 ; не слипшуюся на данный момент длину обозначим L . Расстояние до стенки равно r_1 , радиус НП равен r .

Точечная агломерация НП с поверхностью возникает при некотором значении $L = L^*$ и соответствующем $R^* = R(L^*)$.

Расчет, аналогичный [9], дает для R^* выражение, отличающееся от случая точечной агломерации двух НП только множителем $\sqrt{2}$

$$R = \sqrt{\frac{E\pi r^4}{16\alpha\Phi(r)}} = \sqrt{\frac{E\pi r^3}{32\alpha}},$$

где α — поверхностная энергия на границе “материал НП–материал стенки”.

Отличие от результата [9] связано с тем, что в данном случае существует конкуренция между поверхностной энергией взаимодействующих поверхностей и упругой энергией только одной изогнутой НП.

При графическом расчете величины L^* расстояние r_1 между НП и стенкой входит как параметр.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Массивы никелевых и железных НП разной длины синтезированы в полиэтиленерефталатной матрице из ТМ. Теоретически рассчитанные условия точечной агломерации вершин НП соответствуют результатам эксперимента. Применен энергетический критерий для случая точечной агломерации одиночной НП с вертикальной поверхностью.

Работа выполнена по теме государственного задания Московского педагогического государственного университета (МПГУ) “Физика наноструктурированных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нанотехнологиях и фотонике” при поддержке Министерства Просвещения Российской Федерации (АААА-А20-120061890084-9) совместно с Центром коллективного пользования “Структурная диагностика материалов” Федерального исследовательского центра РАН “Кристаллография и фотоника”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang W., Chen Y., Hu C. et al. // J. Mater. Chem. C. 2013. V. 1. No. 6. P. 1265.
2. Ермушев А.В., Мchedlishvili Б.В., Олейников В.А., Петухов А.В. // Квант. электрон. 1993. Т. 20. № 5. С. 503; Ermushev A.V., Mchedlishvili B.V., Oleinikov V.A., Petukhov A.V. // Quant. Electron. 1993. V. 23. No. 5. P. 435.
3. Michaels A.M., Jiang J., Brus L. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104(50). Art. No. 11965.
4. Kozhina E.P., Bedin S.A., Nechaeva N.L. et al. // Appl. Sci. 2021. V. 11. No. 4. P. 1375.
5. Кукушкин В.И., Курпичев В.Е., Морозова Е.Н. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2020. Т. 112. № 1. С. 38.
6. Yin A.J., Li J., Jian W. et al. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. No. 7. P. 1039.

7. Бедин С.А., Рыбалко О.Г., Поляков Н.Б. и др. // Пер-сп. матер. 2010. № 1. С. 98; *Bedin S.A., Rybalko O.G., Polyakov N.B. et al. // Inorg. Mater. Appl. Res.* 2010. V. 1. P. 359.
8. Ковалец Н.П., Кожина Е.П., Долуденко И.М. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 8. С. 1095; *Kovalets N.P., Kozhina E.P., Doludenko I.M. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2021. V. 85. No. 8. P. 1097.
9. Разумовская И.В., Ковалец Н.П., Бедин С.А., Григорьев Ю.В. // ЖЭТФ 2021. Т. 159. № 5. С. 818; *Razumovskaya I.V., Kovalets N.P., Bedin S.A., Grigor'ev Yu.V. // JETP.* 2021. V. 132. No. 5. P. 818.

Point agglomeration of nickel and iron nanowires synthesized in the pores of track membranes

N. P. Kovalets^{a, *}, D. V. Panov^{a, b}, Y. A. Filippova^a, I. V. Razumovskaya^a

^a *Moscow State Pedagogical University, Moscow, 119435 Russia*

^b *Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics of the Russian Academy of Sciences", Moscow, 119333 Russia*

**e-mail: zabalueva_1991@mail.ru*

Nanowires (NW) of various lengths were synthesized by electrolysis in the pores of track membranes. It is shown that during drying of samples, point agglomeration of the ends of the nanowires is observed at lengths corresponding to theoretical estimates. Point contact of NW can be used to amplification of SERS.

УДК 538.94

ВЛИЯНИЕ НАПЫЛЕННОЙ ПЛЕНКИ СЕРЕБРА НА ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

© 2021 г. Н. П. Ковалец*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский педагогический государственный университет”, Москва, Россия

*E-mail: zabalueva_1991@mail.ru

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 27.08.2021 г.

Исследовано влияние напыленного на трековую мембрану слоя серебра на ее деформационно-прочностные свойства в широком диапазоне скоростей растяжения. С увеличением толщины слоя металла при всех скоростях разрывная деформация снижается, а прочность увеличивается. Скоростная зависимость прочности свидетельствует о термофлуктуационном механизме разрушения.

DOI: 10.31857/S0367676521120152

ВВЕДЕНИЕ

Напыление металла на поверхность трековых мембран (ТМ) является первым этапом многих экспериментальных манипуляций с ними: получения композитов и нанокompозитов ТМ/металл [1, 2], выращивания вторичных структур [3–7] и др. При этом поры ТМ в той или иной степени “запыляются”, т.е. их опасность как поверхностных дефектов меняется. Сам напыленный слой, обычно имеющий толщину 50–200 нм, достаточно тонок по сравнению с ТМ (толщина порядка 10 мкм), поэтому обычно предполагается, что он не вносит существенного аддитивного вклада в прочность конструкции металлический слой/ТМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ТМ на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) толщиной 10 мкм, изготовленные в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова ОИЯИ (г. Дубна). Исследовали коммерческие ТМ с системой пересекающихся пор, направленных к поверхности под углом около 30° , с плотностью пор $8.4 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ и диаметром пор 30 нм. Среднее расстояние между порами составляло порядка 5 диаметров, что означало уже на начальном этапе наличие взаимодействия полей механических напряжений вокруг пор [8]. Толщина пленки серебра, напыленной термовакuumным методом, равнялась 50 и 100 нм.

Деформационно-прочностные свойства образцов исследовали на универсальной разрывной машине AG-10kNX производства Shimadzu Corp. Все три серии образцов (ТМ и напыленные ТМ)

испытывали при семи значениях скоростей растяжения w в диапазоне от 1 до 250 мм/мин при комнатной температуре. Образцы представляли собой полоски с размером рабочей части 5×30 мм, вырезанные с помощью ручного вырубного прессы REY RAN. Для увеличения точности результатов измерений были проведены испытания не менее 10 образцов для каждой скорости растяжения.

На рис. 1 показана диаграмма растяжения для исследованных серий образцов. При всех значениях скорости растяжения деформация развива-

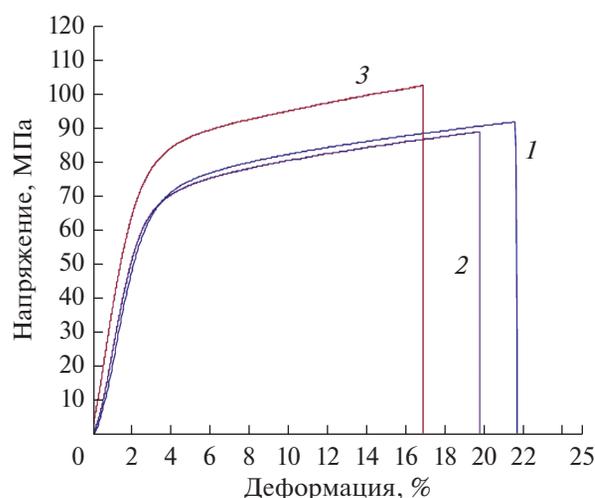


Рис. 1. Кривые растяжения для ТМ (1) и ТМ с напылением толщиной 50 (2) и 100 нм (3) при скорости растяжения 5 мм/мин.

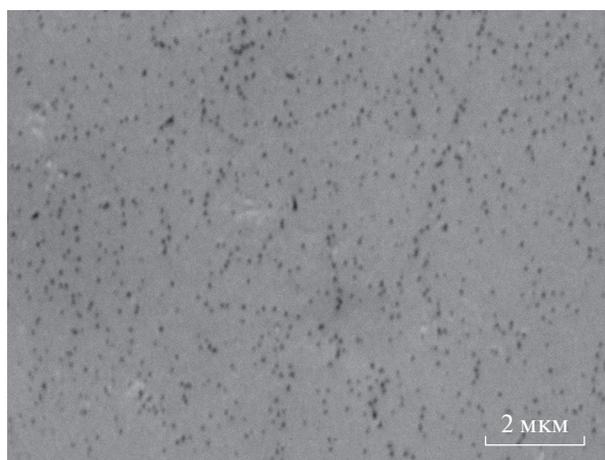


Рис. 2. СЭМ изображение ТМ с покрытием толщиной 50 нм.

ется однородно, шейка образуется вдоль всего образца с постепенным упрочнением.

При нанесении на ТМ пленки серебра толщиной 50 нм металл частично закрывает поры. На металлизированной поверхности от них остаются следы в виде “ямок”, которые на фотографиях нерастянутой пленки выглядят как темные точки (рис. 2). Они являются своеобразными начальными дефектами металлического покрытия и, вероятно, способствуют его разрушению. После приложения напряжения вся металлизированная поверхность ТМ покрывается множеством мелких трещин, ориентированных в основном перпендикулярно направлению растяжения. При толщине покрытия 100 нм поры “закрываются” серебром в большей степени и как дефекты покрытия становятся менее опасны. Однако металлизированная пленка разрушается за счет развития дефектов в полимере. Основными такими дефектами являются поры, а металлизация поверхности приводит только к частичному заполнению их металлом на одном конце.

Из данных, показанных на рис. 3, следует, что при всех скоростях растяжения прочность σ_p увеличивается со скоростью. Само наличие временного фактора (скоростная зависимость прочности) свидетельствует о термофлуктуационном характере процесса разрушения [9].

По степени влияния скорости нагружения на прочность можно качественно судить о дефектности образцов: чем эта зависимость сильнее, тем дефектность больше. Близкий наклон прямых для образцов трех серий свидетельствует о близком значении их дефектности. Видимо, запыление концов пор не влияет существенно на концентрацию напряжения вокруг них. Однако при этом прочность в целом повышается при напылении слоя в 50 нм и еще в большей степени — при

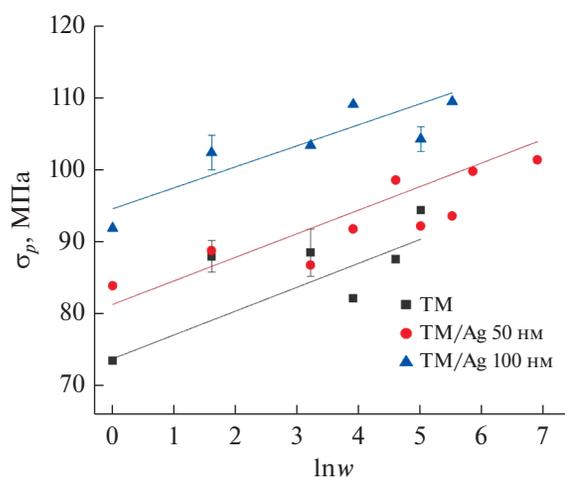


Рис. 3. Зависимость фактической прочности ТМ и металлизированной ТМ от скорости растяжения.

напылению слоя 100 нм. Разрывная деформация снижается при увеличении толщины слоя металла. Эти факты заставляют предположить, что напыленный слой все же влияет на деформационные свойства конструкции металлическое покрытие/ТМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализированы прочностные и деформационные характеристики не металлизированных и металлизированных ТМ при различных скоростях растяжения. Полученные результаты отражают наличие временной зависимости прочности, тем самым подтверждая термофлуктуационный характер процесса разрушения.

Зависимость прочности от скорости нагружения позволяет оценить вклад покрытия в дефектность металлизированной пленки. С увеличением толщины покрытия прочность металлизированной ТМ увеличивается, разрывная деформация снижается. Таким образом, при исследовании механических свойств образцов на основе ТМ следует учитывать вклад напыленного слоя в их деформацию и прочность.

Автор выражает благодарность И.В. Разумовской за ценные замечания при подготовке статьи.

Работа выполнена по теме государственного задания Московского педагогического государственного университета (МПГУ) “Физика наноструктурированных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нанотехнологиях и фотонике” при поддержке Министерства Просвещения Российской Федерации (AAAA-A20-120061890084-9) совместно с Центром коллективного пользования “Структурная диагностика материалов” Федерального

исследовательского центра РАН “Кристаллография и фотоника”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бедин С.А., Рыбалко О.Г., Поляков Н.Б. и др. // Пер-сп. матер. 2010. № 1. С. 98; Bedin S.A., Rybalko O.G., Polyakov N.B. et al. // Inorg. Mat. Appl. Res. 2010. V. 1. P. 359.
2. Гумирова В.Н., Абдурашидова Г.С., Бедин С.А. и др. // ФТТ. 2015. Т. 57. № 2. С. 328.
3. Doludenko I.M., Zagorskii D.L., Frolov K.V. et al. // Phys. Sol. St. 2020. V. 62. P. 1639.
4. Gayen S., Sanyal M.K., Satpati B. et al. // Appl. Phys. A. 2013. V. 112. P. 775.
5. Ковалец Н.П., Кожина Е.П., Долуденко И.М. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 8. С. 109; Kovalets N.P., Kozhina E.P., Doludenko I.M. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 8. P. 1097.
6. Toimil-Molares M.E. // Beilstein J. Nanotechnol. 2012. V. 3. P. 860.
7. Zhao Y.P., Fan J.G. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. Art. No. 103123.
8. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 2001. 264 с.
9. Аскадский А.А., Хохлов А.П. Введение в физико-химию полимеров. М.: Научный мир, 2009. 384 с.

Influence of the silver deposition film on the deformation-strength propertie of track membranes

N. P. Kovalets*

Moscow State Pedagogical University, Moscow, 119435 Russia

*e-mail: zabalueva_1991@mail.ru

The influence of a silver layer deposited on a track membrane on its deformation and strength properties in a wide range of stretching rates has been investigated. With an increase in the thickness of the metal layer at all speeds, the breaking deformation decreases, and the strength increases. The velocity dependence of strength indicates a thermal fluctuations mechanism of fracture.

УДК 53.082.539+53.082.54

ПРИМЕНЕНИЕ КВАНТОВЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ КОНТЕКСТНОГО ПОИСКА НА ФОТОНАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕСТОВ БЕЛЛА

© 2021 г. С. Н. Андрианов¹, Н. С. Андрианова², Ф. М. Аблаев²,
А. А. Калачев³, Ю. Ю. Кочнева¹, А. В. Шкаликов³, *

¹Государственное научное бюджетное учреждение “Академия наук Республики Татарстан”,
Институт прикладных исследований, Казань, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Казанский (Приволжский) федеральный университет”, Казань, Россия

³Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр
“Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

*E-mail: andrei_vs@rambler.ru

Поступила в редакцию 05.07.2020 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 27.08.2021 г.

Проанализированы возможности контекстного поиска с использованием квантовой гиперпространственной языковой модели. Разработан подход к установлению семантической связи между словами в текстах на основе общепринятой базовой формулы для параметра Белла с использованием его как параметра связи. Предложена модификация подхода, позволяющая определить гипонимическую изотопию и, тем самым, находить смысловую связь между понятиями. Обсуждаются перспективы использования квантовых состояний света для реализации данного подхода.

DOI: 10.31857/S0367676521120036

ВВЕДЕНИЕ

В рамках познавательной деятельности человека информация структурируется с точки зрения ее значения и организации, постепенно превращаясь в знание. Формализуемые на естественном языке знания систематизируются в рамках лексической системы языка в толковых, семантических, идеографических словарях.

В когнитивистике и лингвистическом структурировании связь между объектами (понятиями, лексемами) строится на основе выделения общих признаков (сем). На основе последовательности из двух и более слов, содержащих общий семантический признак, и выявляется изотопия (т.е. семантическая связность) в высказывании или тексте, а также семантическая близость между словами (т.е. сходство слов, находящихся в семантических отношениях) [1–3]. По типу семантического признака выделяют родовые и видовые изотопии, в которых семантическая связь устанавливается между словами, обозначающими частное видовое понятие и являющимися гипонимами, и словами, обозначающими общее родовое понятие и являющимися гиперонимами (например, слова “ложка” и “нож” находятся в

отношении изотопии по признаку “столовый прибор” и являются согипонимами).

В области обработки естественных языков и машинного перевода степень семантической близости между словами вычисляется на основании их распределения (дистрибуции) в больших массивах лингвистических данных (текстовых корпусах). Оценка семантической близости происходит при помощи контекстных векторов, присваиваемых лексическим единицам (word2vec) [4], которые формируют семантическое пространство.

КВАНТОВАЯ МОДЕЛЬ HAL И КОНТЕКСТНЫЙ ПОИСК

Кроме средства построения логической модели баз данных семантические пространства применяются в автоматизированных системах перевода и при контекстном поиске. В частности, используется подход, представленный языковой моделью HAL (Hyperspace Analogue to Language). В нем сначала вводится лексикон из того или иного набора слов. При построении модели HAL считается, что любое слово находится в контексте, а также учитывается близость слов друг другу в его линейной развертке. Речь идет о построении

базы данных связей слов с учетом их непосредственного словесного окружения [5].

В языковой модели HAL слова распределяются не так, как в словаре обычного языка последовательно, например, просто в алфавитном порядке, а в виде матрицы (таблицы), где слова распределены по вертикали в столбцах по алфавиту, как и в обычном словаре. В строках же каждое слово размещается в парных сочетаниях с другими словами с весом, обратным по удаленности друг от друга в тексте, что должно отражать какую-то связь этого отдельного слова с остальными словами, что делает эту модель более осмысленной, чем обычный словарь. Каждое слово-строка здесь может рассматриваться как вектор, а скалярные произведения этих векторов дают силу ассоциативной связи слов.

Таким образом, эмпирический подход языковой модели HAL позволяет выявить некую взаимосвязь слов. Это связь может быть чисто формальной, являясь следствием случайных совпадений. Но связь может быть и изотопической, то есть иметь смысловой характер. Такую связь между парой слов в том или ином тексте авторы работы [6] предложили искать, используя квантовые алгоритмы при записи слов в тексте при помощи языковой модели HAL. При этом квантовые алгоритмы рассматривались чисто математически с использованием известных в квантовой механике формул. Здесь мы изложим такой подход на более физическом языке, подразумевая использование многомерных фотонных состояний.

В квантовой модели HAL векторное состояние документа определяется как: $|\Psi\rangle = \sum_i^N |w_{v_i}\rangle$, где $|w_{v_i}\rangle = \sum_j^M |w_{v_i}^{(j)}\rangle$ – квантовое состояние слова i , которое мы будем нумеровать частотой фотона v_i , разложенное по базовым состояниям $|w_{v_i}^{(j)}\rangle$ языковой модели HAL, например, по состояниям орбитального углового момента l_j . Мы можем представить эти состояния как сумму проекций в гильбертовом пространстве нормированного состояния слова в фотоне $|u_{v_i}\rangle$ на базовые состояния l_j : $|u_{v_i}\rangle = \sum_j^M a_{v_i}^{(l_j)} |u_{l_j}\rangle$.

Двум словам A и B из текста можно сопоставить векторные состояния $|u_{v_A}\rangle$, $|u_{v_B}\rangle$ и общую плоскость в гильбертовом пространстве, проходящую через эти векторы. Тогда векторные состояния документа $|\psi_A\rangle$ и $|\psi_B\rangle$ в базисе этих слов можно определить как проекцию состояния $|\Psi\rangle$ на эту плоскость с последующей проекцией в плоскости слов на сам вектор слова в гильбертовом пространстве и ортогональную к нему ось в плоскости слов. Если сопоставить эти проекции с поля-

ризацией фотона при помощи соответствующего унитарного преобразования, то мы получим следующие состояния:

$$|\psi_A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_{\sigma_+} |u_{v_A, \sigma_+}\rangle + \alpha_{\sigma_-} |u_{v_A, \sigma_-}\rangle), \quad (1)$$

$$|\psi_B\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\beta_{\sigma_+} |u_{v_B, \sigma_+}\rangle + \beta_{\sigma_-} |u_{v_B, \sigma_-}\rangle), \quad (2)$$

где индексы $\sigma_{+,-}$ нумеруют поляризацию фотонов с частотами v_A и v_B , соответствующие словам A и B . Коэффициенты в выражениях (1), (2) можно записать как

$$\alpha_{\sigma_+} = \frac{\langle u_{v_A, \sigma_+} | \Psi \rangle}{\sqrt{\langle u_{v_A, \sigma_+} | \Psi \rangle^2 + \langle u_{v_A, \sigma_-} | \Psi \rangle^2}}, \quad (3)$$

$$\alpha_{\sigma_-} = \frac{\langle u_{v_A, \sigma_-} | \Psi \rangle}{\sqrt{\langle u_{v_A, \sigma_+} | \Psi \rangle^2 + \langle u_{v_A, \sigma_-} | \Psi \rangle^2}}, \quad (4)$$

$$\beta_{\sigma_+} = \frac{\langle u_{v_B, \sigma_+} | \Psi \rangle}{\sqrt{\langle u_{v_B, \sigma_+} | \Psi \rangle^2 + \langle u_{v_B, \sigma_-} | \Psi \rangle^2}}, \quad (5)$$

$$\beta_{\sigma_-} = \frac{\langle u_{v_B, \sigma_-} | \Psi \rangle}{\sqrt{\langle u_{v_B, \sigma_+} | \Psi \rangle^2 + \langle u_{v_B, \sigma_-} | \Psi \rangle^2}}. \quad (6)$$

Вид состояний (1), (2) позволяет связать каждое слово с тем или иным квантовым битом (кубитом) информации. Определим теперь операторы запроса контекстного поиска на фотонах с учетом того, что поляризации фотонов можно ассоциировать с его спиновыми состояниями. Оператор прямого значения слова соответствует оператору z -проекции спина:

$$\begin{aligned} \hat{A}|\psi_A\rangle &= \hat{S}_{Az}|\psi_A\rangle = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_{\sigma_+} |u_{v_A, \sigma_+}\rangle - \alpha_{\sigma_-} |u_{v_A, \sigma_-}\rangle), \end{aligned} \quad (7)$$

$$\hat{B}|\psi_B\rangle = \hat{S}_{Bz}|\psi_B\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\beta_{\sigma_+} |u_{v_B, \sigma_+}\rangle - \beta_{\sigma_-} |u_{v_B, \sigma_-}\rangle). \quad (8)$$

Оператор запроса противоположного значения можно определить как

$$\begin{aligned} \hat{A}_x|\psi_A\rangle &= \hat{S}_{Ax}|\psi_A\rangle = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_{\sigma_-} |u_{v_A, \sigma_+}\rangle + \alpha_{\sigma_+} |u_{v_A, \sigma_-}\rangle). \end{aligned} \quad (9)$$

Параметр поиска можно записать простой форме как на параметр, введенный Беллом для определения степени перепутанности состояний, белловское неравенство [7, 8] в трактовке работ [9, 10] может быть записано как

$$p(n_1) + p(m_1) \geq p(n_1, m_1) + p(n_2, m_1) + p(n_1, m_2) - p(n_2, m_2), \quad (10)$$

где $p(n_i)$ и $p(m_i)$ – вероятности того, что величина n_i или m_i равна 1, т.е. произошло то или иное со-

бытие, а $p(n_i, m_j)$ – вероятность того, что величины n_i и m_j равны 1 одновременно, т.е. одновременно произошли два соответствующих события. Вероятность детектирования фотона за некоторый промежуток времени пропорциональна $\langle \hat{a}^+ \hat{a} \rangle$, где \hat{a}^+ и \hat{a} – операторы рождения и уничтожения фотона в исследуемой моде. Вероятность одновременного детектирования фотонов в модах a и b пропорциональна величине $\langle \hat{a}^+ \hat{a} \hat{b}^+ \hat{b} \rangle$.

Используя нашу классификацию фотонов по частоте и поляризации, можно, с учетом приведенных выше выражений для вероятности детектирования, привести формулу (10) к виду

$$\langle \hat{a}_1^+ \hat{a}_1 \rangle + \langle \hat{b}_1^+ \hat{b}_1 \rangle \geq \langle \hat{a}_1^+ \hat{a}_1 \hat{b}_1^+ \hat{b}_1 \rangle + \langle \hat{a}_2^+ \hat{a}_2 \hat{b}_1^+ \hat{b}_1 \rangle + \langle \hat{a}_1^+ \hat{a}_1 \hat{b}_2^+ \hat{b}_2 \rangle - \langle \hat{a}_2^+ \hat{a}_2 \hat{b}_2^+ \hat{b}_2 \rangle, \quad (11)$$

где индексы нумеруют поляризацию фотонов a и b . Можно поляризационным состояниям фотонов сопоставить спиновые состояния и перейти от операторов числа фотонов к операторам их z -проекции спина по формулам

$$\hat{a}_1^+ \hat{a}_1 = \frac{1}{2}(\hat{A}_1 + 1), \quad (12)$$

$$\hat{b}_1^+ \hat{b}_1 = \frac{1}{2}(B_1 + 1). \quad (13)$$

Подстановка выражений (12) и (13) в неравенство (11) дает

$$\frac{1}{2}(\langle \hat{A}_1 \rangle + 1) + \frac{1}{2}(\langle \hat{B}_1 \rangle + 1) \geq \frac{1}{4}(\langle \hat{A}_1 + 1 \rangle)(\langle \hat{B}_1 + 1 \rangle) + \frac{1}{4}(\langle \hat{A}_2 + 1 \rangle)(\langle \hat{B}_1 + 1 \rangle) + \frac{1}{4}(\langle \hat{A}_1 + 1 \rangle)(\langle \hat{B}_2 + 1 \rangle) - \frac{1}{4}(\langle \hat{A}_2 + 1 \rangle)(\langle \hat{B}_2 + 1 \rangle), \quad (14)$$

откуда получаем

$$2 \geq \langle \hat{A}_1 \hat{B}_1 \rangle + \langle \hat{A}_2 \hat{B}_1 \rangle + \langle \hat{A}_1 \hat{B}_2 \rangle - \langle \hat{A}_2 \hat{B}_2 \rangle. \quad (15)$$

Следовательно, белловский параметр можно записать как

$$S_{query} = 2|\langle \hat{A}_1 \hat{B}_1 \rangle + \langle \hat{A}_2 \hat{B}_1 \rangle + \langle \hat{A}_1 \hat{B}_2 \rangle - \langle \hat{A}_2 \hat{B}_2 \rangle|. \quad (16)$$

Наконец, используя волновые функции (4), (5), можно получить

$$S_{query} = 4(\alpha_{\sigma_+}^2 - \alpha_{\sigma_-}^2)(\beta_{\sigma_+}^2 - \beta_{\sigma_-}^2). \quad (17)$$

Формула (17) отличается от формулы для параметра поиска работы [6]. Это связано с тем, что в работе [6] проводится семантическое уточнение первого слова по связи в тех или иных текстах со вторым словом, а формула (17) должна использоваться для симметричного смыслового поиска.

Применяя эту формулу, можно вычислить белловский параметр S_{query} , величина которого определяет степень перепутанности состояний документа по словам А и В, а значит и установить наличие смысловой связи между выбранными словами в этом документе. Такие вычисления можно провести на классическом компьютере с использованием обычных матриц HAL, т.е. классической информации, как это описано в работе [6]. Однако наиболее интересным представляется полностью квантовая реализация языковой модели HAL, когда анализируемому тексту сопоставляется многомерное квантовое состояние некоторой физической системы. При этом наиболее сложным этапом реализации является именно приготовление такого состояния. С этой точки зрения весьма перспективным является использование световых пучков, обладающих орбитальным угловым моментом [11]. Такие пучки можно приготовить в перепутанных состояниях, обладающих большими значениями орбитального момента (вплоть до 10^3 [12]). Запись и воспроизведение подобных состояний в устройствах оптической квантовой памяти позволит, в перспективе, осуществлять полностью оптическую обработку информации и вычисление значения параметра Белла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Квантовая языковая модель HAL дает возможность нахождения смысла парных словосочетаний в рамках данного текста или набора текста, т.е. может позволить найти изотопию, т.е. общий семантический признак, связывающий понятия или, наоборот автоматизированным образом определить соответствует ли тот или иной текст смыслу, заданному парой слов.

При поисковом запросе установление связи (выявление изотопии) между понятиями может осуществляться в текстах различного характера (тексты, относящиеся к одной терминологической области; тексты разных тематических областей). Характер текстов, а также характер запроса пользователя (например, определение значения термина-неологизма посредством сравнения его с термином, относящимся к той же терминологии, или поиск двух явно несвязанных друг с другом понятий), влияет на определение изотопии (семантической связи) между этими понятиями: гипонимия, гиперонимия (родовидовые отношения), метафора, антонимия. Таким образом можно установить семантический признак, связывающий понятия. Полученные данные могут быть использованы для создания как толковых словарей, так и специализированных словарей (тезаурусов) в той или иной области в зависимости от характера использованных текстов. Они могут

применяется в системах автоматизированного перевода [13, 14] и системах поиска [15, 16].

В данной работе мы рассмотрели возможности физической реализации математического подхода работы [6] к решению вышеуказанных задач. При этом формулы, полученные нами на основе этого подхода, позволяют построить семантическую связь между словами в тексте. Это позволяет уточнить смысл одного слова по коннотации с другим словом. Таким путем можно строить семантические словари, являющимися плоскими по отношению к обычному линейному орфографическому словарю, так как в них смысл слов, расположенных в столбцах, раскрывается в строках путем коннотации с другими словами текста или набора текстов. Также мы предложили иной подход к установлению семантической связи между словами в текстах на основе общепринятой базовой формулы для параметра Белла с использованием его как параметра поиска. Этот подход позволяет определить гипонимическую изотопию, что позволяет находить смысловую связь между понятиями, которая может служить самостоятельным понятием. Таким путем можно построить семантический словарь, который будет объемлен, так как в дополнение к случаю языковой модели HAL будет содержать еще и смысловую вертикаль на основе значения параметра контекстного поиска по той или иной паре слов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-20091 – Шкалик А.В.) и в рамках темы государственного задания № АААА-А18-118030690040-8 (Калачев А.А.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Greimas A.J. *Sémantique structurale. Recherche de méthode.* Paris: Larousse, 1966. 262 p.
2. Rastier F. // Documents du Groupe de recherche en sémio-linguistique. V. 3. № 29. Paris, 1981. P. 5.
3. Величковский Б.М. Когнитивная наука: Основы психологии познания: в 2 т. Т. 2. М.: Смысл. Изд. центр “Академия”, 2006. 432 с.
4. <https://www.osp.ru/os/2017/02/13052229>.
5. Lund K., Burgess C. // Behav. Res. Meth. Instrum. Comp. 1996. V. 28. P. 203.
6. Barros J., Toffano Z., Meguebli Y. et al. // arXiv: 1304.6920v3. 2013.
7. Yariv A. // IEEE J. Quantum Electron. 1978. V. QE-14. No. 9. P. 650.
8. Dolev S., Fandina N., Rosen J. // Nat. Comput. 2015. V. 14. P. 433.
9. Clauser J.F., Horne M.A., Shimony A. et al. // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 23. No. 15. P. 880.
10. Freedman S.J., Clauser J.F. // Phys. Rev. Lett. 1972. V. 28. P. 938.
11. Forbes A., Nape I. // AVS Quant. Sci. 2019. V. 1. Art. No. 011701.
12. Fickler R., Campbell G., Buchler B. et al. // PNAS. 2016. V. 113. Art. No. 13642.
13. Beltran L., Geriente S. // Found. Sci. 2019. V. 24. P. 227.
14. Бессмертный И.А., Васильев А.В., Королева Ю.А. и др. // Изв. вузов. Приборостр. 2019. Т. 62. No. 8. С. 702.
15. Wang C., Seneff S. // ACM Trans. Speech Lang. Process. 2006. V. 3. No. 2. P. 1.
16. Jia Ye, Weiss R.J., Biadys F. et al. // ArXiv: 1904.06037v2. 2019.

Quantum approach to contextual query by using photons and Bell tests

S. N. Andrianov^a, N. S. Andrianova^b, F. M. Ablayev^b, A. A. Kalachev^c,
Yu. Yu. Kochneva^a, A. V. Shkalikov^{c,*}

^a Institute of Applied Studies, Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan, Kazan, 420111 Russia

^b Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia

^c Zavoisky Physical-Technical Institute, Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Kazan, 420029 Russia

*e-mail: andrei_vs@rambler.ru

Possibilities of contextual query using the Hyperspace Analogue Language (HAL) model are analyzed. An approach to establishing a semantic relationship between words in texts is developed on the basis of the generally accepted basic formula for the Bell parameter that is used as a connection parameter. A modification of the approach is proposed, which makes it possible to determine the hyponymic isotopy and, thereby, to find the semantic connection between the concepts. The prospects for using quantum states of light for the implementation of this approach are discussed.

УДК 535.012:530.182:53.05

ОБРАТИМОЕ ИЗМЕНЕНИЕ НЕЛИНЕЙНЫХ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНКИ ПОЛИМЕРНОГО ЭЛЕКТРЕТА НА ОСНОВЕ МЕТАКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ

© 2021 г. А. Г. Шмелев^{1, *}, Е. О. Митюшкин^{1, 2}, А. И. Гайсин³, Т. А. Вахонина³, А. Ш. Мухтаров³,
А. В. Леонтьев¹, Д. К. Жарков¹, В. Г. Никифоров¹, М. Ю. Балакина³, В. С. Лобков¹

¹Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр
“Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Казанский (Приволжский) федеральный университет”, Казань, Россия

³Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение
Федерального исследовательского центра “Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

*E-mail: sgartjom@gmail.com

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 27.08.2021 г.

Обнаружено обратимое изменение квадратичной оптической нелинейности метакрилового полимера с би-хромофорными фрагментами в боковой цепи. Показано, что длительное нерезонансное облучение фемтосекундными импульсами приводит к спаду интенсивности генерируемой второй гармоники с временами спада в диапазоне единиц–десятков минут. После прекращения облучения оптические свойства образцов возвращаются к исходным значениям в течение нескольких минут.

DOI: 10.31857/S0367676521120322

ВВЕДЕНИЕ

Органические полимерные электрооптические материалы с нелинейными оптическими свойствами являются перспективными для оптоэлектроники, например, для создания оптических переключателей, оптических сенсоров или для высокоскоростной передачи информации [1]. Их квадратичная оптическая нелинейность существенно выше 30 пм/В – характерной величины для традиционных неорганических материалов (таких как кристаллы LiNbO₃ или GaAs) [2]. Сверхбыстрый отклик, простота в обращении и высокая оптическая активность также являются преимуществами органических электрооптических материалов [3, 4]. Важно отметить, что для органических материалов потенциально существует возможность достичь показателя нелинейности более 300 пм/В путем оптимизации структуры хромофора и супрамолекулярных систем [5]. Одним из наиболее перспективных способов реализации таких систем являются полимерные материалы, где полимерная матрица, приобретает нелино-оптические свойства благодаря внедрению органических хромофоров с

большим дипольным моментом, в структуре которых присутствует донор и акцептор, соединенные сопряженной π-системой [6, 7]. При этом для практических приложений важными характеристиками оказываются высокая гиперполяризуемость и термостабильность [8, 9].

С этой целью нами создан полимерный материал на основе метакрилового сополимера с би-хромофорными фрагментами в боковых цепях. Для генерации второй гармоники крайне желательно, чтобы хромофоры с квадратичной нелинейностью не были центросимметрично организованы в пленке. Для этого используют процедуру электретирования (полинга): нагревают материал до температуры, близкой к температуре стеклования, подвергают воздействию коронного разряда и охлаждают материал при действии электрического поля. Нелинейные характеристики пленки после электретирования исследовались с помощью регистрации второй гармоники при облучении мощным фемтосекундным излучением. Нами обнаружены необычные эффекты затухания регистрируемого нелинейного отклика при продолжительном ла-

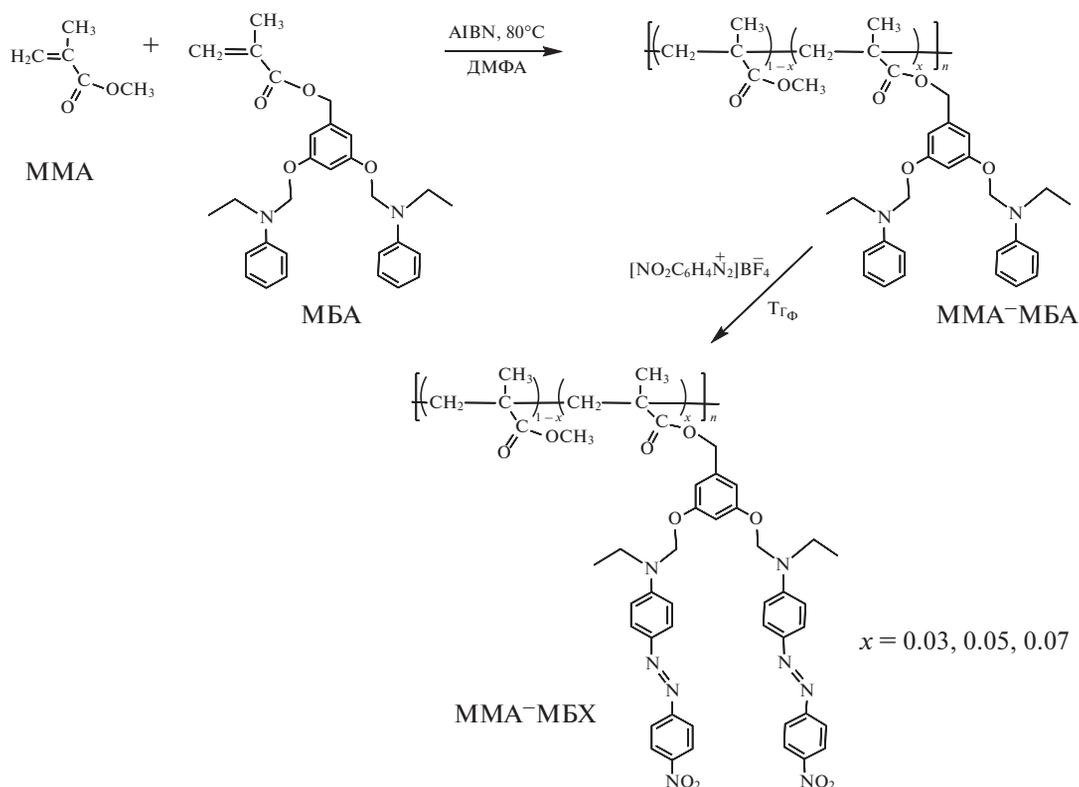


Рис. 1. Схема синтеза метакрилового полимера с бихромоформными фрагментами в боковой цепи. Концентрация хромофоров в сополимере 15.2 мас. %.

зерном облучении и последующее его восстановление при снижении мощности лазерной накачки образца. Мы полагаем, что обнаруженные эффекты, возможно, связаны с конформационными переходами и изменением ориентации хромофоров в мощном электрическом поле фемтосекундных импульсов и возвращением в исходное состояние при снижении мощности накачки.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Хромофор-содержащие сополимеры получены в лаборатории Функциональных материалов ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН по двух-стадийной методике [10, 11] (см. схему на рис. 1). На первой стадии методом радикальной сополимеризации метилметакрилата (ММА) и 3,5-бис[2-(N-этиланилино)этокси]бензилметакрилата (МБА) в растворе диметилформамида (ДМФА) получали сополимеры ММА-МБА с различным содержанием МБА. На второй стадии в ходе реакции азосочетания были получены метакриловые сополимеры ММА-МБХ с различным содержанием би-хромофорных фраг-

ментов в боковой цепи [12]. Для исследования квадратичных нелинейно-оптических (НЛО) свойств был выбран сополимер ММА-МБХ, содержащий 3 мол. % звеньев МБХ, ММА-МБХ(3), (весовое содержание хромофорных фрагментов в материале – 15 мас. %). На основе этого полимера методом наливки при вращении (spin-coating, скорость 5000 об./мин в течение 60–90 с) были изготовлены полимерные пленки. Толщина отлитых пленок была измерена методом АСМ, и составила 340 нм. Полученные пленки были переведены в электретенное состояние в поле коронного разряда (положительная корона). Процедура электретенрования заключалась в нагреве пленки выше T_c (до 135°C) после чего включали постоянное электрическое поле, образец выдерживали в этих условиях 40 мин, затем пленку охлаждали до комнатной температуры, чтобы “заморозить” полученную ориентацию хромофоров, после охлаждения пленки поле выключали. Качество ориентирования контролировали методом УФ-спектроскопии по изменению интенсивностей поглощения пленки до и после полинга ($\eta = 1 - A/A_0$ – параметр порядка).

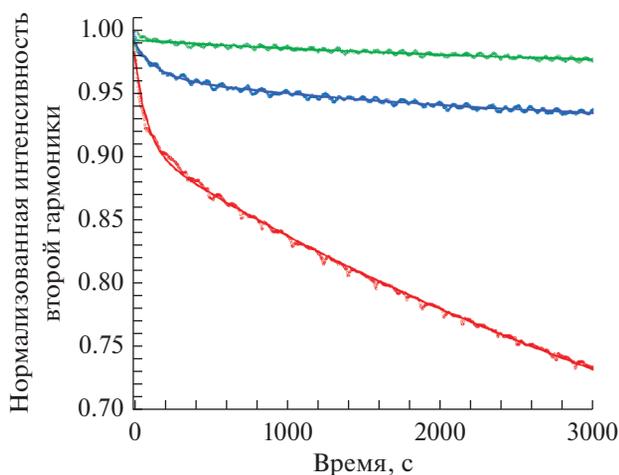


Рис. 2. Зависимость интенсивности второй гармоники от длительности лазерного облучения. Нижняя кривая (красная) подгонка двухэкспоненциальным спадом (80 и 5200 с), кружки — экспериментальные данные при максимальной накачке. Средняя кривая (синяя) двухэкспоненциальный спад (130 и 2500 с), квадраты — экспериментальные данные при накачке прореженными импульсами. Верхняя кривая (зеленая) подгонка одной экспонентой (3700 с), ромбы — экспериментальные данные, при накачке прореженным импульсам накачки с дополнительным облучением лазерного диода 810 нм.

Для изучения НЛО-свойств образцов на оборудовании Центра коллективного пользования “Коллективный спектро-аналитический Центр изучения строения, состава и свойств веществ и материалов” (ЦКП-САЦ) ФИЦ КазНЦ РАН была собрана установка, подробно описанная в [13]. В этой установке для генерации второй гармоники на длине волны 514 нм использовалось усиленное излучение фемтосекундного лазера с длиной волны несущей 1026 нм, частотой следования импульсов 3 кГц и длительностью 200 фс (энергия импульса 164 мкДж, средняя мощность 492 мВт). В данной работе излучение лазера ослаблялось примерно в 4 раза с помощью нейтрального фильтра (до средней мощности 105 мВт), либо с помощью уменьшения частоты следования импульсов в 5 раз (до средней мощности 98 мВт). В дополнительном эксперименте при облучении прореженными лазерными импульсами образец подсвечивался лазерным диодом с длиной волны излучения 810 нм (номинально) и мощностью 350 мВт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны зависимости нормированных интенсивностей второй гармоники от дли-

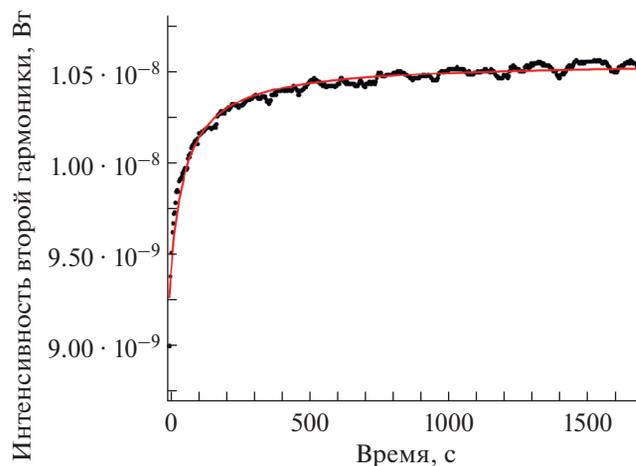


Рис. 3. Зависимость интенсивности второй гармоники от длительности лазерного облучения при ослаблении накачки в четыре раза с помощью нейтрального светофильтра.

тельности облучения фемтосекундными импульсами. Обнаруженный эффект состоит в том, что при лазерном облучении сначала наблюдается спад сигнала, который имеет двухэкспоненциальный характер. После прекращения облучения образца, сигнал восстанавливается до исходного значения в течение нескольких минут. При этом разные режимы лазерной накачки существенно влияют на параметры спада сигнала. При максимальной мощности накачки спад интенсивности генерации второй гармоники характеризуется временами 80 и 5200 с (нижняя кривая на рис. 2). Прореживание импульсов уменьшает среднюю мощность примерно в 5 раз, при этом импульсы остаются с прежней пиковой интенсивностью. В результате спад сигнала имеет времена затухания 130 и 2500 с (средняя кривая на рис. 2). В третьем эксперименте к фемтосекундной накачке добавили излучение лазерного диода 810 нм так, что средняя мощность суммарного падающего на образец излучения была равна средней мощности не прореженных лазерных импульсов в первом эксперименте. Из рис. 2 видно, что в этом случае не происходит повторения результатов первого эксперимента, спад сигнала хорошо описывается одной экспонентой с характеристическим временем 3700 с.

Поскольку длина волны лазерной накачки находится вдали от области поглощения пленки, можно предположить, что изменение сигнала связано с изменением тензора поляризуемости среды под действием электрического поля

мощного лазерного импульса за счет индуцированных вращений и колебаний молекул [14, 15]. Известно [16, 17], что азохромофоры подобного типа демонстрируют конформационный переход, сопровождающийся изменением тензора поляризуемости. Естественно предположить, что индуцированные конформационные переходы в молекуле также могут быть причиной наблюдаемого эффекта. Чтобы убедиться в том, что изменения в структуре образца обратимы и связаны с пиковой интенсивностью лазерного излучения, накачка была ослаблена нейтральным фильтром до средней мощности около 100 мВт, столько же, сколько и при прореживании импульсов накачки во втором эксперименте. График на рис. 3 показывает восстановление сигнала сразу после установки фильтра в луч накачки. Для установления детальных механизмов изменения НЛО-свойств пленки требуется дальнейшие исследования, например влияния температуры на параметры затухания и восстановления сигнала, особенно вблизи температуры стеклования [18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс генерации второй гармоники под действием мощной накачки фемтосекундными импульсами в образцах метакриловых полимеров с би-хромофорными фрагментами в боковой цепи, нанесенными на стеклянную подложку с последующим электретированием. Обнаружен спад интенсивности второй гармоники при длительном воздействии накачки. Спад интенсивности сигнала имеет двухэкспоненциальный характер с временами затухания, отличающимися на два порядка. Обнаружено, что профиль спада главным образом зависит от пиковой интенсивности импульса накачки, а не от средней мощности накачки, что подтверждает эксперимент с уменьшением средней мощности с помощью уменьшения частоты следования импульсов и уменьшения интенсивности импульсов с помощью нейтрального светофильтра. Мы полагаем, что возможны два механизма обнаруженного эффекта: ориентирование хромофоров в пленке за счет наведенных молекулярных колебаний и вращений и конформационный переход в структуре хромофоров. Для определения особенностей механизмов требуются дополнительные исследования.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 19-02-00569а, № 19-03-00635, № 20-52-04018-Бел_мол_а и № 20-02-00545а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dalton L.R., Sullivan P.A., Bale D.H. // Chem. Rev. 2009. V. 110. No. 1. P. 25.
2. Ahlheim M., Barzoukas M., Bedworth P.V. et al. // Science. 1996. V. 271. No. 5247. P. 335.
3. Liu F., Wang H., Yang Y. et al. // Dyes. Pigm. 2015. V. 114. P. 196.
4. Lee M., Katz H.E., Erben C. et al. // Science. 2002. V. 298. P. 1401.
5. Kim T.D., Luo J., Ka J.W. et al. // Adv. Mater. 2006. V. 18. No. 22. P. 3038.
6. Dalton L.R., Günter P., Jazbinsek M. et al. Organic electro-optics and photonics: molecules, polymers, and crystals. Cambridge. Cambridge Univ. Press, 2015, 293 p.
7. Kalinin A.A., Islamova L.N., Fazleeva G.M. et al. // Dyes. Pigm. 2021. V. 184. Art. No. 108801.
8. Hu C., Liu F., Zhang H. et al. // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. No. 44. P. 11595.
9. Yang Y., Liu J., Xiao H. et al. // Dyes Pigm. 2017. V. 139. P. 239.
10. Vakhonina T.A., Ivanova N.V., Smirnov N.N. et al. // Mendeleev Commun. 2014. V. 24. P. 138.
11. Vakhonina T.A., Balakina M.Yu., Nazmieva G.N. et al. // Eur. Polym. J. 2014. V. 50. P. 158.
12. Гайсин А.И., Вахонина Т.А., Мухтаров А.Ш. и др. // Изв. РАН сер. хим. 2021. № 9. С. 1757.
13. Шмелев А.Г., Леонтьев А.В., Жарков Д.К. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 12. С. 1640; Shmelev A.G., Leontyev A.V., Zharkov D.K. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 12. P. 1480.
14. Nikiforov V.G., Shmelev A.G., Safiullin G.M., Lobkov V.S. // Chem. Phys. Lett. 2014. V. 592. P. 196.
15. Nikiforov V.G., Zharkov D.K., Shmelev A.G. et al. // Appl. Phys. B. 2017. V. 123. Art. No. 209.
16. Hänsel M., Barta C., Rietze C. et al // J. Phys. Chem. 2018. V. 122. No. 44. Art. No. 25555.
17. Schulze M., Utecht M., Moldt T. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. Art. No. 18079.
18. Жарков Д.К., Никифоров В.Г., Шмелев А.Г. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 12. С. 1630; Zharkov D.K., Nikiforov V.G., Shmelev A.G. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 12. P. 1470.

Reversible nonlinear optical response changes of poled methacrylic co-polymer films

**A. G. Shmelev^{a, *}, E. O. Mityshkin^{a, b}, A. I. Gaisin^c, T. A. Vakhonina^c, A. Sh. Mukhtarov^c,
A. V. Leontyev^a, D. K. Zharkov^a, V. G. Nikiforov^a, M. Yu. Balakina^c, V. S. Lobkov^a**

^a *Zavoisky Physical-Technical Institute, Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia*

^b *Kazan Federal University, Kazan, Russia*

^c *Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia*

**e-mail: sgarfjom@gmail.com*

A reversible change in the quadratic optical nonlinearity of a methacrylic polymer with bi-chromophore fragments in the side chain was found. Long-term nonresonant femtosecond pulses irradiation leads to the intensity of the generated second harmonic decreasing with decay times in the range of units to tens of minutes. After the termination of irradiation, the optical properties of the samples return to their original values within a few minutes.

УДК 535.317.1

ВСТРЕЧНОЕ ЧЕТЫРЕХВОЛНОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ПРОЗРАЧНОЙ СУСПЕНЗИИ НАНОЧАСТИЦ В ПОЛЕ ТЯЖЕСТИ ЗЕМЛИ

© 2021 г. А. Д. Ремзов¹, *, М. В. Савельев¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева”, Самара, Россия

*E-mail: remzov1998@mail.ru

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 27.08.2021 г.

Проведен теоретический анализ пространственного спектра объектной волны при четырехволновом взаимодействии в прозрачной суспензии наночастиц. Показано, что при распространении встречных волн накачки ортогонально силе тяжести, действующей на наночастицы, вблизи нулевой пространственной частоты существует провал в модуле амплитуды объектной волны. Полуширина провала увеличивается с ростом эффективной массы одной наночастицы.

DOI: 10.31857/S0367676521120267

ВВЕДЕНИЕ

Многокомпонентные среды, такие как коллоидные растворы, суспензии наночастиц, активно применяются для реализации различных нелинейно-оптических процессов: от лазерной абляции до динамической голографии [1–11]. В частности, нерезонансный характер термодиффузионной и электрострикционной нелинейностей [11–14] позволяет применять их с использованием широкого диапазона длин волн в четырехволновых преобразователях излучения, которые осуществляют обращение волнового фронта падающей (сигнальной) волны [15]. При этом важно знать не только коэффициент отражения преобразователя (или дифракционную эффективность записываемой голограммы) [7, 14], но и степень соответствия пространственного распределения амплитуды волны с обращенным волновым фронтом (объектной волны) распределению амплитуды сигнальной волны [16].

К настоящему времени проведен анализ вида пространственного спектра объектной волны (ПСОВ) при четырехволновом взаимодействии (ЧВВ) в прозрачных суспензиях наночастиц в зависимости от интенсивности [17], угла падения и расходимости волн накачки [18, 19], соотношения их длин волн [15]. При этом пренебрегалось силой тяжести, действующей на наночастицы.

В коллоидных растворах энергия теплового движения молекул жидкости сравнима с энергией растворенных наночастиц, находящихся в гра-

витационном поле Земли [20–23]. В работе [24] показано, что поток наночастиц, вызванный силой тяжести, может существенно влиять на эффективность преобразования низких пространственных частот сигнальной волны. При этом считалось, что волны накачки распространяются навстречу друг другу в вертикальной плоскости, т.е. коллинеарно силе тяжести.

В настоящей работе в зависимости от массы наночастиц в прозрачной суспензии анализируется вид ПСОВ, образующейся в процессе ЧВВ в схеме с горизонтально распространяющимися волнами накачки.

МОДЕЛЬ ЧЕТЫРЕХВОЛНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Рассмотрено вырожденное ЧВВ в вертикальном плоском слое прозрачной суспензии наночастиц, заключенном между плоскостями $z = 0$ и $z = \ell$ [18]. Первая волна накачки и сигнальная волна с комплексными амплитудами A_1 и A_3 , соответственно, падают на переднюю грань, а вторая волна накачки с амплитудой A_2 — на заднюю. В приближениях заданного поля по волнам накачки и малого коэффициента преобразования в случае, когда волна A_2 некогерентна с волнами A_1 и A_3 , интенсивность излучения I , распространяющегося в нелинейной среде, может быть представлена в виде суммы интенсивностей волн накачки и слагае-

мых, обусловленных интерференцией волн A_1 и A_3 [24, 25]

$$I = A_1 A_1^* + A_2 A_2^* + A_1 A_3^* + A_1^* A_3, \quad (1)$$

Наличие градиента интенсивности вследствие диффузии, электрострикции и действия поля тяжести Земли приводит к изменению в пространстве концентрации наночастиц δC , растворенных в жидкости [15, 26, 27]. Из-за возникающего потока частиц вследствие эффекта Дюфура изменяется также температура среды δT . Таким образом, в среде записывается фазовая решетка, обусловленная при малых начальных концентрациях наночастиц вкладом в изменение показателя преломления в основном изменении температуры [12, 14, 28, 29]. В результате дифракции второй волны накачки возникает объектная волна с амплитудой A_4 , волновой фронт которой комплексно-сопряжен (обращен) по отношению к фронту сигнальной волны [24].

Вырожденное ЧВВ в прозрачной среде описывается уравнением Гельмгольца вида [16, 19]

$$\left(\nabla^2 + k^2 + \frac{2k^2}{n_l} \frac{dn}{dT} \delta T \right) \sum_{j=1}^4 (A_j + A_j^*) = 0, \quad (2)$$

где $k = 2\pi n_l / \lambda$, n_l – показатель преломления жидкости в отсутствие излучения, λ – длина волны взаимодействующих волн, (dn/dT) – термооптический коэффициент.

Уравнение (2) дополняется системой стационарных материальных уравнений диффузии и теплопроводности, учитывающих поле тяжести Земли [24]

$$D_{22} \nabla^2 \delta C = \gamma \nabla^2 I + \frac{D_{22} m}{k_B T_0} (\bar{g}, \nabla \delta C), \quad (3)$$

$$D_{11} \nabla^2 \delta T = -D_{12} \nabla^2 \delta C. \quad (4)$$

Здесь D_{11} – коэффициент теплопроводности, D_{12} – коэффициент, характеризующий эффект Дюфура, D_{22} – коэффициент диффузии, γ – коэффициент, характеризующий явление электрострикции [25], m – эффективная масса одной наночастицы в жидкости с поправкой на силу Архимеда, \bar{g} – ускорение свободного падения, k_B – постоянная Больцмана, T_0 – начальная температура суспензии.

Величина γ пропорциональна поляризуемости наночастиц, которая определяется их показателем преломления, а также показателем преломления жидкости n_l [26, 28].

Рассматривались плоские волны накачки, распространяющиеся строго вдоль оси z навстречу друг другу [24]. Их амплитуды на гранях слоя среды равны соответственно A_{10} и A_{20} . Система координат выбрана таким образом, чтобы сила тяжести была сонаправлена с осью x . В соответствии с

выражением (1), описывающим распределение интенсивности излучения в среде, изменения концентрации δC и температуры δT представлялись в виде суммы медленно и быстро меняющихся в зависимости от поперечных координат x и y составляющих [25]. Сигнальная и объектная волны раскладывались по плоским волнам $\tilde{A}_3(\bar{\chi})$ и $\tilde{A}_4(\bar{\chi})$, а быстро меняющиеся составляющие δC и δT – по гармоническим решеткам $\delta \tilde{C}(\bar{\chi})$ и $\delta \tilde{T}(\bar{\chi})$ (где $\bar{\chi}$ – пространственная частота, проекция волнового вектора объектной волны на плоскость xy) [19].

При условии равенства нулю амплитуды объектной волны на задней грани нелинейного слоя выражение, описывающее в параксиальном приближении ($|\bar{\chi}| \ll k$) связь ПСОВ на передней грани $\tilde{A}_{40}(\bar{\chi}) = \tilde{A}_4(\bar{\chi}, z=0)$ со спектром температурной решетки $\delta \tilde{T}$ имеет вид [24, 25]

$$\tilde{A}_{40}(\bar{\chi}) = -i \frac{k}{n_l} \frac{dn}{dT} A_{20} \exp(-iP) \int_0^{\ell} \delta \tilde{T}(\bar{\chi}, z) \times \exp\left(i \frac{\bar{\chi}^2}{2k} z\right) dz, \quad (5)$$

где P – фазовый набег, связанный с распространением в среде волн накачки.

ПРОСТРАНСТВЕННЫЙ СПЕКТР ОБЪЕКТНОЙ ВОЛНЫ

Для получения явного вида $\tilde{A}_{40}(\bar{\chi})$ необходимо было найти выражения вначале для пространственного спектра концентрационной, а затем и температурной решеток. При этом материальные уравнения (3) и (4) с учетом сделанных выше приближений переписывались в виде

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \bar{\chi}^2 + i \frac{m}{k_B T_0} (\bar{g}, \bar{\chi}) \right] \delta \tilde{C}(\bar{\chi}, z) = -\bar{\chi}^2 \frac{\gamma A_{10} \tilde{A}_{30}^*(\bar{\chi})}{D_{22}} \left(\frac{\bar{\chi}^2}{4k^2} + 1 \right) \exp\left(-i \frac{\bar{\chi}^2}{2k} z\right), \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \bar{\chi}^2 \right) \delta \tilde{T}(\bar{\chi}, z) = -\frac{D_{12}}{D_{11}} \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \bar{\chi}^2 \right) \delta \tilde{C}(\bar{\chi}, z). \quad (7)$$

Здесь $\tilde{A}_{30}(\bar{\chi}) = \tilde{A}_3(\bar{\chi}, z=0)$ – пространственный спектр сигнальной волны на передней грани нелинейного слоя [18].

Система уравнений (6), (7) дополняется граничными условиями отсутствия полного потока

наночастиц через грани слоя и неизменности на границах температуры [19, 25, 30, 31]

$$\left. \frac{\partial \delta \tilde{C}(\bar{x}, z)}{\partial z} \right|_{z=0} = \left. \frac{\partial \delta \tilde{C}(\bar{x}, z)}{\partial z} \right|_{z=\ell} = 0, \quad (8)$$

$$\delta \tilde{T}(\bar{x}, z = 0) = \delta \tilde{T}(\bar{x}, z = \ell) = 0. \quad (9)$$

С учетом условий (8) и (9) пространственный спектр решетки $\delta \tilde{T}$ можно записать следующим образом [24]

$$\delta \tilde{T}(\bar{x}, z) = \sum_{j=1}^5 G_j(\bar{x}) \exp[\lambda_j(\bar{x})z], \quad (10)$$

где $\lambda_{1,2}(\bar{x}) = \pm \sqrt{\bar{\chi}^2 - i \frac{m}{k_B T_0} (\bar{g}, \bar{x})}$, $\lambda_3(\bar{x}) = -i \frac{\bar{\chi}^2}{2k}$,
 $\lambda_{4,5}(\bar{x}) = \pm |\bar{\chi}|$,

$$G_{1,2}(\bar{x}) = \pm \frac{1}{2} \operatorname{csch}[\lambda_1(\bar{x})\ell] G_3(\bar{x}) \frac{\lambda_3(\bar{x})}{\lambda_{1,2}(\bar{x})} \times \\ \times \{ \exp[\lambda_{2,1}(\bar{x})\ell] - \exp[\lambda_3(\bar{x})\ell] \}, \\ G_3(\bar{x}) = - \frac{\gamma D_{12} A_{40} \tilde{A}_{30}^*(\bar{x}) [\bar{\chi}^2 - \lambda_3^2(\bar{x})]}{D_{11} D_{22} [\lambda_1^2(\bar{x}) - \lambda_3^2(\bar{x})]}, \\ G_{4,5}(\bar{x}) = \pm \frac{1}{2} \operatorname{csch}[\lambda_4(\bar{x})\ell] \sum_{j=1}^3 G_j(\bar{x}) \times \\ \times \{ \exp[\lambda_{5,4}(\bar{x})\ell] - \exp[\lambda_j(\bar{x})\ell] \}.$$

В результате подстановки выражения (10) в (5) получена аналитическая связь пространственных спектров сигнальной и объектной волн на передней грани нелинейного слоя прозрачной суспензии наночастиц при вырожденном встречном ЧВВ

$$\tilde{A}_{40}(\bar{x}) = -i \frac{k}{n_l} \frac{dn}{dT} A_{20} \exp(-iP) \sum_{j=1}^5 G_j(\bar{x}) \times \\ \times \frac{\exp[\lambda_j(\bar{x})\ell - \lambda_3(\bar{x})\ell] - 1}{\lambda_j(\bar{x}) - \lambda_3(\bar{x})}. \quad (11)$$

Выражение (11) по форме записи схоже с выражением для ПСОВ, представленным в работе [24], однако записано для схемы ЧВВ с горизонтально распространяющимися волнами накачки. В случае пренебрежимо малой эффективной массы одной наночастицы m оно совпадает с ПСОВ, полученным без учета поля тяжести Земли, действующего на наночастицы [17, 18].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО АНАЛИЗА

В качестве прозрачной двухкомпонентной среды рассмотрена водная ($n_l = 1.333$) суспензия наночастиц при начальной температуре $T_0 = 300$ К. Длина волны взаимодействующих волн $\lambda = 532$ нм. Считалось, что сигнальная волна распространя-

ется от точечного источника, расположенного на передней грани среды ($\tilde{A}_{30}(\bar{x}) = \text{const}$) [17, 18].

На рис. 1 приведены модули ПСОВ на передней грани слоя нелинейной среды толщиной $\ell = 1$ мм. В случае, когда эффективная масса одной наночастицы мала (рис. 1а), в модуле ПСОВ на низких пространственных частотах наблюдается провал, имеющий аксиальную симметрию, т.е. $|\tilde{A}_{40}|$ зависит только от модуля пространственной частоты $\bar{\chi} = \{\chi_x, \chi_y\}$ (где χ_x, χ_y – проекции вектора $\bar{\chi}$ на оси x и y , соответственно). Вид модуля ПСОВ является типичным для прозрачных суспензий наночастиц [17, 19]. С увеличением пространственной частоты величина $|\tilde{A}_{40}|$ монотонно возрастает, а затем выходит на постоянное значение

$$A_{max} = \left| \frac{k\ell\gamma D_{12} A_{40} A_{20} \tilde{A}_{30}^*}{n_l D_{11} D_{22}} \frac{dn}{dT} \right|. \quad (12)$$

Выражение (12) совпадает с представленным в работе [17] для случая, когда поле тяжести, действующее на наночастицы в жидкости, не учитывалось.

В отличие от схемы с вертикально распространяющимися волнами накачки [24] при учете поля тяжести Земли не наблюдается возникновения максимума в модуле ПСОВ вблизи нулевой частоты. Если проекция $\chi_y = 0$, то с увеличением массы одной наночастицы происходит уширение провала вдоль оси χ_x (рис. 1б), а при некотором отклонении χ_y от нуля – его раздваивание (рис. 1в, 1г). При этом в направлении оси χ_y при $\chi_x = 0$ изменений в структуре и ширине провала не наблюдается. Такое нарушение аксиальной симметрии связано с отмеченной выше коллинеарностью вектора \bar{g} оси x .

Численный анализ выражения (11) показывает, что при смене знака проекции g_x изменения вида модуля \tilde{A}_{40} не происходит.

Рассмотрим теперь фазу ПСОВ при $\chi_y = 0$ (рис. 2). На пространственной частоте $\chi_x \rightarrow 0$ происходит скачок фазы на π . При малых значениях эффективной массы одной наночастицы характер изменения фазы в зависимости от χ_x близок к гиперболическому. С ростом m в представленном диапазоне χ_x эта зависимость стремится к линейному закону. В целом же зависимость фазы (φ) в ветвях кривых рис. 2 от проекции пространственной частоты и массы одной наночастицы описывается выражением

$$\varphi(\chi_x, m) = \frac{\pi}{2} \operatorname{sign}(\chi_x) - \operatorname{arctg}\left(\frac{k_B T_0 \chi_x}{mg_x}\right). \quad (13)$$

Для анализа влияния поля тяжести Земли на пространственную структуру объектной волны

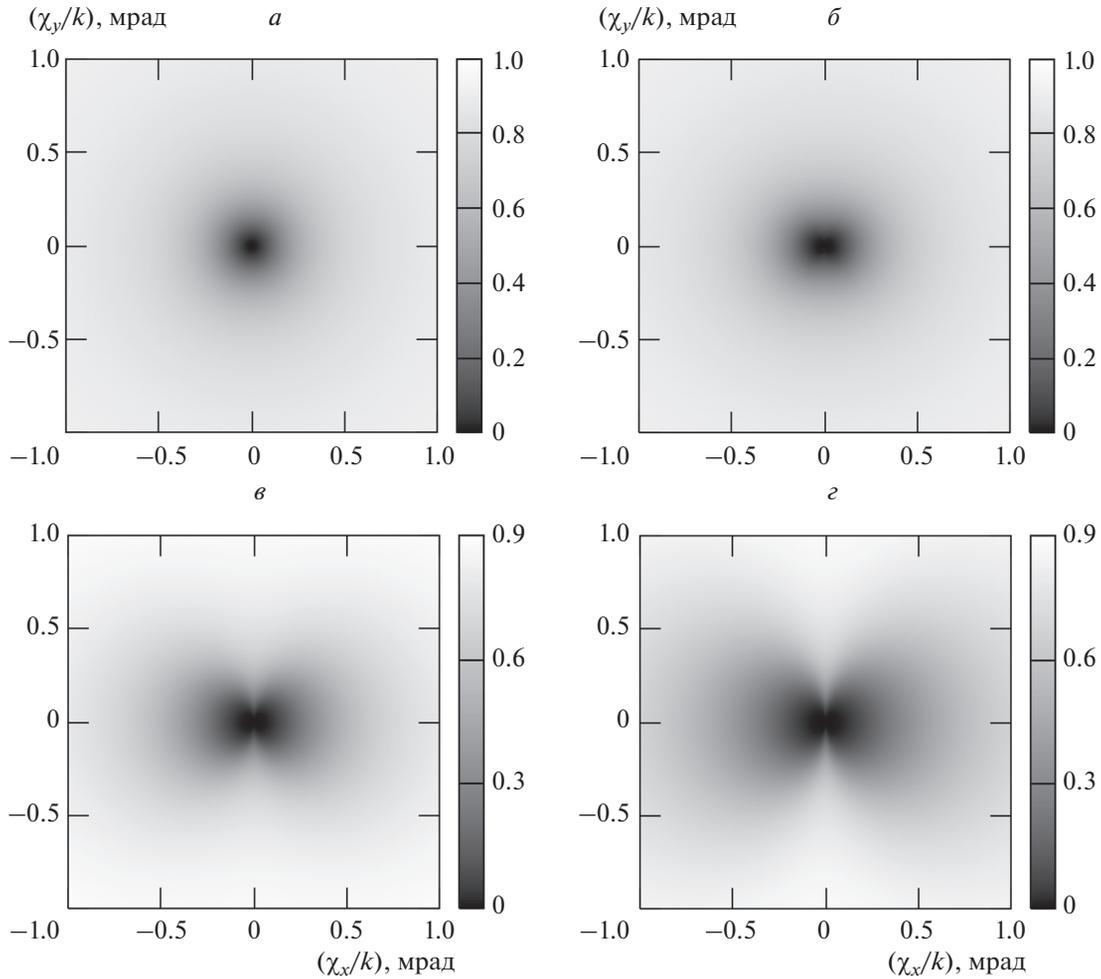


Рис. 1. Модули ПСОВ $|\tilde{A}_{40}|/A_{max}$ без учета поля тяжести (а) и с учетом поля тяжести при $m = 1$ (б), 3 (в), 5 фг (г). Толщина слоя водной суспензии $\ell = 1$ мм.

введена полуширина провала $\Delta\chi$ [24] в модуле ПСОВ, которая определялась из решения уравнения вида [17]

$$|\tilde{A}_{40}(\chi_x = \Delta\chi, \chi_y = 0)| = \frac{1}{2} A_{max}. \quad (14)$$

На рис. 3 приведены зависимости полуширины провала от эффективной массы одной наночастицы при различных толщинах слоя водной суспензии. С увеличением m величина $\Delta\chi$ монотонно возрастает с последующим выходом на зависимость, близкую к линейной

$$\frac{\Delta\chi}{k} = \alpha m + \beta. \quad (15)$$

В выражении (15) коэффициент α в представленном диапазоне ℓ от 0.1 до 1 мм не зависит от толщины слоя и равен $8.68 \cdot 10^{-5}$ фг⁻¹, а коэффициент β определяется величиной полуширины провала в случае, когда эффективная масса нано-

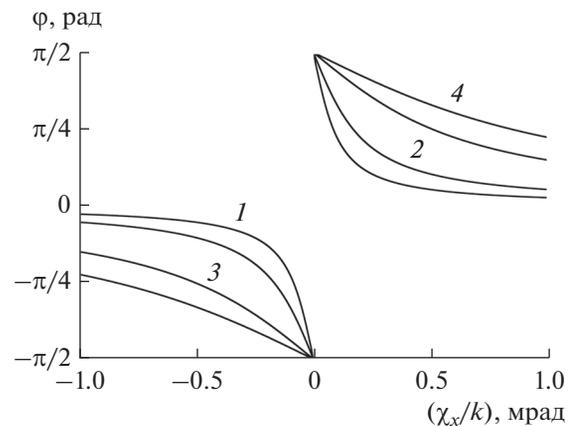


Рис. 2. Фаза ПСОВ \tilde{A}_{40} при $\chi_x = 0$, $m = 0.5$ (1), 1 (2), 3 (3), 5 фг (4). Толщина слоя водной суспензии $\ell = 1$ мм.

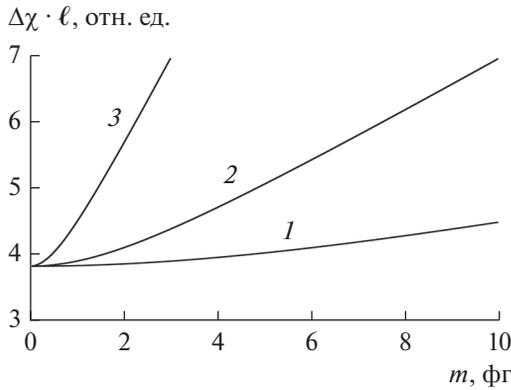


Рис. 3. Зависимость полуширины провала в модуле ПСОВ \tilde{A}_{40} от эффективной массы одной наночастицы в водной суспензии при $\chi_x = 0$, $\ell = 0.1$ (1), 0.3 (2), 1 мм (3).

частицы пренебрежимо мала, и с ростом толщины слоя уменьшается по закону ℓ^{-1} . В частности, при $\ell = 0.1, 0.3$ и 1 мм, значения β равны соответственно 1.8, 0.58 и 0.18 мрад.

Обратно пропорциональная зависимость коэффициента β от толщины среды подтверждается аналогичной зависимостью, полученной без учета поля тяжести Земли, действующего на наночастицы в прозрачной жидкости [17]. Следует отметить, что в работе [24], в которой поле тяжести учитывалось, также получена линейная зависимость вида (15) полуширины провала от эффективной массы одной наночастицы для больших значений m .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получено аналитическое выражение, связывающее ПСОВ с пространственным спектром сигнальной волны на передней грани слоя прозрачной суспензии наночастиц в процессе вырожденного ЧВВ в схеме, в которой встречные волны накачки распространяются ортогонально направлению поля тяжести Земли. Показано, что в противоположность схеме с волнами накачки, распространяющимися в вертикальной плоскости [24], при учете поля тяжести в схеме с горизонтально распространяющимися волнами накачки не наблюдается возникновения максимума модуля амплитуды объектной волны в области низких пространственных частот.

Рост эффективной массы одной наночастицы приводит к увеличению полуширины провала, возникающего в модуле ПСОВ в направлении, коллинеарном направлению поля тяжести. Это увеличение сопровождается монотонным выходом на зависимость, близкую к линейной. При

этом, как и в случае вертикального распространения волн накачки [24], коэффициент пропорциональности не меняется с увеличением толщины среды.

Установлено, что характер изменения фазы ПСОВ вдоль направления поля тяжести описывается функцией арктангенса от отношения $k_B T_0 \chi_x / m g_x$, где в числителе находится пространственная частота объектной волны, а в знаменателе — величина, характеризующая проекцию силы тяжести, действующей на наночастицы. При этом на нулевой пространственной частоте фаза испытывает скачок на π .

Полученные результаты могут быть полезны при проектировании систем нелинейной адаптивной оптики на основе прозрачных суспензий наночастиц для задач коррекции мелкомасштабных фазовых искажений сигнальной волны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Boltaev G.S., Ganeev R.A., Krishnendu P.S. et al.* // *Appl. Phys. A.* 2018. V. 124. Art. No. 766.
2. *Каримуллин К.Р., Аржанов А.И., Наумов А.В.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2017. Т. 81. № 12. С. 1581; *Karimullin K.R., Arzhanov A.I., Naumov A.V.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2017. V. 81. No. 12. P. 1396.
3. *Krishnananth K.N., Bharathi M.S.S., Hamad S., Venugopal R.S.* // *AIP Conf. Proc.* 2018. V. 1942. Art. No. 050122.
4. *Nallusamy N., Zu P., Raja R.V.J. et al.* // *Appl. Opt.* 2019. V. 58. No. 2. P. 333.
5. *Luers A., Salhlberg A.-L., Hochgreb S., Ewart P.* // *Appl. Phys. B.* 2018. V. 124. Art. No. 43.
6. *Salman A.M., Salman A.A., Al-Janabi A.* // *Appl. Opt.* 2019. V. 58. No. 22. P. 6136.
7. *Mjagotin A.V., Ivanova G.D., Kirjushina S.I., Ivanov V.I.* // *Proc. SPIE.* 2019. V. 11208. Art. No. 1120861.
8. *Ko B., Lu W., Sokolov A.V., Lee H.W.H. et al.* // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. Art. No. 15753.
9. *Ivanov V.I., Ivanova G.D.* // *Proc. SPIE.* 2018. V. 10833. Art. No. 108331S.
10. *Qiu W., Bruus H., Augustsson P.* // *Phys. Rev. E.* 2020. V. 102. Art. No. 013108.
11. *Xiang D., Wu J., Rottler J., Gordon R.* // *Nano Lett.* 2016. V. 16. P. 3638.
12. *Giannakopoulou N., Williams J.B., Moody P.R. et al.* // *Nanoscale.* 2020. V. 12. P. 4622.
13. *Samim M., Krouglov S., James D.F., Barzda V.* // *J. Opt. Soc. Amer. B.* 2016. V. 33. No. 12. P. 2617.
14. *Афанасьев А.А., Гайда Л.С., Курочкин Ю.А. и др.* // *Квант. электрон.* 2016. Т. 46. № 10. С. 891; *Afanas'ev A.A., Gaida L.S., Kurochkin Yu.A. et al.* // *Quant. Electron.* 2016. V. 46. No. 10. P. 891.
15. *Воробьева Е.В., Ивахник В.В., Савельев М.В.* // *Изв. вузов. физ.* 2015. Т. 58. № 11/3. С. 162.
16. *Ивахник В.В.* Обращение волнового фронта при чetyрехволновом взаимодействии. Самара: Самарский университет, 2010.

17. Ивахник В.В., Савельев М.В. // Комп. оптика. 2015. Т. 39. № 2. С. 197.
18. Ивахник В.В., Савельев М.В. // Комп. оптика. 2016. Т. 40. № 1. С. 19.
19. Ivakhnik V.V., Savelyev M.V. // J. Phys. Conf. Ser. 2016. V. 737. Art. No. 012007.
20. Волюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975.
21. Черепанов И.Н. // ЖТФ. 2018. Т. 88. № 12. С. 1763; Черепанов И.Н. // Tech. Phys. 2018. V. 63. No. 12. P. 1703.
22. Crococo F., Garcia-Fernandez L., Bataller H. et al. // Phys. Rev. E. 2019. V. 99. Art. No. 012602.
23. Khe V.K., Ivanov V.I., Ivanova G.D., Chigrin P.G. // Proc. SPIE. 2017. V. 10466. Art. No. 104664K.
24. Савельев М.В., Ивахник В.В. // Изв. вузов. Радиофиз. 2020. Т. 63. № 8. С. 694; Savelyev M.V., Ivakhnik V.V. // Radiophys. Quant. Electron. 2021. V. 63. No. 8. P. 625.
25. Ивахник В.В., Савельев М.В. // Физ. волн. проц. и радиотехн. сист. 2018. Т. 21. № 2. С. 5.
26. Ливашвили А.И., Костина Г.В., Якунина М.И. // Опт. журн. 2013. Т. 80. № 2. С. 71; Livashvili A.I., Kostina G.V., Yakunina M.I. // J. Opt. Technol. 2013. V. 80. No. 2. P. 124.
27. Ivanov V.I., Ivanova G.D., Myagotin A.V. // Proc. SPIE. 2019. V. 11024. Art. No. 110240Y.
28. Tabiryani N.V., Luo W. // Phys. Rev. E. 1998. V. 57. No. 4. P. 4431.
29. Gerakis A., Yeh Y.-W., Shneider M.N. et al. // Phys. Rev. Appl. 2018. V. 9. Art. No. 014031.
30. Wang H.-C., Yu X.-Y., Chueh Y.L. et al. // Opt. Expr. 2011. V. 19. No. 20. P. 18893.
31. Larsson C., Kumar S. // Phys. Rev. Fluids. 2021. V. 6. Art. No. 034004.

Counter four-wave mixing in transparent suspension of nanoparticle in the Earth's gravity field

A. D. Remzov^{a, *}, M. V. Savelyev^a

^a Samara National Research University, Samara, 443011 Russia

*e-mail: remzov1998@mail.ru

Spatial spectrum of the object wave at the four-wave mixing in a transparent nanoparticle suspension is theoretically analyzed. When the counterpropagating pump waves propagate orthogonal to the gravity force acting on the nanoparticles, it is shown that near the zero spatial frequency there is a dip in the modulus of the object wave amplitude. The half-width of the dip increases with an increase in the effective mass of one nanoparticle.

УДК 535.8:517.958

ОПТИКО-ТЕРАГЕРЦОВЫЕ ЛАМПЫ СИСТЕМЫ ЯДЗИМЫ–ОЙКАВЫ–КАДОМЦЕВА–ПЕТВИАШВИЛИ

© 2021 г. С. В. Сазонов^{1, 2, 3, *}, Н. В. Устинов²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение
“Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования
Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), Москва, Россия

*E-mail: sazonov.sergey@gmail.com

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 27.08.2021 г.

Для системы нелинейных уравнений, описывающей генерацию терагерцового излучения оптическим методом и обобщающей уравнения Ядзимы–Ойкавы и Кадомцева–Петвиашвили, получены рационально локализованные решения (лампы). Обсуждены условия и особенности образования таких связанных оптико-терагерцовых структур.

DOI: 10.31857/S0367676521120292

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие большое внимание исследователей привлечено к изучению генерации терагерцового излучения. Одной из причин этого является наличие у терагерцового излучения многочисленных приложений в системах безопасности, восстановления изображений, связи, астрономии, медицине, спектроскопии и т.д. К числу наиболее эффективных способов генерации такого излучения относится оптический метод [1–3], в котором используется эффект оптического выпрямления, имеющий место в квадратично-нелинейных средах.

Теоретическое описание процесса генерации терагерцового излучения оптическим методом приводит к системам уравнений, которые не только представляют прикладной интерес, но также важны с точки зрения исследований их математических свойств. В частности, крайне интересным является вопрос о возможности локализации в пространстве генерируемого терагерцового излучения. В связи с этим целью настоящей работы является исследование локализованных оптико-терагерцовых структур. Рассмотрен случай, когда локализация терагерцового излучения имеет рациональный (степенной) характер. Подобного рода структуры часто называют лампами (от англ. lump – бугор).

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассмотрим случай, когда на вход нелинейной среды подаются оптический импульс, волновой фронт которого перпендикулярен оси z . Будем считать, что электрическое поле E импульса поляризовано в плоскости главного сечения и имеет вид

$$E = \psi e^{i(\omega t - kz)} + \psi^* e^{-i(\omega t - kz)} + E_T, \quad (1)$$

где ψ – комплексная медленно меняющаяся огибающая оптической компоненты, ω и k – несущая частота и продольная компонента волнового вектора оптической компоненты, E_T – терагерцовая компонента импульса.

Используя уравнения Максвелла и представляя поляризационный отклик квадратично-нелинейной среды в виде суммы оптической и терагерцовой компонент, получим следующую систему уравнений:

$$i \frac{\partial \psi}{\partial z} = -\frac{\beta \partial^2 \psi}{2 \partial \tau^2} + \alpha E_T \psi, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{\partial E_T}{\partial z} - \gamma \frac{\partial^3 E_T}{\partial \tau^3} + \mu E_T \frac{\partial E_T}{\partial \tau} + \right. \\ \left. + \sigma \frac{\partial}{\partial \tau} (|\psi|^2) \right) = \frac{c}{2} \frac{\partial^2 E_T}{\partial x^2}, \end{aligned} \quad (3)$$

где c – скорость света в вакууме, $\tau = t - z/v_g$, групповая скорость v_g оптической компоненты определяется выражением $1/v_g = \partial k/\partial \omega$, $k = \omega n/c$, $n = 1 + 2\pi\chi_\omega$ – оптический показатель преломления, $\chi_\omega = \int_0^\infty \chi(\xi)e^{-i\omega\xi}d\xi$, $\chi(\xi)$ – временная линейная восприимчивость среды, $\beta = \partial^2 k/\partial \omega^2$ – параметр дисперсии групповой скорости (ДГС) оптической компоненты, $\gamma = \pi(\partial^2 \chi_\omega/\partial \omega^2)_{\omega=0}/c$ – параметр дисперсии терагерцовой компоненты, $\alpha = 4\pi\omega\chi^{(2)}/c$, $\mu = \sigma = 4\pi\chi^{(2)}/c$, $\chi^{(2)}$ – нелинейная квадратичная восприимчивость.

При выводе системы (1), (2) мы приняли, что дифракция имеет планарный характер, пренебрегли нелокальностью нелинейной части поляризованного отклика среды, использовали приближение однонаправленного распространения [4] и считали дисперсию слабой. Кроме того, мы считали, что выполняется условие Захарова–Бенни (ЗБ) [5], которое в рассматриваемом случае имеет вид $v_g = c/n_T$, где $n_T = 1 + 2\pi\chi_0$ – терагерцовый показатель преломления. Выполнение условия ЗБ обеспечивает наиболее эффективную генерацию терагерцового излучения. Также при выводе уравнения (2) не учитывалась дифракция оптической компоненты, поскольку ее дифракционная длина на три–четыре порядка больше, чем соответствующая длина у терагерцовой составляющей.

Отметим, что функции компонент поля импульса в системе (2), (3) отличаются. Терагерцовая компонента не может породить оптическую и распространяется в режиме, описываемом уравнением (3) (т.е. уравнением КП-I, см. ниже). При этом оптическая компонента порождает терагерцовую компоненту.

Рассмотрим частные случаи системы (1), (2). Пренебрежем в уравнении (3) дифракцией и положим $\gamma = \mu = 0$. Тогда после интегрирования получим уравнение

$$\frac{\partial E_T}{\partial z} = -\sigma \frac{\partial}{\partial \tau} (|\Psi|^2). \tag{4}$$

Система уравнений (3), (4) известна как система Ядзими–Ойкавы (ЯО) [6] и возникает в большом количестве физических задач (см., например, [5]).

Если $\sigma = 0$, то динамика оптической компоненты не зависит от терагерцовой компоненты. При этом уравнение (3) есть уравнение Кадомцева–Петвиашвили первого типа (КП-I) [7]. Исходя из этого замечания будем называть уравнения

(2), (3) системой Ядзими–Ойкавы–Кадомцева–Петвиашвили (ЯО–КП).

Примечательно, что система ЯО и уравнение КП интегрируемы методом обратной задачи рассеяния [5, 7]. Поэтому система ЯО имеет солитонные решения, а уравнение КП – решения в виде “косых” (наклонных) солитонов, а также решения в виде так называемых лампов. Лампы представляют собой существенно неоднородные решения (в отличие от солитонов), которые локализованы рациональным (т.е. степенным) образом.

Отметим, что если пренебречь в уравнении (3) дифракцией (т.е. правая часть этого уравнения равна нулю), то получим после интегрирования систему, состоящую из линейного уравнения Шредингера и уравнения Кортевега–де Вриза. Эта система содержит только одну пространственную переменную и подробно исследовалась в работах [8, 9]. Некоторые ее решения соответствуют “косым” оптико-терагерцовым солитонам системы ЯО–КП (2), (3). В следующем разделе мы рассмотрим решения системы ЯО–КП, которые имеют неоднородный характер.

РЕШЕНИЯ В ВИДЕ ЛАМПОВ

Рассмотрим вначале случай, когда система ЯО–КП (2), (3) сводится к уравнению КП-I. Полагаем $\psi = 0$. Решение уравнения (3) в виде лампа записывается следующим образом:

$$E_T = E_0 - \frac{6\gamma}{\mu} \frac{\partial^2}{\partial \tau^2} \ln(\Delta_0), \tag{5}$$

где

$$\Delta_0 = (\tau + b_0x + c_0z)^2 + d_0(x + cb_0z)^2 - \frac{6\gamma}{cd_0},$$

$$E_0 = -\frac{c(d_0 - b_0^2) + 2nc_0}{2\mu},$$

b_0 , c_0 и d_0 – произвольные вещественные постоянные. В представленные выше формулы можно ввести сдвиги по независимым переменным τ , x и z . Без потери общности здесь и в дальнейшем полагаем эти сдвиги равными нулю.

Решение (5) несингулярно, если $d_0 > 0$ и $\gamma < 0$. При этом оно рационально (по степенному закону) приближается к постоянному фону E_0 терагерцовой компоненты, когда переменные x и z неограниченно растут по абсолютной величине. Если на параметры лампа наложить условие

$$d_0 = b_0^2 - \frac{2c_0}{c},$$

то постоянный фон E_0 будет равен нулю.

На плоскости переменных x и z лампа движется без изменения формы с постоянной скоростью. Проекции скорости в лабораторной системе координат равны

$$v_x = -cb_0 v_z, \quad v_z = \left(\frac{n_T}{c} + cb_0^2 - c_0 \right)^{-1}.$$

Видно, что направление вектора скорости лампа определяется только свободным параметром b_0 , тогда как абсолютная величина скорости определяется двумя параметрами b_0 и c_0 .

Перейдем теперь к рассмотрению рационально локализованных решений системы ЯО–КП (2), (3). Для нахождения таких решений будем использовать наиболее простой подход, в котором для терагерцовой компоненты используется представление (5). В этом случае можно показать, что если коэффициенты системы система ЯО–КП (2), (3) связаны соотношением

$$\beta\mu + 12\alpha\gamma = 0, \tag{6}$$

то у нее существует решение следующего вида:

$$\psi = \left(f_0 + \frac{f_1\tau + f_2z + f_3x + f_4}{\Delta} \right) \times e^{i(K_x x + K_z z + \Omega\tau)}, \tag{7}$$

$$E_T = E_0 - \frac{6\gamma}{\mu} \frac{\partial^2}{\partial \tau^2} \ln(\Delta), \tag{8}$$

где

$$K_z = -\frac{6\alpha\gamma\Omega^2}{\mu} - \alpha E_0, \tag{9}$$

$$\Delta = (\tau + b_0x + c_0z)^2 + d_0(x + e_0z)^2 - \frac{6\gamma}{cd_0},$$

$$e_0 = \pm \frac{\alpha}{\mu} \sqrt{-6c\gamma},$$

$$f_0 = f_4 \frac{r^2 + \mu^2 d_0 e_0^2}{144\alpha^2 \gamma^2}, \quad f_1 = if_4 \frac{r}{6\alpha\gamma},$$

$$f_2 = if_4 \frac{c_0 r + \mu d_0 e_0^2}{6\alpha\gamma}, \quad f_3 = if_4 \frac{b_0 r + \mu d_0 e_0}{6\alpha\gamma},$$

$$|f_4|^2 = \frac{864\alpha^2 \gamma^3 (cb_0 - e_0)}{\sigma \mu^2 e_0 r}, \tag{10}$$

$$E_0 = -\frac{cr + \mu e_0(e_0 - cb_0)}{2\mu r} d_0 + \frac{(e_0 - cb_0)r}{2\mu^2 e_0} - \frac{c_0}{\mu} + \frac{cb_0^2}{2\mu},$$

$$r = -\mu c_0 - 12\alpha\gamma\Omega.$$

Здесь b_0, c_0, d_0, K_x и Ω – вещественные постоянные. Так как параметр e_0 считается вещественным, то должно выполняться условие $\gamma < 0$. При этом постоянная b_0 и знак e_0 (см. (9)) должны быть такими, чтобы правая часть в равенстве (10) была неотрицательной. Заметим, что решение является несингулярным только в случае $d_0 > 0$.

Используя выражения для β, μ, α и γ , ограничение (6) на параметры среды можно записать в виде $\partial^2 k / \partial \omega^2 = -12\pi\omega (\partial^2 \chi_\omega / \partial \omega^2)_{\omega=0} / c$.

В полученном решении в случае, когда $|x|$ и $|z|$ неограниченно растут, абсолютная величина оптической компоненты и терагерцовая компонента рационально стремятся к постоянному фону $|f_0|$ и E_0 соответственно. Если положить

$$d_0 = \frac{(e_0 - cb_0)r + \mu e_0 (cb_0^2 - 2c_0)}{\mu e_0 (cr + \mu e_0 (e_0 - cb_0))} r, \tag{11}$$

то постоянный фон E_0 терагерцовой компоненты будет равен нулю. Постоянный фон f_0 оптической компоненты можно приравнять к нулю только при $d_0 < 0$, что дает сингулярное рационально убывающее решение.

Решение (7), (8) тоже будем называть лампом. Профиль его терагерцовой компоненты для случая, когда параметр d_0 определен в соответствии с равенством (11) а в формуле (9) выбран знак “+”, представлен на рис. 1.

На плоскости переменных x и z терагерцовая компонента и абсолютная величина оптической компоненты лампа (7), (8) движется без изменения формы с постоянной скоростью. Проекции скорости в лабораторной системе координат равны

$$v_x = \mp \frac{\alpha}{\mu} \sqrt{-6c\gamma} v_z, \quad v_z = \left(\frac{n_T}{c} \pm \frac{\alpha}{\mu} \sqrt{-6c\gamma} b_0 - c_0 \right)^{-1}.$$

В отличие от предыдущего случая, здесь направление вектора скорости лампа не зависит от его параметров и принимает одно или два значения. Тангенс угла θ между осью z и вектором скорости равен

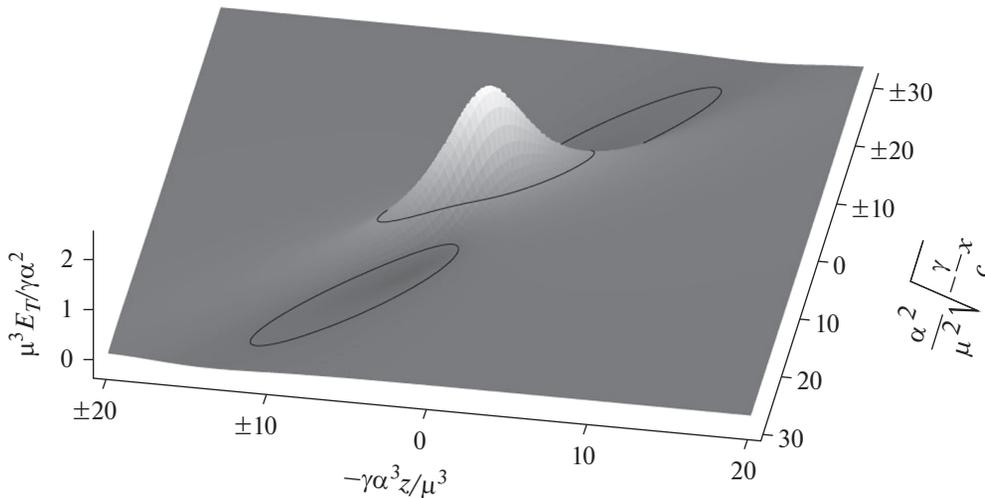


Рис. 1. Профили переменной E_T лампы с параметрами $b_0 = \frac{\alpha}{\mu} \sqrt{-\frac{\gamma}{c}}$, $c_0 = -\frac{\gamma \alpha^2}{\mu^2}$, $\Omega = 0$ при $\tau = 0$.

$$\operatorname{tg} \theta = \mp \frac{\alpha}{\mu} \sqrt{-6c\gamma}.$$

При этом абсолютная величина скорости определяется параметрами b_0 и c_0 . Знак в этом соотношении должен быть таким, чтобы правая часть формулы (10) была неотрицательной. В зависимости от величины параметра b_0 допустим один вариант знака или оба.

Обсудим взаимосвязь между рассмотренными решениями в виде лампов. В пределе $b_0 \rightarrow e_0/c$ ламп (7), (8) переходит в частный случай лампы (5) при

$$b_0 = \pm \frac{\alpha}{c\mu} \sqrt{-6c\gamma}.$$

Это связано с тем, что выражения для терагерцовой компоненты лампов содержат в обоих случаях одинаковое число свободных параметров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, мы получили в настоящей работе для системы уравнений ЯО–КП, которая описывает генерацию терагерцового излучения при учете ее дисперсии и собственной нелинейности, рационально локализованные решения в виде так называемых лампов. Показано, что наиболее эффективная генерация терагерцового излучения в этом случае происходит в двух выделенных направлениях.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 19-02-00234а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдуллин У.А., Ляхов Г.А., Руденко О.В., Чиркин А.С. // ЖЭТФ. 1974. Т. 66. С. 1295.
2. Багдасарян Д.А., Макарян А.О., Погосян П.С. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 37. С. 498.
3. Auston D.H., Cheung K.P., Valdmanis J.A., Kleinman D.A. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. P. 1555.
4. Caudrey P.J., Eilbeck J.C., Gibbon J.D., Bullough R.K. // J. Phys. A. 1973. V. 6. Art. No. L53.
5. Додд Р., Эйлбек Дж., Гиббон Дж., Моррис Х. Солитоны и нелинейные волновые уравнения. М.: Мир, 1988.
6. Yajima N., Oikawa M. // Progr. Theor. Phys. 1976. V. 56. No. 6. P. 1719.
7. Захаров В.Е., Мананов С.В., Новиков С.П., Питаевский Л.П. Теория солитонов: Метод обратной задачи. М.: Наука, 1980.
8. Cisneros-Ake L.A., Solano Peláez J.F. // Physica D. 2017. V. 346. P. 20.
9. Gromov E., Malomed B. // Chaos. 2017. V. 27. Art. No. 113107.

Optical-terahertz lumps of the system of Yajima–Oikawa–Kadomtsev–Petviashvili**S. V. Sazonov^{a, b, c, *}, N. V. Ustinov^b**^a *National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia*^b *Lomonosov Moscow State University, Moscow, 191991 Russia*^c *Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, 125993 Russia***e-mail: sazonov.sergey@gmail.com*

Rationally localized solutions (lumps) are obtained for a system of nonlinear equations describing the generation of terahertz radiation by the optical method and generalizing the Yajima–Oikawa system and the Kadomtsev–Petviashvili equation. The conditions and features of the formation of such coupled optical-terahertz structures are discussed.

УДК 535.36

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ПЛАНАРНЫХ ИМПУЛЬСОВ, РАСПРОСТРАНЯЮЩИХСЯ В РЕЖИМЕ ТУННЕЛЬНОЙ ИОНИЗАЦИИ

© 2021 г. В. А. Халяпин^{1, 2, *}, А. Н. Бугай³

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта”, Калининград, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Калининградский государственный технический университет”, Калининград, Россия

³Международная межправительственная организация
Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

*E-mail: slavasxi@gmail.com

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 27.08.2021 г.

На основе метода моментов рассмотрена задача о динамике планарного импульса, распространяющегося в режиме туннельной ионизации. Получена система уравнений на параметры сигнала и с помощью метода Ляпунова найдены условия его квазиустойчивого распространения.

DOI: 10.31857/S0367676521120097

ВВЕДЕНИЕ

Исследование динамики интенсивных импульсов, распространяющихся в режиме ионизации, представляет как теоретический, так и практический интерес в связи с их применением в различных областях: дистанционном зондировании атмосферы [1], управлении молниями [2], генерации суперконтинуума [3], генерации терагерцового излучения [4] и др. Хорошо известно, что решение нелинейного уравнения Шредингера (НУШ) устойчиво только для одномерного случая $D = 1$, который отвечает чисто пространственным или временным импульсам. При размерности $D = 2$, что соответствует пучкам или планарным пространственно-временным импульсам и при $D = 3$, соответствующей оптическим пучкам, решения не устойчивы [5]. Для стабилизации сигналов с $D > 1$ были предложены такие механизмы как насыщающая нелинейность [6], конкурирующие нелинейности [7], дифракция или дисперсия более высокого порядка [8], градиентный волновод [9], генерация второй гармоники [10]. Было показано, что ионизация также может стабилизировать сигнал [11–18]. Эта стабилизация обусловлена балансом между самофокусировкой, дифракцией и плазменной расходимостью. Известно, что ионизация приводит к сдвигу спектра импульса в сторону более высоких частот [19–21]. Это обусловлено генерацией свободных электронов и приводит к отрицательному значению показателя преломления и, следовательно, к синему смещению спектра сигнала. Это

явление противоположно хорошо известному вынужденному комбинационному саморассеянию (ВКС) [22–26]. Модель для исследования распространения импульсов в режиме туннельной ионизации была разработана в [19, 20]. Авторы вышеупомянутых работ ввели концепцию так называемых плавающих импульсов (floating pulses) с интенсивностями чуть выше порога ионизации газа, когда потери на ионизацию не слишком велики.

В настоящей работе мы покажем, что квазиустойчивое распространение планарных импульсов в среде с кубической нелинейностью возможно благодаря балансу между дисперсией и нелинейностью с одновременным подавлением дифракционной и ионизационной расходимости путем самофокусировки.

МЕТОД МОМЕНТОВ

В настоящей работе рассматривается динамика планарных сигналов, распространяющихся в режиме туннельной ионизации, с помощью метода моментов [25–28]. Уравнения, описывающие соответствующую динамику, имеют вид [19, 20]

$$\frac{\partial \psi}{\partial z} + \frac{i\beta_2}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \tau^2} - \frac{\beta_3}{6} \frac{\partial^3 \psi}{\partial \tau^3} - i\gamma \psi |\psi|^2 + \frac{\gamma}{\omega \partial \tau} (\psi |\psi|^2) + i\gamma T_R \psi \frac{\partial |\psi|^2}{\partial \tau} + i\eta \psi \int_{-\infty}^{\tau} \delta \Theta(\delta) d\tau - \frac{i\mu}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = 0. \quad (1)$$

Здесь ω – центральная частота сигнала, k – волновое число, z – координата, вдоль которой распространяется сигнал, x – поперечная координата, $\tau = t - z/v_g$ – время в сопутствующей системе координат, v_g – групповая скорость на частоте ω , $\mu = 1/k$, Θ – функция Хевисайда, $\delta = |\psi|^2 - |\psi_{th}|^2$, $|\psi_{th}|^2$ – величина, пропорциональная пороговой интенсивности туннельной ионизации $I_{th} = cn_0 |\psi_{th}|^2 / 8\pi$, $\eta = e^2 N_0 \sigma_T / 4mck$ – параметр, связанный с электронной плазмой, e и m – соответственно заряд и масса электрона, N_0 – концентрация неионизированных молекул, β_2 – коэффициент дисперсии групповой скорости (ДГС), β_3 – положительный параметр, определяющий дисперсию третьего порядка, γ – коэффициент кубической нелинейности, T_R – характеризует вклад ВКС. Коэффициент β_2 положителен, если центральная частота импульса лежит в области нормальной дисперсии групповой скорости, и отрицателен в противоположном случае. При выводе предпоследнего слагаемого в левой части (1), описывающего плазменную нелинейность, применялся подход [19, 20], согласно которому для интенсивных фемтосекундных импульсов изменение концентрации носителей N_e записывается как $\partial N_e / \partial t \approx W(I)N_0$, где I – интенсивность импульса, W – скорость фотоионизации. Согласно теории Келдыша [29] в режиме многофотонной ионизации зависимость W от интенсивности носит степенной характер, а в туннельном режиме – экспоненциальный. В последнем случае точная формула весьма затрудняет аналитические выкладки. Поэтому авторами [19, 20] на основе сравнения с экспериментальными данными было предложено раскладывать скорость ионизации в туннельном режиме в ряд по интенсивности, ограничившись линейным членом разложения $W \approx \sigma_T (I - I_{th})$, где σ_T – коэффициент пропорциональности, определяемый из формулы Келдыша. Очевидно, что для рассматриваемого приближения должно выполняться условие $I > I_{th}$, то есть вводится эффективный порог, ниже которого скорость ионизации пренебрежимо мала. Несмотря на то, что в формулу входит интенсивность в первой степени, это не означает, что физический процесс является однофотонным, поскольку мы имеем дело лишь с подгоночной формулой, работающей в ограниченном интервале интенсивностей.

Медленно меняющаяся огибающая связана с электрическим полем импульса соотношением

$$\varepsilon(z, x, \tau) = \frac{1}{2} \psi(z, x, \tau) \exp[-i(\omega t - kz)] + \text{с.с.} \quad (2)$$

Анализ динамики параметров импульса проводился на основе метода моментов. Пробное решение выберем в виде

$$\psi = B \operatorname{sech}\left(\frac{\tau - T}{\tau_p}\right) \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{a}\right)^2 + i\left(\phi + \Omega(\tau - T) - C\frac{(\tau - T)^2}{2\tau_p^2} - \frac{\varepsilon x^2}{2a^2}\right)\right], \quad (3)$$

где B – амплитуда сигнала, τ_p – его длительность, C – параметр, определяющий частотную модуляцию, T – временное запаздывание, ϕ – фаза, Ω – смещение центральной частоты сигнала, a – параметр, пропорциональный ширине планарного сигнала, ε – описывает кривизну волновых поверхностей. Все параметры зависят от координаты z . Определим моменты импульса в виде

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx d\tau, \quad (4)$$

$$C = \frac{6i}{\pi^2 E} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (\tau - T) \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial \tau} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial \tau} \right) dx d\tau, \quad (5)$$

$$\tau_p^2 = \frac{12}{\pi^2 E} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (\tau - T)^2 |\psi|^2 dx d\tau, \quad (6)$$

$$T = \frac{1}{E} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \tau |\psi|^2 dx d\tau, \quad (7)$$

$$\Omega = -\frac{i}{2E} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial \tau} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial \tau} \right) dx d\tau, \quad (8)$$

$$a^2 = \frac{2}{E} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 x^2 dx d\tau, \quad (9)$$

$$\varepsilon = \frac{i}{E} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) x dx d\tau. \quad (10)$$

где E – пропорционально числу фотонов. Следуя методу моментов, получаем систему уравнений

$$E = 2B^2 \tau_p a \sqrt{\pi} = \text{const}, \quad (11)$$

$$\frac{dT}{dz} = -\beta_2 \Omega + \frac{\beta_3}{2} \left(\Omega^2 + \left(1 + \frac{\pi^2}{4} C^2\right) \frac{1}{3\tau_p^2} \right) + \frac{\gamma E}{2\omega \tau_p a \sqrt{2\pi}}, \quad (12)$$

$$\frac{d\Omega}{dz} = \frac{4\gamma E}{15\tau_p^3 a \sqrt{2\pi}} \left(T_R - \frac{5C}{4\omega} \right) - \frac{2\eta E}{3\pi \tau_p a} \frac{\Psi_{th}^3}{B^3} \left(\frac{B}{\Psi_{th}} - 1 \right)^2, \quad (13)$$

$$\frac{d\tau_p}{dz} = \frac{\beta_2 C}{\tau_p} - \beta_3 \frac{C\Omega}{\tau_p}, \quad (14)$$

$$\frac{dC}{dz} = \left(\frac{4}{\pi^2} + C^2 \right) \frac{(\beta_2 - \beta_3 \Omega)}{\tau_p^2} + \frac{2\gamma E}{\pi^2 \tau_p a \sqrt{2\pi}} \left(1 - \frac{\Omega}{\omega} \right), \quad (15)$$

$$\frac{da}{dz} = -\frac{\mu \varepsilon}{a}, \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\varepsilon}{dz} = & -\frac{\mu}{a^2} (1 + \varepsilon^2) + \frac{\gamma E}{3\tau_p a \sqrt{2\pi}} \left(1 - \frac{\Omega}{\omega} \right) - \\ & - \frac{\eta E}{\pi a} \frac{16\sqrt{2}\psi_{th}^4}{15B^4} \left(\frac{B}{\psi_{th}} - 1 \right)^{5/2}. \end{aligned} \quad (17)$$

При расчете ионизационных слагаемых в (13), (17) мы использовали приближение $B/\psi_{th} - 1 < 1$ [19, 20]. Из уравнений (14), (15), (17) видно, что смещение частоты входит в уравнения через нелинейность и дисперсию высших порядков. По этой причине смещение частоты будет медленно выводить систему из состояния равновесия и на начальном этапе динамики ею можно пренебречь.

СТАЦИОНАРНОЕ РЕШЕНИЕ И ЕГО УСТОЙЧИВОСТЬ

Для того чтобы найти параметры стационарного состояния и условия его устойчивости, перепишем (14)–(17) в виде

$$\frac{dv}{d\xi} = \frac{P_v}{m_1}, \quad (18)$$

$$\frac{dP_v}{d\xi} = -\frac{\partial U}{\partial v}, \quad (19)$$

$$\frac{d\rho}{d\xi} = \frac{P_\rho}{m_2}, \quad (20)$$

$$\frac{dP_\rho}{d\xi} = -\frac{\partial U}{\partial \rho} + F. \quad (21)$$

Здесь $P_v = m_1 \partial v / \partial \xi = -m_1 C / v$, $P_\rho = m_2 \partial \rho / \partial \xi = -m_2 L_d \varepsilon / L_D \rho$, $m_1 = \frac{\pi^2}{4}$, $m_2 = 3L_D / 2L_d$, $\xi = z / L_d$,

$L_d = \tau_0^2 / |\beta_2|$, $L_N = 2\sqrt{2\pi} \tau_0 a_0 / \gamma E$, $L_D = a_0^2 / \mu$, $L_\eta = 5\pi a_0 / 8\sqrt{2} \eta E$, a_0, τ_0 – начальное значение ширины планарного сигнала и его длительности. Систему (18)–(21) можно трактовать как механическую аналогию, описывающую движение частицы по поверхности с координатными осями v и ρ в потенциальном поле

$$U = \frac{1}{2v^2} + \frac{3L_d}{4L_D \rho^2} - \frac{L_d}{L_N v \rho}. \quad (22)$$

Важно отметить, что масса частицы зависит от направления движения. Роль внешней силы, действующей вдоль координаты ρ , играет ионизационное слагаемое $F = \psi_{th}^4 L_d (B/\psi_{th} - 1)^{5/2} / B^4 L_\eta \rho^2$. Найдем стационарное решение этой системы уравнений

$$L_d = L_N, \quad (23)$$

$$\frac{3L_d}{2L_D} = \frac{L_d}{L_N} - \frac{L_d \psi_{th}^4}{L_\eta B_0^4} \left(\frac{B_0}{\psi_{th}} - 1 \right)^{5/2}. \quad (24)$$

Отметим, что условие (23) выполняется в области аномальной дисперсии групповой скорости. Выражения (23), (24) можно переписать в виде

$$B_0^2 = \frac{\sqrt{2} |\beta_2|}{\gamma \tau_0^2}, \quad (25)$$

$$\frac{1}{a_0} = \sqrt{\frac{32\pi^2 \gamma I}{3\sqrt{2} \lambda c n_0} \left(1 - \frac{32\eta}{5\sqrt{\pi} \gamma} \sqrt{\frac{\sqrt{2} |\beta_2| c n_0}{8\pi \gamma I_{th}}} b^5 \left(\frac{1}{b} - 1 \right)^{5/2} \right)}. \quad (26)$$

Здесь мы использовали соотношения $B/\psi_{th} = 1/b\sqrt{v\rho}$, $b = \psi_{th}/B_0 = I_{th}/I$, полученные из (11), (19).

Рассмотрим вопрос устойчивости стационарного решения (25), (26) системы (18)–(21). Следуя методу Ляпунова [30], получаем четыре собственных значения

$$\lambda = \pm \sqrt{\frac{-(U_{vv} m_2 - d m_1) \pm \sqrt{(U_{vv} m_2 - d m_1)^2 - 4 m_1 m_2 (h U_{v\rho} - d U_{vv})}}{2 m_1 m_2}}. \quad (27)$$

Здесь нижние индексы после запятой обозначают производную по соответствующим переменным, $h = F_v - U_{v\rho}$, $d = F_\rho - U_{\rho\rho}$. Стационарное решение будет устойчивым, если λ не имеет положительной действительной части. Легко показать, что λ будет чисто мнимой, если выполняются условия

$$h U_{v\rho} - d U_{vv} > 0, \quad (28)$$

$$U_{vv} m_2 - d m_1 > 0. \quad (29)$$

Равенство нулю действительной части означает, что вследствие малых возмущений параметры сигнала будут осциллировать в окрестности стационарных значений. Если убрать ионизационное слагаемое ($F = 0$), то (28), (29) принимают вид $U_{vv} U_{\rho\rho} - (U_{v\rho})^2 > 0$, $m_2 U_{vv} + m_1 U_{\rho\rho} > 0$. Как и следовало ожидать, потенциальная функция в этом случае не имеет минимума. Если же учесть ионизацию, то из (28), (29) получаем

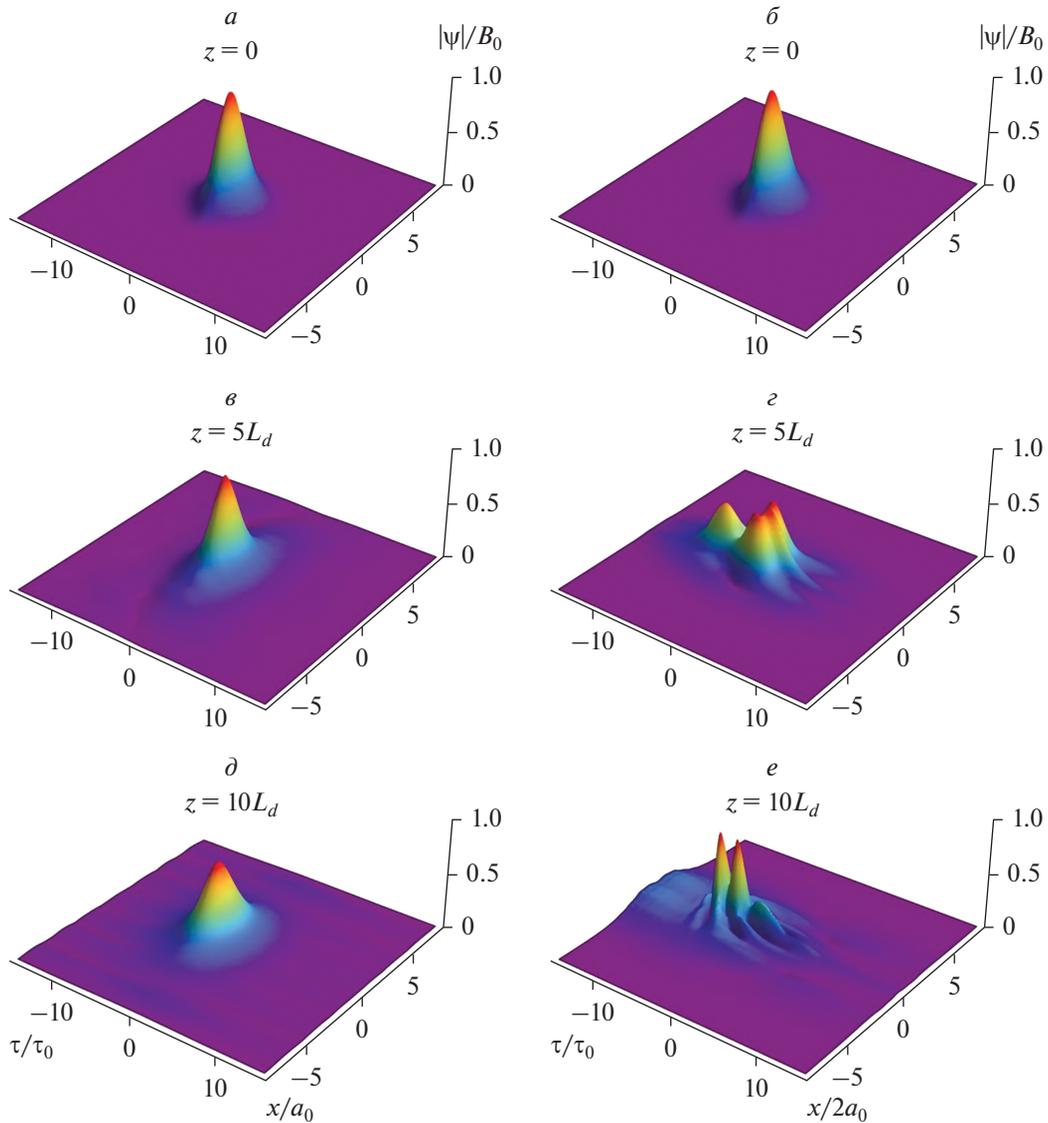


Рис. 1. Результаты численного интегрирования уравнения (1) с начальным условием (3) и $I = 5 \cdot 10^{12}$ Вт/см², $\tau_p = \tau_0 = 32$ фс на различных дистанциях распространения. Расчет выполнен для случаев $a = a_0 = 25$ мкм (*a, в, д*) и $a = 50$ мкм (*б, г, е*).

$$\frac{5L_d b^3}{L_\eta} \left(\frac{1}{b} - 1\right)^{\frac{3}{2}} \left(b - \frac{1}{2}\right) > 0, \quad (30)$$

$$m_1 + m_2 + m_1 \frac{3L_d b^3}{L_\eta} \left(\frac{1}{b} - 1\right)^{\frac{3}{2}} \left(b - \frac{7}{12}\right) > 0. \quad (31)$$

Проведем численные оценки. Известно, что в большинстве материалов окно аномальной групповой дисперсии лежит в среднем инфракрасном диапазоне. Так в сапфире для длины волны $\lambda = 4$ мкм имеем $\beta_2 = 1.6 \cdot 10^{-24}$ с² · м⁻¹, $\gamma =$

$= 9.8 \cdot 10^{-17}$ В⁻² · м, $I_{th} = 4.6 \cdot 10^{12}$ Вт/см², $\eta = 8.1 \cdot 10^{-3}$ В⁻² · м · с⁻¹. Взяв $I = 5 \cdot 10^{12}$ Вт/см², из (25), (26) находим стационарные значения $\tau_0 = 32$ фс, $a_0 = 6.2\lambda = 24.8$ мкм. Легко показать, что при данных параметрах удовлетворяются условия (30), (31). На рис. 1 приведены результаты численного моделирования уравнения (1) при данных параметрах с начальным условием вида (3). Видно (рис. 1*a, б, д*), что при расчетных параметрах импульс распространяется на дистанции порядка 10 длин дисперсионного расплывания (примерно

6 мм в сапфире) в квазистационарном режиме, немного уменьшая свою амплитуду и испытывая слабый сдвиг своего спектра в синюю область. Для сравнения также приведен расчет (рис. 1б, 1г, 1е) для начального условия, когда радиус лазерного импульса вдвое превышает стационарное значение, рассчитываемое согласно (26). В этом случае наблюдается сложная динамика с делением импульса на филаменты и рефокусировкой, причем сдвиг спектра всей структуры в синюю область больше, чем в квазистационарном режиме.

Здесь следует еще раз отметить, что вклад смещения частоты, которым мы пренебрегли, и нелинейное поглощение, сопровождающее ионизацию, будут выводить систему из равновесия. По этой причине условия (30), (31) определяют лишь квазиустойчивый режим.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получено аналитическое описание методом моментов распространения планарных импульсов в режиме взаимной компенсации эффектов дифракции и ионизационной расходимости, с одной стороны, и самофокусировки, с другой. Баланс временной динамики обуславливался компенсацией дисперсионного уширения кубической нелинейностью. С помощью метода моментов проанализирована динамика планарного сигнала в режиме туннельной ионизации. Получены условия квазистационарного распространения сигнала. С помощью метода Ляпунова найдены условия устойчивого распространения (30), (31). Учет смещения частоты в красную область спектра за счет явления ВКС или в синюю, если преобладают эффекты ионизации, будет приводить к медленному выходу системы из баланса и возникновению осцилляций. Кроме того, равновесие будет нарушаться и за счет поглощения фотонов в процессе ионизации, которым мы пренебрегли в данном исследовании. Поэтому равновесие, исследованное в работе, имеет квазиустойчивый характер.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-11-01157).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rairoux P., Schillinger H., Niedermeier S. et al. // Appl. Phys. B. 2000. V. 71. P. 573.
2. Diels J.-C., Bernstein R., Stahlkopf K., Zhao X.M. // Sci. Amer. 1997. V. 277. P. 50.
3. Alfano R.R. The supercontinuum laser source. N.Y.: Springer, 1989. 538 p.
4. D'Amico C., Houard A., Franco M. et al. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. Art. No. 235002.
5. Kivshar Yu.S., Agrawal G.P. Optical solitons: from fibers to photonic crystals. N.Y.: Academic Press Inc., 2003. 540 p.
6. Edmundson D.E., Enns R.H. // Opt. Lett. 1992. V. 17. P. 586.
7. Mihalache D., Mazilu D., Crasovan L.-C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. Art. No. 073902.
8. Fibich G., Ilan B. // Opt. Lett. 2004. V. 29. P. 887.
9. Raghavan S., Agrawal G.P. // 2000. V. 180. P. 377.
10. Sazonov S.V., Kalinovich A.A., Komissarova M.V., Zakharova I.G. // Phys. Rev. A. 2019. V. 100. Art. No. 033835.
11. Couairon A. // Eur. Phys. J. D. 1996. V. 27. P. 159.
12. Henz S., Herrmann J. // Phys. Rev. E. 2006. V. 53. P. 4092.
13. Sprangle P., Penano J.R., Hafizi B. // Phys. Rev. E. 2002. V. 66. Art. No. 046418.
14. Sprangle P., Esarey E., Krall J. // Phys. Rev. E. 1996. V. 54. P. 4211.
15. Penano J., Palastro J.P., Hafizi B. et al. // Phys. Rev. A. 2017. V. 96. Art. No. 013829.
16. Couairon A., Mysyrowicz A. // Phys. Rep. 2007. V. 441. P. 47.
17. Chekalin S.V., Dokukina E.A., Dormidonov E.A. et al. // J. Phys. B. 2015. V. 48. Art. No. 094008.
18. Воронин А.А., Желтиков А.М. // УФН. 2016. Т. 186. № 9. С. 957; Voronin A.A., Zheltikov A.M. // Phys. Usp. 2016. V. 59. No. 9. P. 869.
19. Saleh M.F., Chang W., Holzer P. et al. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. Art. No. 203902.
20. Holzer P., Chang W., Travers J.C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. Art. No. 203901.
21. Facao M., Carvalho M.I., Almeida P. // Phys. Rev. A. 2013. V. 87. Art. No. 063803.
22. Dianov E.M., Karasik A.Y., Mamyshev P.V. // JETP Lett. 1985. V. 41(6). P. 294.
23. Mitschke F.M., Mollenauer L.F. // Opt. Lett. 1986. V. 11. P. 659.
24. Gordon J.P. // Opt. Lett. 1986. V. 11. P. 662.
25. Santhanam J., Agrawal G. // Opt. Commun. 2003. V. 222. P. 413.
26. Bugay A.N., Khalyapin V.A. // Phys. Lett. A. 2017. V. 381. P. 399.
27. Власов С.Н., Петрищев В.А., Таланов В.И. // Изв. вузов. Радиофиз. 1971. Т. 14. № 9. С. 1453.
28. Маймистов А.И. // ЖЭТФ. 1993. Т. 104. № 5. С. 3620; Maimistov A.I. // JETP. 1993. V. 77. P. 727.
29. Келдыш Л.В. // ЖЭТФ. 1964. Т. 47. С. 1945; Keldysh L.V. // Sov. Phys. JETP. 1965. V. 20. P. 1307.
30. Ляпунов А.М. Общая задача об устойчивости движения. М.: Гостехиздат, 1950. 472 с.

On the stability of planar pulses propagating in the tunnel ionization mode**V. A. Khalyapin^{a, b, *}, A. N. Bugay^c**^a *Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236016 Russia*^b *Kaliningrad State Technical University, Kaliningrad, 236022 Russia*^c *Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia***e-mail: slavasxi@gmail.com*

The problem of the planar pulse propagation in the tunnel ionization regime is considered on the basis of the moments method. A system of equations for the signal parameters is obtained, and using Lyapunov method conditions for quasi-stable propagation are found.

УДК 535.21:538.958:621.373.826

ПРОЯВЛЕНИЕ ГИРОТРОПИИ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ СРЕД В НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

© 2021 г. А. И. Маймистов*

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

*E-mail: aimaimistov@gmail.com

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 27.08.2021 г.

Рассмотрены нелинейные оптические процессы – генерацию третьей гармоники и поворот вектора поляризации волны, зависящий от интенсивности в средах, свойства которых обусловлены ненулевой кривизной Берри. Связанная с этим гиротропия приводит к зависимости фазовой скорости от поляризации излучения, что нарушает условие фазового синхронизма для одной из поляризаций взаимодействующих волн.

10.31857/S0367676521120231

ВВЕДЕНИЕ

Среди материалов, привлекающих большое внимание в физике конденсированных сред, следует отметить класс сред, известных как топологические изоляторы (или диэлектрики) (ТИ) [1–4]. Это новый класс состояния вещества, у которых в объеме имеется щель в электронном спектре, но на поверхности они имеют бесщелевые, топологически защищенные поверхностные электронные состояния. Помимо ТИ найдены и изучаются другие материалы: топологические изоляторы Флоке, полуметаллы Вейля и Дирака, топологический магнитный изолятор, топологические сверхпроводники [5]. Большинство работ в этой области посвящено изучению электрических свойств материалов.

Помимо электронных топологических материалов существуют фотонные кристаллы (ФК) и подобные им искусственно созданные среды, метаматериалы, где роль атомов играют волноводы, микро-(нано) резонаторы, металлические шарики или колечки. Некоторые двумерные ФК, имеющие сложные элементарные ячейки, демонстрируют свойства, которые можно характеризовать топологическими инвариантами. Необычайная активность исследований в этой области, как теоретические, так и экспериментальные, привели к появлению нового раздела оптики – топологической фотоники [6–8].

Типичным для электронных топологических материалов является магнитоэлектрический (МО) эффект [1, 2], следствием которого являются вра-

щение поперечной компоненты вектора электрического поля, распространяющейся в среде электромагнитной волны.

КВАЗИКЛАССИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ДВИЖЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОМ ПОЛЕ КРИСТАЛЛА

Для свободно движущейся (заряженной или не заряженной) частицы волновая функция имеет вид [9]:

$$|\psi\rangle = \exp(i\vec{p}\vec{r}/\hbar), \quad (1)$$

где \vec{p} – импульс и \vec{r} – координата электрона. Операторы импульса и координаты удовлетворяют коммутационным условиям $[r_j, p_i] = i\hbar\delta_{ij}$, $[p_j, p_i] = 0$, $[r_j, r_i] = 0$, где нижние индексы указывают компоненты векторов импульса и координаты. В импульсном представлении оператор импульса есть просто умножение на \vec{p} , а оператор координаты частицы есть градиент ($r_j = i\hbar\partial/\partial p_j$ – его компоненты), действующий на функции, которые зависят от \vec{p} .

В квазиклассическом приближении динамика электронов описывается как движение волнового пакета под действием электрического \vec{E} и магнитного \vec{B} полей [10]. Положение центра волнового пакета и сопряженный импульс удовлетворяют системе уравнений:

$$\dot{r}_j = \frac{\partial W(p)}{\partial p_j}, \quad \dot{p}_j = eE_j + \frac{e}{c}(\dot{\vec{r}} \times \vec{B})_j, \quad (2)$$

где точной над символом обозначается производная по времени, $W(p)$ – энергия электрона в разрешенной зоне.

При выводе уравнений движения волнового пакета (2) учитывалось, что волновая функция (и все функции образующие волновой пакет) отвечали плоской волне (1). Однако, состояние электрона в периодическом поле кристаллической решетки описывается векторами состояния Блоха [10]:

$$|\psi\rangle = \exp(i\vec{p}\vec{r}/\hbar) |u_n(\vec{k}, \vec{r})\rangle,$$

где $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ – квазиимпульс электрона, и для любого вектора прямой решетки \vec{b} справедливо условие периодичности $|u_n(\vec{k}, \vec{r})\rangle = |u_n(\vec{k}, \vec{r} + \vec{b})\rangle$. Индекс указывает на номер зоны. Предположим, что межзонных переходов нет, тогда номер зоны можно опустить.

Чтобы получить уравнения, которым подчиняются операторы координаты и импульса (т.е., уравнения Гейзенберга) надо найти представление этих операторов и вычислить соответствующие коммутаторы [9]. В импульсном представлении получают следующий результат [11, 12]: оператор квазиимпульса есть как и прежде умножение на \vec{p} , а оператор координаты частицы есть “удлиненный” градиент

$$r_j = i\hbar \frac{\partial}{\partial p_j} + A_j(\vec{p}), \quad A_j(\vec{p}) = i \left\langle u_p \left| \frac{\partial}{\partial p_i} \right| u_p \right\rangle. \quad (3)$$

Здесь использованы обозначения Дирака для матричного элемента оператора градиента в импульсном пространстве. Заметить надо, что в случае свободного движения электрона, дополнительное слагаемое в (3) равно нулю. Вектор $A_j(\vec{p})$ называется связностью Берри [12–14]. В рассматриваемом случае в нем зашифрована информация о периодическом поле кристаллической решетки и о его взаимодействии с движущейся частицей, на пример, о спин-орбитальном взаимодействии.

С учетом (3) операторы импульса и координаты удовлетворяют следующим коммутационным условиям

$$[r_j, p_i] = i\hbar\delta_{ij}, \quad [p_j, p_i] = 0, \quad [r_j, r_i] = \hbar F_{ji}, \quad (4)$$

где

$$F_{ij} = F_{ij}(\vec{p}) = \frac{\partial A_j}{\partial p_i} - \frac{\partial A_i}{\partial p_j}. \quad (5)$$

Первое, что надо заметить – это то, что компоненты оператора положения частицы не коммутируют. Некоммутативные координаты в последнее время стали часто обсуждаться в связи с экзотическими частицами и эффектом Холла [14–17].

Второе – функция $F_{ij}(\vec{p})$ выглядит как тензор электромагнитного поля в трехмерном пространстве импульсов. Но поскольку пространство трехмерное, это поле аналогично магнитному, точнее, квазимагнитному полю, которое может как-то взаимодействовать с квазиотокком в импульсном пространстве, который позже будет определен.

Используя коммутационные соотношения (4), можно получить уравнения Гейзенберга, описывающее движение заряженной частицы в кристаллическом поле и во внешнем электромагнитном поле. Отсюда можно получить в квазиклассическом приближении уравнения, определяющие динамику положение центра волнового пакета и сопряженного ему импульс [12, 13]:

$$\begin{aligned} \dot{r}_j &= \frac{\partial W(p)}{\partial p_j} + \frac{1}{\hbar} (\dot{\vec{p}} \times \vec{\Omega})_j, \quad \dot{p}_j + \gamma p_j = eE_j + \\ &+ \frac{e}{c} (\dot{\vec{r}} \times \vec{B})_j, \end{aligned} \quad (6)$$

Во второе уравнение системы (6) добавлено слагаемое, пропорциональное константе затухания γ , что обеспечивает достижение равновесного состояния системы электронов, описываемых уравнениями (6).

Из первого уравнения системы (6) видно, что скорость складывается из двух величин. Первое слагаемое есть нормальная скорость зонного электрона:

$$v_j \equiv \dot{r}_j = \frac{\partial W(p)}{\partial p_j}.$$

Второе слагаемое, называемое аномально скоростью, обязано кристаллическому полю, в котором движется электрон. Аномальная скорость содержит вектор кривизны Берри $\vec{\Omega}(\vec{p})$, компоненты которого выражаются через вектор связности Берри, как ротор в пространстве квазиимпульсов связности Берри:

$$\Omega_k = \frac{1}{2} \epsilon_{kij} F_{ij}, \quad \text{или} \quad \vec{\Omega}(p) = \nabla_p \times \vec{A}.$$

Связность Берри отражает свойства состояний Блоха, которые в свою очередь, отражают симметрию кристаллического поля и взаимодействие электронов с ионами кристаллической решетки. Таким образом, нетривиальные свойства состояний Блоха, как функций вектором из зоны Бриллюэна, могут приводить к ненулевому значению кривизны Берри $\vec{\Omega}(\vec{p})$, что является дверью, через которую топологи проникает в физику твердого тела и фотонику [8, 12, 17, 18].

ОБОБЩЕНИЕ МОДЕЛИ ЛОРЕНЦА

Хорошо известной моделью, позволяющей описать нелинейный отклик среды, является модель ангармонического осциллятора (модели Лоренца) [19]. В рамках этой модели нелинейный отклик среды является результатом негармонического движения заряженной частицы во внешнем электромагнитном поле. В рассматриваемой модели, в которой система уравнений (6) описывают динамику волнового пакета в фазовом пространстве, ангармонического потенциала явно нет. Но негармоническое движение волнового пакета обусловлено сложной (не линейной) зависимостью от квазиимпульса нормальной скорости или энергия электрона в разрешённой зоне. Другими причинами ангармонического движения волнового пакета являются зависимость кривизны Берри $\vec{\Omega}(\vec{p})$ от квазиимпульса и сила Лоренца (второе слагаемое в уравнении для квазиимпульса). В настоящей работе рассмотрены все три причины возникновения нелинейного отклика.

Если предположить, что закон дисперсии для электронов параболический, то система уравнений (6) приведет в линейном приближении к линейной зависимости электрической поляризации от магнитного поля и намагниченности от электрического поля, т.е., (6) позволяют описать МО эффект, который имеет топологическую природу. Добавка этих поляризации и намагниченности к обычным, не связанным с топологией, поляризации и намагниченности приведет к системе обобщенных уравнений Максвелла

$$\text{rot } \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0, \quad \text{div } \vec{B} = 0, \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \text{div } \vec{D} = -\alpha \nabla \theta \cdot \vec{B}, \quad \text{rot } \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \\ + \alpha \left(\frac{1}{c} \frac{\partial \theta}{\partial t} \vec{B} + \nabla \theta \times \vec{E} \right), \end{aligned} \quad (8)$$

на которых базируется электродинамика топологических сред [20–23]. Здесь $\alpha = e^2/c\hbar$ – постоянная тонкой структуры и параметр θ (называемый аксионным полем [20]) связан с кривизной Берри следующим соотношением

$$\vec{\Omega} = -\frac{\alpha c}{4\pi e^2} \nabla \theta = -\frac{1}{4\pi \hbar} \nabla \theta.$$

Если считать, что внешнего магнитного поля нет и электродинамика определяется уравнениями (6), то можно найти вектор электрической индукции

$$\vec{D}(\omega) = \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \right) \vec{E}(\omega) - \frac{i\Omega_0 m \omega_p^2}{(\omega + i\gamma)} \vec{n} \times \vec{E}(\omega),$$

где ω_p – плазменная частота, m – масса электрона. Здесь предполагалось, что кривизна Берри есть постоянный вектор: $\vec{\Omega}(\vec{p}) = \Omega_0 \vec{n}$. Зависимость вектора электрической индукции от напряженности электрического поля показывает, что среда, в которой распространяется электромагнитная волна, обладает гиротропией. Следовательно, главным проявлением топологических свойств среды будет возникшая гиротропия, причем, вектор гирации пропорционален кривизне Берри $\vec{\Omega}(\vec{p})$.

Система уравнений движения электронов в квазиклассическом приближении (6) позволяет получить обобщение модели Лоренца, которая часто используется для определения электромагнитных откликов среды [24]. Если считать, что кривизна Берри есть постоянный вектор, то топологические эффекты проявляются в появлении дополнительной силы, действующей на электроны, перенормировке массы электрона и константы затухания [25]. Поправки к массе и константе затухания пропорциональны $(e/c)(\vec{\Omega} \cdot \vec{B})$. Если напряженность магнитного поля волны мала, так чтобы $(e/c)B\Omega \ll 1$, то уравнение движения в модели Лоренца можно заменить следующим

$$\begin{aligned} \ddot{\vec{R}} + \gamma \dot{\vec{R}} = (e/m)\vec{E} + (e/mc)\dot{\vec{R}} \times \vec{B} + (e^2/cm) \times \\ \times (\vec{E} \cdot \vec{B})\vec{\Omega}. \end{aligned} \quad (9)$$

Плотность тока определяется из решения уравнения (9) по формуле

$$\vec{j} = (en_e/m) \left(\vec{P} + m \dot{\vec{P}} \times \vec{\Omega} \right),$$

где n_e – плотность электронов и $\vec{P} = m \dot{\vec{R}}$. Уравнение (9) позволяет найти нелинейные восприимчивости действуя в соответствии со стандартным подходом, например, как в [19].

ПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ – ГЕНЕРАЦИЯ ГАРМОНИК

Получившаяся модель – уравнение (9) позволяет найти выражения для нелинейных проводимостей, отвечающих за генерацию второй гармоники и оптическое выпрямление. Для случая генерации второй гармоники показано [25], что нелинейная проводимость пропорциональна линейной проводимости, а коэффициент пропорциональности равен постоянной тонкой структуры, умноженной на одну из компонент кривизны Берри. В случае топологического изолятора эта компонента пропорциональна целому нечетному

числу. В случае ТИ топологическая нелинейная проводимость отлична от нуля на поверхности изолятора, но выражается через объемную линейную проводимость. Это новый пример известного для топологических теорий поля и теории топологических сред “соответствия объем-граница” (the bulk-boundary correspondence).

Более высокого порядка поправки к поляризации можно получить, опираясь на следующие предположения: (а) непараболическая зависимость энергии зонных электронов от квазиимпульса $W(p) = p^2/2m + \kappa p^4/4$, и (б) слабая зависимость кривизны Берри от квазиимпульса $\vec{\Omega}(p) = (\Omega_0 + \Omega_2 p^2)\vec{n}$.

За генерацию третьей гармоники (ГТГ) отвечает поляризация [26]

$$\vec{P}_{\text{ТНГ}}(3\omega) = \chi^{(3)}(3\omega)(\vec{E} \cdot \vec{E})\vec{E} + i\tilde{\chi}^{(3)}(3\omega)(\vec{E} \cdot \vec{E})\vec{n} \times \vec{E}. \quad (10)$$

Здесь и далее \vec{E} обозначает медленно меняющуюся во времени и пространстве амплитуду электрического поля волны. Введенная здесь восприимчивость третьего порядка

$$\chi^{(3)}(3\omega) = \frac{\kappa n_e e^4}{3\omega(\omega + i\gamma)^3},$$

обусловлена негармоническим движением зонных электронов. Второе слагаемое в (10), для которого введена восприимчивость

$$\tilde{\chi}^{(3)}(\omega) = \frac{\Omega_2 n_e e^4}{3(\omega + i\gamma)^3},$$

отвечает вкладу кривизны Берри в ГТГ и тем самым является топологической характеристикой процесса ГТГ. Различная частотная зависимость этих восприимчивостей позволяет различить их спектроскопическими методами.

Эффективность процесса преобразования волна накачки в волну гармоники зависит от выполнения условия синхронизма. Например, при ГТГ в обычной среде равенство фазовых скоростей означает, что $\Delta k = k(3\omega) - 3k(\omega)$ равно нулю. Но, если ГТГ происходит в среде с отличной от нуля кривизной Берри, то условие фазового синхронизма выражается следующей формулой

$$\Delta k = k(3\omega) - 3k(\omega) \mp \frac{6\pi\omega\tilde{\chi}^{(1)}(3\omega)}{c\sqrt{\epsilon(3\omega)}} = 0,$$

$$\tilde{\chi}^{(1)}(3\omega) = \frac{\Omega_0 m \omega_p^2}{3\omega},$$

где знак (+) (знак (–)) соответствует волнам циркулярно поляризованным против (по) часовой стрелки. Восприимчивость пропорциональна Ω_0 , следовательно синхронизм не может быть выполнен для волн с обеими циркулярными поляризациями. Это справедливо будет не только для ГТГ, но для любого примера параметрических взаимодействий. Такое свойство нарушения фазового синхронизма характерно для любой гиротропной среды. Существенно, что в рассматриваемом случае гиротропия обусловлена топологическими характеристиками среды.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ НЕЛИНЕЙНОЙ ВОЛНЫ

Если для параметрических взаимодействий требуется выполнение условия фазового синхронизма, то для некоторых других процессов (авто-модуляции, кросс-модуляция, самофокусировки, образования солитонов) такого требования нет. За явления самовоздействия в слабо нелинейных средах отвечает медленно меняющаяся во времени и пространстве поляризация $\vec{P}_{nl}(\omega)$, которую в рассматриваемой ситуации можно записать как

$$\vec{P}_{nl}(\omega) = \chi^{(3)}(\omega)[2(\vec{E} \cdot \vec{E}^*)\vec{E} + (\vec{E} \cdot \vec{E})\vec{E}^*] - i\chi_g^{(3)}(\omega)\vec{n} \times [2(\vec{E} \cdot \vec{E}^*)\vec{E} - (\vec{E} \cdot \vec{E})\vec{E}^*]. \quad (11)$$

Нелинейному поглощению и процессам самофокусировки и авто-модуляции отвечает нелинейная восприимчивость третьего порядка

$$\chi^{(3)}(\omega) = \frac{(-\kappa)e^2 m \omega_p^2}{4\pi\omega(\omega + i\gamma)(\omega^2 + \gamma^2)}.$$

Нелинейную поправку к вектору гирации определяет второе слагаемое в (11), соответствующая нелинейная восприимчивость третьего порядка имеет вид

$$\chi_g^{(3)}(\omega) = \frac{\Omega_2 e^4 n_e}{(\omega + i\gamma)(\omega^2 + \gamma^2)}.$$

Параметр Ω_2 в этом выражении свидетельствует о том, что рассматриваемый эффект обусловлен топологическими свойствами среды.

Распространение нелинейных волн происходит в рассматриваемой среде аналогично тому, как это происходит в обычных (не топологических) гиротропных средах. Но благодаря поправке к вектору гирации, определяемой восприимчивостью $\chi_g^{(3)}(\omega)$, постоянная Верде становится зависящей от интенсивности излучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Типичной характеристикой сред, которые обладают топологическими характеристиками, в линейном случае является гиротропия, обусловленная топологическими свойствами динамики электронов и отмеченная в ряде работ, посвященных топологическим изоляторам и полуметаллу Вейля [27–30]. Это свойство воспроизводится в рассмотренной здесь модели. Топологическая гиротропия влечет различную величину нелинейных откликов для волн разной циркулярной поляризации, так как, если условие фазового синхронизма выполнено для волны с правой циркулярной поляризацией, то для волн с левой циркулярной поляризацией это условие будет нарушено. Соответственно интенсивность генерируемых волн окажется заметно различной.

Для топологических изоляторов кривизна Берри сосредоточена (не равна нулю) на границе раздела сред (ТИ и обычного диэлектрика). Следовательно, топологические свойства среды будут проявляться в тех нелинейных явлениях, где участвуют поверхностные волны [31, 32].

Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-02-00921).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fu M., Kane M.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. № 4. Art. No. 045302.
2. *Hasan M.Z., Kane C.L.* // Rev. Mod. Phys. 2010. V. 82. No. 4. P. 3045.
3. *Ando Y.* // J. Phys. Soc. Japan. 2013. V. 82. Art. No. 102001.
4. *Bansil A., Hsin Lin, Tanmoy Das* // Rev. Mod. Phys. 2016 V. 88. Art. No. 021004.
5. *Hasan M.Z., Xu Su-Ya, Bian G.* // Phys. Scr. 2015. V. T164. Art. № 014001.
6. *He Ch., Lin L., Sun X.-Ch. et al.* // Int. J. Mod. Phys. B 2014. V. 28. Art. No. 1441001.
7. *Lu L., Joannopoulos J.D., Soljacic M.* // Nat. Photon. 2014. V. 248. P. 821.
8. *Ozawa T., Price H.M., Amo A. et al.* // Rev. Mod. Phys. 2019. V. 91. Art. No. 015006.
9. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика: Квантовая механика (нерелятивистская теория). М.: Наука, 2002.
10. *Кутель Ч.* Квантовая теория твердых тел. М.: Наука, 1987.
11. *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Статистическая физика. Ч. 2. Теория конденсированного состояния. М.: Физматлит, 2004. 290 с.
12. *Di Xiao, Ming-Che Chang, Qian Niu.* // Rev. Mod. Phys. 2010. V. 82. P. 1959.
13. *Nagaosa N., Sinova J., Onoda Sh. et al.* // Rev. Mod. Phys. 2010. V. 82. P. 1539.
14. *Мартина Л.* // ТМФ. 2011. Т. 167. № 3. С. 484.
15. *Дюваль К., Хорвати П.А.* // ТМФ. 2005. Т. 144. № 1. С. 26.
16. *Basu B., Dhar S., Ghosh S.* // Europhys. Lett. 2006. V. 76. No. 3. P. 395.
17. *Bliokh R.Yu., Bliokh Yu.P.* // Annals Phys. 2005. No. 1. P. 13.
18. *Shapere A., Wilczek F.* Geometric phases in physics. N.J.: World Scientific, 1989.
19. *Шен И.П.* Принципы нелинейной оптики. М.: Наука, 1989.
20. *Wilczek F.* // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. No. 18. P. 1799.
21. *Essin A.M., Moore J.E., Vanderbilt D.* // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. Art. No. 1468057.
22. *Visinelli L.* // Mod. Phys. Lett. A. 2014. V. 28. P. 35.
23. *Sekine A., Nomura K.* // arXiv: 2011.13601v1. 2020.
24. *Новотный Л., Хехт Б.* Основы нанооптики. М.: Физматлит, 2009.
25. *Маймистов А.И., Ляшко Е.И.* // Опт. и спектроск. 2019. Т. 127. № 5. С. 804; *Maimistov A.I., Lyashko E.I.* // Opt. Spectrosc. 2019. V. 127. No. 5. P. 871.
26. *Маймистов А.И.* // Опт. и спектроск. 2021. Т. 129. № 1. С. 83; *Maimistov A.I.* Opt. Spectrosc. 2021. V. 129. No. 1. P. 110.
27. *Zyuzin A.A., Burkov A.A.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. Art. No. 115133.
28. *Zyuzin A.A., Zyuzin A.Yu.* // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. Art. No. 085127.
29. *Kotov O.V., Lozovik Yu.E.* // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. Art. No. 195446.
30. *Zebin Qiu, Gaoqing Cao, Xu-Guang Huang* // Phys. Rev. D. 2017. V. 95. Art. No. 036002.
31. *Маймистов А.И., Ляшко Е.И., Елютин С.О.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 1. С. 7; *Maimistov A.I., Lyashko E.I., Elyutin S.O.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 1. P. 1.
32. *Маймистов А.И., Ляшко Е.И.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 3. С. 328; *Maimistov A.I., Lyashko E.I.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 3. P. 250.

The manifestation of gyrotropy of topological media in nonlinear optical processes

A. I. Maimistov*

National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

**e-mail: aimaimistov@gmail.com*

Nonlinear optical processes are considered—the generation of the third harmonic and the rotation of the polarization vector of the wave, depending on the intensity in media whose properties are due to the non-zero Berry curvature. The associated gyrotropy leads to a dependence of the phase velocity on the polarization of the radiation, which violates the phase matching condition for one of the polarization components of the interacting waves.

УДК 629.052

ОПТИКО-ЭЛЕКТРОННАЯ СИСТЕМА НАВИГАЦИИ ГИБКОГО ХИРУРГИЧЕСКОГО ИНСТРУМЕНТА НА ОСНОВЕ ИНЕРЦИАЛЬНЫХ МИКРОЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ ДАТЧИКОВ

© 2021 г. А. А. Роженцов¹, А. А. Баев¹ *, М. Халимов¹, Н. Н. Митракова²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
 “Поволжский государственный технологический университет”, Йошкар-Ола, Россия

²Общество с ограниченной ответственностью “Эндоскопическая диагностика желудка и толстой кишки”,
 Нижний Новгород, Россия

*E-mail: BaevAA@volgatech.net

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 27.08.2021 г.

Предложен подход к построению оптико-электронной системы определения положения гибкого хирургического (эндоскопического) инструмента в трехмерном пространстве на основе набора инерциальных микроэлектромеханических датчиков. Предложена методика калибровки датчиков на основе алгоритма Левенберга–Марквардта и представлены результаты калибровки и измерения параметров движения хирургического инструмента. Предложена методика сопряжения систем координат инструмента, пациента и системы визуализации.

DOI: 10.31857/S0367676521120279

ВВЕДЕНИЕ

Современные медицинские навигационные системы предназначены, как правило, для позиционирования жесткого хирургического инструмента [1–3]. Отдельные системы позволяют определять положение в пространстве рабочего органа и гибкого медицинского инструмента [4–8], но они не дают информацию обо всех частях инструмента, и не позволяют сопоставлять эти данные с цифровой моделью пациента, что может быть важно, например, в эндоскопии.

Один из возможных подходов к решению данной задачи состоит в построении навигационной медицинской системы на основе использования инерциальных микроэлектромеханических систем (МЭМС-датчиков). МЭМС-датчики – это устройства, объединяющие в себе микроэлектронные и микромеханические компоненты. Такие системы состоят из механических микроструктур, микродатчиков, и микроэлектроники, объединенных на одном кремниевом чипе [9]. В современных МЭМС-датчиках в одном корпусе объединяются трехосевые акселерометр, гироскоп и магнетометр, позволяющие определять ориентацию и параметры движения датчика в трехмерном пространстве. Расположение подоб-

ных датчиков вдоль хирургического инструмента должно позволить определять положение в пространстве каждой его точки. Для этого система датчиков может интегрироваться либо непосредственно в тело инструмента, либо вводиться в его технологические каналы.

Целью данной работы является исследование возможности применения МЭМС-датчиков для навигации гибкого хирургического инструмента, разработка структурной схемы системы, а также проведение экспериментальных исследований для оценки работоспособности предложенных подходов.

СТРУКТУРНАЯ СХЕМА СИСТЕМЫ НАВИГАЦИИ ГИБКОГО ХИРУРГИЧЕСКОГО ИНСТРУМЕНТА

Для обеспечения возможности определения положения в пространстве каждой части гибкого хирургического инструмента предлагается располагать МЭМС-датчики вдоль всего прибора с некоторым шагом, величина которого определяется требуемой точностью и механическими характеристиками инструмента. Могут использоваться МЭМС-датчики от таких производителей, как Honeywell, InvenSense, Atlantic Inertial Systems,

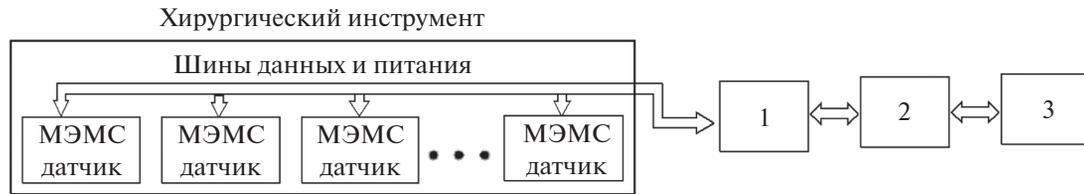


Рис. 1. Расположение МЭМС датчиков на хирургическом инструменте и структурная схема системы навигация гибкого хирургического инструмента, где: 1 – блок датчиков хирургического инструмента, 2 – микроконтроллер, 3 – интерфейс передачи данных, 4 – персональный компьютер.

Bosch, Northrop Grumman, Panasonic, Sagem, Litef, Thales, Atlantic Inertial Systems, L3Communications, IXSEA, EADS Astrium, Systron Donner Inertial, Goodrich, iMAR, Crossbow, KVH, Gladiator Technologies, Murata, Kearfott и другие. В этих датчиках находятся трехосевые акселерометр, гироскоп и магнитометр [10, 11]. Акселерометр измеряет линейное ускорение, гироскоп – угловую скорость, магнитометр – напряженность магнитного поля.

На рис. 1 представлено расположение МЭМС датчиков в хирургическом инструменте. Каждый датчик позволяет выполнить измерение координат определенной точки хирургического инструмента в пространстве. По полученным значениям формируется трехмерное изображение хирургического инструмента в пространстве в режиме реального времени.

Блок хирургического инструмента с МЭМС датчиками через шины питания и данных подключается к микроконтроллеру (рис. 1). Микроконтроллер принимает зафиксированные МЭМС датчиками значения и передает их через интерфейс передачи данных в персональный компьютер (ПК), где рассчитываются параметры движения каждого датчика и на их основе в реальном масштабе времени выполняется визуализация.

КАЛИБРОВКА МЭМС ДАТЧИКОВ

Для обеспечения возможности измерения параметров движения МЭМС-датчика в трехмерном пространстве с требуемой точностью необходимо выполнять процедуру калибровки. Целью данной процедуры по отношению к акселерометру является определение величины ускорения свободного падения, действующей на датчик в данной точке, величины постоянного смещения, присутствующего в каждом из каналов, неидентичности коэффициентов передачи каналов. Для гироскопа в МЭМС датчиках требуется оценка постоянного смещения, для магнетометра – определение величины постоянного магнитного поля Земли, действующей на датчик в данной точке, величины постоянного смещения, присутствующего в каждом

из каналов, неидентичности коэффициентов передачи каналов.

В качестве исходных данных для калибровки используются наборы значений, полученные с датчиков при их фиксированных положениях с различной ориентацией в пространстве.

Для калибровки МЭМС-акселерометра необходимо определить значения коэффициентов, задающих уравнение эллипса:

$$\left[\left(a_{xn}^k - b_x \right)^2 / k_x^2 + \left(a_{yn}^k - b_y \right)^2 / k_y^2 + \left(a_{zn}^k - b_z \right)^2 / k_z^2 \right]^{0.5} - g = 0, \quad (1)$$

на поверхности которого располагаются отсчеты, полученные при калибровке. Здесь $a_{xn}^k, a_{yn}^k, a_{zn}^k$ – элементы векторов \vec{a}_n^k результатов измерений, для угловых положений $k = 1, 2, \dots, n$, (n – количество угловых положений МЭМС-акселерометра); b_x, b_y, b_z – элементы вектора \vec{b} , определяющего смещение относительно нуля показаний акселерометра по каждой из осей, а k_x, k_y, k_z – элементы вектора \vec{k}_a , определяющего неидентичность коэффициентов передачи акселерометра по каждому их трех каналов; g – проекции вектора ускорения свободного падения на его оси чувствительности.

Калибровка МЭМС датчиков заключается в оценке вектора параметров $\vec{w} = [\vec{k}_a, \vec{b}]^T$ и может быть основана на использовании метода оптимизации Левенберга–Марквардта [12–14]. Аналогичным образом может выполняться калибровка магнетометра. На рис. 2 представлены результаты визуализации исходных калибровочных данных на поверхности эллипсоида, построенного по рассчитанным коэффициентам.

АЛГОРИТМ ПОСТРОЕНИЯ ТРАЕКТОРИИ ДВИЖЕНИЯ МЭМС-ДАТЧИКА

Измерение параметров движения производится на основе анализа и обработки данных, полу-

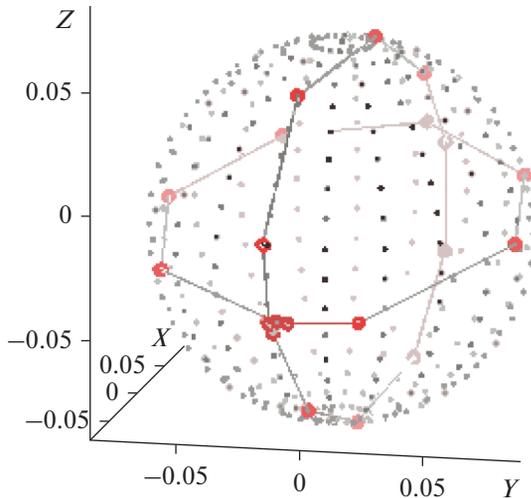


Рис. 2. Визуализация эллипсоида чувствительности (облако точек) на фоне эталонной сферы (мелкие точки) датчика акселерометра.

чаемых от акселерометра и гироскопа. Для обеспечения возможности компенсации влияния силы притяжения Земли в начале цикла измерений производится накопление данных при неподвижном состоянии датчика:

$$\vec{A}^{(k)} = \frac{1}{N^{(k)}} \sum_{n=0}^{N^{(k)}-1} \vec{A}_n, \quad (2)$$

где $\vec{A}^{(k)}$ – вектор показаний акселерометра, используемый в дальнейшем для расчета вектора компенсации ускорения свободного падения, \vec{A}_n – векторы отсчетов с выхода акселерометра, пересчитанные с учетом данных калибровки, $N^{(k)}$ – количество отсчетов, используемых для калибровки.

Для оценки параметров вращения датчика используются показания гироскопа, содержащие информацию об угловой скорости вращения вокруг каждой из трех осей. Матрица вращения на интервале дискретизации связана с угловыми скоростями вращения вокруг осей соотношением:

$$\mathbf{R}_n = \mathbf{R}^{(z)}(\mathbf{G}_n^{(z)} \cdot T) \mathbf{R}^{(y)}(\mathbf{G}_n^{(y)} \cdot T) \mathbf{R}^{(x)}(\mathbf{G}_n^{(x)} \cdot T), \quad (3)$$

где $\mathbf{R}^{(z)}(\cdot)$, $\mathbf{R}^{(y)}(\cdot)$, $\mathbf{R}^{(x)}(\cdot)$ – матрицы вращений вокруг осей z , y и x . $\mathbf{G}_n^{(z)}$, $\mathbf{G}_n^{(y)}$ и $\mathbf{G}_n^{(x)}$ – угловые скорости вращений вокруг осей z , y и x . T – период дискретизации.

Матрица \mathbf{O} , задающая параметры ориентации датчика в текущий момент времени относительно

ориентации в начальный момент времени, определяется соотношением

$$\mathbf{O}_n = \mathbf{R}_{n-1} \cdot \mathbf{O}_{n-1}, \quad (4)$$

где $\mathbf{O}_0 = 1$.

Вектор компенсации ускорения свободного падения $\vec{A}_n^{(\text{комп})}$ рассчитывается как:

$$\vec{A}_n^{(\text{комп})} = \mathbf{O}_n^{-1} \cdot \vec{A}^{(k)}. \quad (5)$$

Для расчета траектории используется разностный сигнал “очищенного” от воздействия ускорения свободного падения сигнала акселерометра:

$$\vec{A}^{(\text{очищ})} = \vec{A} - \vec{A}_n^{(\text{комп})}. \quad (6)$$

Для представления сигнала акселерометра в неподвижной системе координат необходимо выполнить обратный поворот вектора ускорения:

$$\vec{A}_n^{(\text{очищ, исх})} = \mathbf{O}_n \cdot \vec{A}_n^{(\text{очищ})}. \quad (7)$$

Далее путем численного интегрирования вычисляются отсчеты вектора скорости и вектора траектории движения датчика:

$$\vec{V}_n = \vec{V}_{n-1} + \frac{\vec{A}_n^{(\text{очищ, исх})} + \vec{A}_{n-1}^{(\text{очищ, исх})}}{2} \cdot T, \quad (8)$$

$$\vec{S}_n = \vec{S}_{n-1} + \frac{\vec{V}_n + \vec{V}_{n-1}}{2} \cdot T. \quad (9)$$

В качестве значений координат для вектора \vec{S}_0 принимаются координаты датчика в начальный момент времени в собственной системе координат инструмента (см. след. раздел).

На рис. 3 представлен примеры сигналов датчиков и восстановления траектории его движения, по данным, полученным путем моделирования перемещения датчика в программной среде MATLAB [15–18].

РАСЧЕТ ТРАЕКТОРИИ ДВИЖЕНИЯ ИНСТРУМЕНТА В ГЛОБАЛЬНОЙ СИСТЕМЕ КООРДИНАТ

Практической значимостью при визуализации гибкого хирургического инструмента обладает сопоставление траектории его движения с компьютерной моделью исследуемых органов пациента, построенных, например, по данным томографических исследований. Для этого необходимо приведение координат и ориентации модели и всех точек инструмента к единой (глобальной) системе координат.

Пусть в начальный момент времени инструмент находится в специальном ложементе в строго заданном относительно него положении.

При этом координаты всех точек инструмента $\vec{S}(m) = [x(m), y(m), z(m)]^T$, $m = 0, 1, \dots, M - 1$ (M – количество датчиков), относительно ложементта считаются известными, а матрица ориентации, как отмечалось в (4) в собственной системе координат инструмента задается единичной матрицей ($\mathbf{O}_0 = 1$).

Для перехода к единой системе координат на инструменте или ложементе необходимо выделить не менее четырех опорных точек (рис. 4). Их координаты считаются известными в системе координат инструмента и образуют матрицу

$$\mathbf{M}_i = \begin{bmatrix} X_{1i} & X_{2i} & X_{3i} & X_{4i} \\ Y_{1i} & Y_{2i} & Y_{3i} & Y_{4i} \\ Z_{1i} & Z_{2i} & Z_{3i} & Z_{4i} \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}. \quad (10)$$

Далее необходимо выполнить измерение координат в глобальной системе координат. Для этого может использоваться либо оптическая система со стереоскопическими камерами, либо механическая измерительная система (3D-дигитайзер). В результате будет сформирована матрица координат точек

$$\mathbf{M}_b = \begin{bmatrix} X_{1b} & X_{2b} & X_{3b} & X_{4b} \\ Y_{1b} & Y_{2b} & Y_{3b} & Y_{4b} \\ Z_{1b} & Z_{2b} & Z_{3b} & Z_{4b} \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}. \quad (11)$$

Переход от одной матрицы к другой определяется матрицей перехода:

$$\mathbf{M}_{i-b} \cdot \mathbf{M}_i = \mathbf{M}_b. \quad (12)$$

Тогда искомая матрица перехода находится как:

$$\mathbf{M}_{i-b} = \mathbf{M}_b \cdot \mathbf{M}_i^{-1}. \quad (13)$$

Аналогично проводится измерение координат опорных точек на поверхности тела пациента для привязки модели к глобальной системе координат и вычисляется матрица перехода для модели \mathbf{M}_{m-b} .

При проведении обследования текущие значения координат каждого датчика, вычисленные согласно методике из предыдущего раздела, преобразуются в координаты в глобальной системе по формуле (12). Аналогичным образом при отображении модели пересчитываются координаты ее элементов с использованием матрицы \mathbf{M}_{m-b} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены принципы построения системы навигации гибкого хирургического инструмента

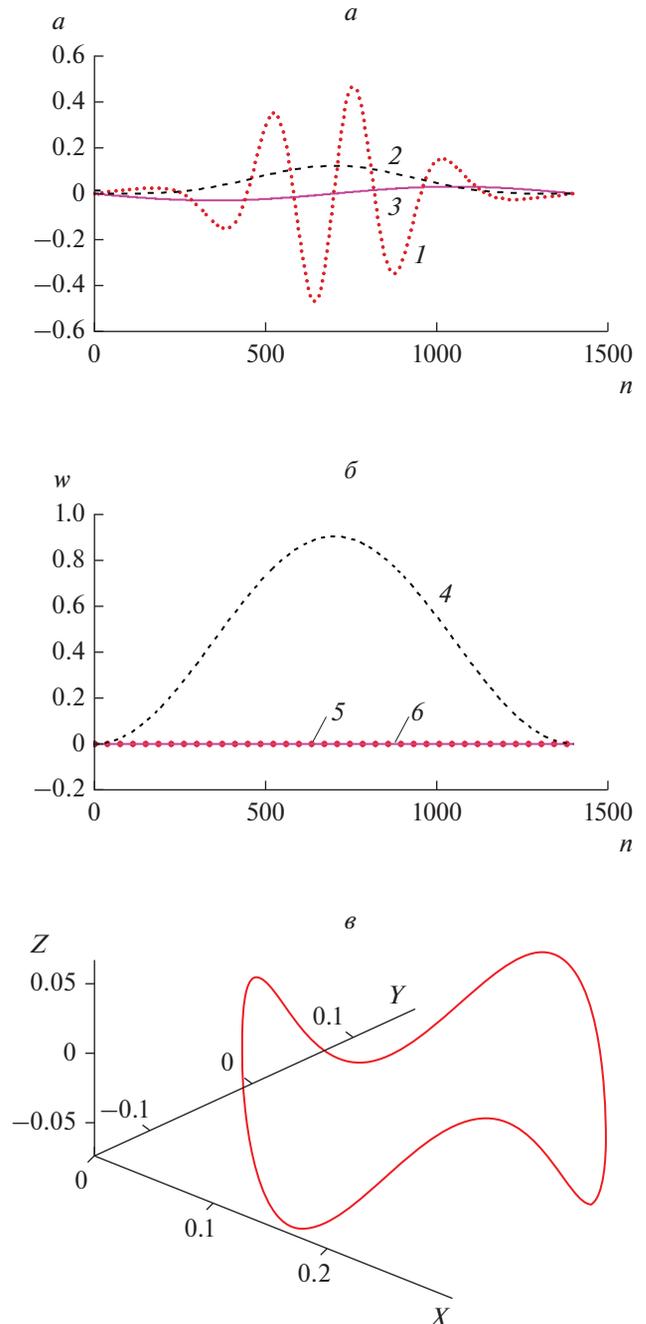


Рис. 3. Полученные сигналы с выхода акселерометра (а), с выхода гироскопа (б) и восстановленная траектория движения датчика (в), где: n – номер отсчетов, a – ускорение, m/c^2 , w – угловая скорость, град/с, 1 – ускорение по оси Z, 2 – ускорение по оси X, 3 – ускорение по оси Y, 4 – угловая скорость по оси Z, 5 – угловая скорость по оси X, 6 – угловая скорость по оси Y.

на основе МЭМС-датчиков. Система базируется на использовании совокупности датчиков, расположенных с заданным шагом вдоль рабочего органа инструмента, что позволяет отслеживать

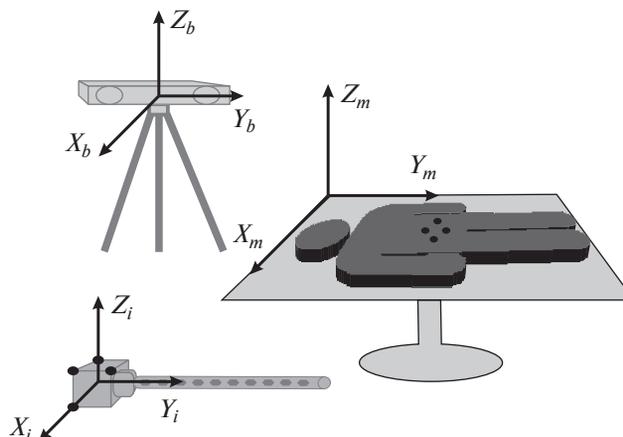


Рис. 4. Системы координат в медицинской навигационной системе, где X_i , Y_i , и Z_i – известные координаты в системе координат инструмента, X_b , Y_b , и Z_b – базовые координаты в системе координат оптической системы или механической измерительной системы, X_m , Y_m , и Z_m – глобальные координаты в системе координат пациента.

положение в пространстве каждой его точки. Предложена оригинальная методика калибровки МЭМС-датчиков, базирующаяся на алгоритме Левенберга–Марквардта, позволяющая оценить постоянные сдвиги нуля и неидентичность коэффициентов передачи каналов датчиков. Изложена методика расчета ориентации и траектории датчиков по данным акселерометра и гироскопа. Приведен пример расчета траектории движения датчика. Предложена методика отображения координат инструмента и компьютерной модели пациента в общей системе координат.

Работа выполнена с использованием ресурсов ЦКП “Экология, биотехнологии и процессы получения экологически чистых энергоносителей” Поволжского государственного технологического университета, г. Йошкар-Ола при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2021-674).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Figueras G., Urbano L., Acero A. et al.* // Proc. VII Int. Conf. Electr. Eng. (FIE 2014). (Santiago de Cuba, 2014). V. 1.
2. *Herrmann K., Nieweg O., Povoski S. et al.* Radioguided surgery. Springer, 2016. P. 57.
3. *Прудков М.И.* Основы минимально инвазивной хирургии. Монография. Екатеринбург: Изд. Урал. ун-та. 2007. 64 с.
4. *Матвеев В.В., Распопов В.Я.* Основы построения бесплатформенных инерциальных навигационных систем. СПб: ОАО “Концерн “ЦНИИ “Электронприбор”, 2009. 278 с.
5. *Желамский М.В.* Электромагнитное позиционирование подвижных объектов. Монография. М.: Физматлит, 2013. 320 с.
6. *Kong X.* Inertial navigation system algorithms for low cost IMU. PhD Thesis. Sydney: Univ. of Sydney, 2000. 178 p.
7. *Шестова Е.А., Синявская Е.Д., Финаев В.И. и др.* // Изв. ЮФУ. 2016. № 5(178). С. 30.
8. *Алалуев Р.В., Иванов Ю.В., Малютин Д.М. и др.* // Изв. Тульск. гос. ун-та. 2016. № 10. С. 223.
9. *Козин С.А., Федулов А.В., Пауткин В.Е., Баринев И.Н.* // Компоненты и технол. 2010. № 3. С. 24.
10. *Сысоева С.* // Компоненты и технол. 2010. № 5. С. 20.
11. *Калинкин А.И., Кислицына Т.С., Кудинов И.А. и др.* // Вестн. РГРТУ. 2020. № 73. С. 37.
12. *Шаврин В.В., Конаков А.С., Тисленко В.И.* // Докл. ТУСУР. 2012. № 1(25). Ч. 2. С. 265.
13. *Холопов И.С., Лютков И.А.* // Вестн. РГРТУ. 2020. № 71. С. 15.
14. *More J.* // Num. Analysis. Lect. Notes Math. 1978. V. 630. P. 105.
15. <https://www.mathworks.com/help/fusion/ref/imusensor-system-object.html>.
16. <https://www.mathworks.com/help/fusion/ug/imu-and-gps-fusion-for-inertial-navigation.html>.
17. <https://www.mathworks.com/help/fusion/ug/estimate-orientation-and-height-using-imu-magnetometer-and-altimeter.html>.
18. <https://www.mathworks.com/help/radar/ground-truth-trajectories.html>.

Optical-electronic navigation system of a flexible surgical instrument based on inertial microelectromechanical sensors

A. A. Rozhentsov^a, A. A. Baev^{a, *}, M. Halimov^a, N. N. Mitrakova^b

^a *Volga State University of Technology, Yoshkar-Ola, 420000 Russia*

^b *Endoscopic Diagnostics of the Stomach and Colon LLC, Nizhny Novgorod, 603000 Russia*

**e-mail: BaevAA@volgatech.net*

We propose an approach to the construction of an optic-electronic system for determining the position of a flexible surgical (endoscopic) instrument in three-dimensional space based on a set of inertial microelectromechanical sensors. A method for calibrating sensors based on the Levenberg–Marquardt algorithm is proposed, experimental results of calibration and measurement of the parameters of the movement of a surgical instrument are presented. A method of mating the coordinate systems of the instrument, patient and imaging system is proposed.

Ядерная физика и физика элементарных частиц. Ядерно-физические технологии

Редакторы тематического выпуска
канд. физ.-мат. наук **А. К. Власников**
канд. физ.-мат. наук **К. А. Стопани**

УДК 539.126.3

ПЕРСПЕКТИВЫ ИЗМЕРЕНИЯ КОРОТКОЖИВУЩИХ РЕЗОНАНСОВ В ЭКСПЕРИМЕНТЕ MPD НА УСКОРИТЕЛЕ NICA

© 2021 г. Д. А. Иванищев¹, Д. О. Котов¹, М. В. Малаев¹, В. Г. Рябов^{1, 2}, Ю. Г. Рябов¹, *

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение

“Петербургский институт ядерной физики имени Б.П. Константинова”

Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”, Гатчина, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

“Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

*E-mail: ryabov_yg@npi.nrcki.ru

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 27.08.2021 г.

Представлены первые результаты исследований возможности измерений различных резонансов на экспериментальной установке спектрометра MPD ускорителя NICA, а также первые оценки влияния адронной фазы на свойства резонансов при столкновениях тяжелых ионов при энергиях ускорителя NICA.

DOI: 10.31857/S0367676521120073

ВВЕДЕНИЕ

Столкновения релятивистских тяжелых ядер позволяют изучать свойства КХД материи в условиях высоких температур и плотностей. Образующаяся в таких столкновениях система эволюционирует во времени и проходит через различные стадии, начиная с ранней стадии деконфайнмента и заканчивая поздней стадией адронного газа. Измерение короткоживущих адронных резонансов позволяет изучать свойства среды на различных этапах ее развития. Из-за малых времен жизни ($1\text{--}46 \text{ фм} \cdot \text{с}^{-1}$) существенная часть резонансов распадается внутри эволюционирующей системы. Измерение масс и ширин резонансов может позволить определить их свойства в среде. Ряд теоретических моделей предсказывает изменение масс и ширин резонансов в результате восстановления киральной симметрии. Кроме того, перерассеяние дочерних частиц с окружающими адронами может изменить дифференциальные выходы и спектральные характеристики резонансов, измеренные в адронных каналах распада. Резонансы, обладающие различными массами и кварковыми составами, также могут помочь лучше понять механизмы, ответственные за увеличение выхода странности в ядерных столкновениях. Помимо этого, резонансы вносят важный вклад в систематическое изучение избыточного выхода барионов в области промежуточных поперечных импульсов и зависимости энер-

гетических потерь партонов от их типа в области больших поперечных импульсов.

Строящийся коллайдер NICA в Дубне позволит изучать взаимодействия тяжелых ядер при энергиях нуклон-нуклонных столкновений в системе центра масс равных 4–11 ГэВ. Систематического изучения свойств короткоживущих резонансов в ядерных столкновениях в этой области энергий никогда не проводилось как экспериментально, так и теоретически. Однако, подобные исследования проводились при существенно более высоких энергиях взаимодействия в экспериментах NA49 [1] на ускорителе SPS (ЦЕРН, Швейцария), PHENIX [2] и STAR [3] на коллайдере RHIC (БНЛ, США) и в эксперименте ALICE [4] на коллайдере LHC (ЦЕРН, Швейцария). Несмотря на большую разницу в энергиях ядерных столкновений (20–5000 ГэВ), исследования, проведенные на данных установках, показали качественно схожие результаты. Экспериментально измеряемые свойства короткоживущих резонансов оказались чрезвычайно чувствительными к свойствам среды, образующейся в ядерных столкновениях.

Измеренные выходы короткоживущих резонансов со временами жизни $\tau < 20\text{--}30 \text{ фм} \cdot \text{с}^{-1}$ оказались подавленными в области малых поперечных импульсов. Соответственно, интегральные выходы таких резонансов как $\rho(770)^0$ [5], $K^*(892)^0$ [6–9] и $\Lambda(1520)$ [10–12] оказались подавленными на 20–50% в центральных столкновени-

ях тяжелых ядер ($Au + Au$, $Pb + Pb$). При этом измерения для более долгоживущих резонансов таких как $\phi(1020)$ [13–17] и $\Sigma(1385)^\pm$ [18, 19] не обнаружили подобного эффекта. Эффект подавления был объяснен рассеянием дочерних частиц в плотной адронной среде, возникающей после химической заморозки, с последующей потерей дочерних частиц в результате неупругих взаимодействий или разрушения угловых корреляций между дочерними частицами в результате неупругих взаимодействий. В данном подходе эффект перерассеяния играет тем большую роль, чем дольше дочерние частицы находятся в адронной среде. Отсюда и возникает зависимость величины эффекта от времени жизни самого резонанса, времени жизни и плотности адронной фазы взаимодействия тяжелых ядер. Измерения, выполненные для различных резонансов, позволили оценить время жизни адронной фазы ($\tau \geq 2 \text{ фм} \cdot \text{с}^{-1}$) и ее свойства, что явилось чрезвычайно важным результатом для проверки и настройки параметров теоретических моделей и генераторов событий [20–22]. Эксперименты также не обнаружили существенных модификаций формы восстановленных пиков резонансов в адронных каналах распада, что говорит о недостаточной чувствительности измерений или об отсутствии существенного влияния ожидаемого восстановления киральной симметрии и перерассеяния адронов на восстанавливаемые формы пиков [9, 13, 16, 23, 24]. Изменение формы пика $\rho(770)^0$ -мезона было обнаружено в лептонных каналах распада ($\rho(770)^0 \rightarrow e^+e^-/\mu^+\mu^-$) в столкновениях тяжелых ядер на ускорителях SPS [25–28] и RHIC [29–31]. Тем не менее, лептонные и адронные каналы распада ρ -мезона могут быть по-разному чувствительными к различным стадиям взаимодействия ядер. Например, все пионные пары от ρ -мезонов, распавшихся в канал $\rho \rightarrow \pi^+\pi^-$ на стадии восстановления киральной симметрии, могли оказаться разрушенными из-за перерассеяния пионов, и, в конечном состоянии измеряются, в основном, ρ -мезоны, образовавшиеся в процессе рекомбинации заряженных пионов в адронном газе. Отсутствие значимых модификаций для спектральных свойств резонансов, измеряемых в адронных каналах распада, является отдельным интересным экспериментальным результатом, требующим своего теоретического описания.

Описанные выше экспериментальные результаты для короткоживущих резонансов хорошо согласуются с предсказаниями гибридного генератора событий (EPOS3 + UrQMD) [20]. При этом подобные модели показали важность процессов, происходящих в адронной фазе, для правильной интерпретации результатов, получаемых для колликативных потоков частиц [32, 33], подавления выхода слабосвязанных состояний кваркония [34] и др. Как мы можем видеть, основные измерения

резонансов были получены в экспериментах STAR на RHIC и эксперименте ALICE на LHC. Все измерения резонансов основаны на измерении треков и потерь энергии в время-проекционной камере (TPC), дополнительная идентификация частиц проводилась с помощью времяпролетной системы. Экспериментальная установка эксперимента MPD принципиально очень похожа на установки, реализованные в упомянутых экспериментах и, на первый взгляд, MPD имеет все возможности для измерения резонансов. В конечном счете способность MPD измерять резонансы будет зависеть от сечений рождения частиц, уровней фона и реальной производительности детектора.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДЕТЕКТОРА MPD ИЗМЕРЯТЬ РЕЗОНАНСЫ

В отсутствие экспериментальных данных для энергий ускорителя NICA мы вынуждены полагаться на модели и генераторы событий для оценок выхода резонансов и уровня фона. Выбор генераторов событий очень важен. Во-первых, генераторы должны включать в себя интересующие нас резонансы. Они должны генерировать или иметь возможность быть настроенным для генерации реалистичных дифференциальных выходов фоновых частиц и резонансов. В идеале они должны воспроизводить эффекты восстановления киральной симметрии и моделировать адронные каскады.

Как уже упоминалось выше, результаты для короткоживущих резонансов, полученные на работающих экспериментах, хорошо согласуются с предсказаниями гибридного генератора событий (EPOS3 + UrQMD) [20], предполагающего образование кварк-глюонной плазмы в ядро – ядерных взаимодействиях при энергиях коллайдеров RHIC и LHC, и описывающего адронные перерассеяния в конечном состоянии с помощью UrQMD. Поэтому на первом этапе работы нами был выбран генератор событий UrQMD, с помощью которого мы моделировали столкновения ядер золота при энергии 11 ГэВ в системе центра масс системы (AuAu@11ГэВ). Кроме того, выходные данные генератора событий UrQMD позволяют отследить судьбу каждой из сгенерированных частиц.

Для изучения эффектов адронной фазы, заложенных в генератор UrQMD для энергий ускорителя NICA, применялась следующая схема. Изучалось несколько резонансов с разным временем жизни от $\rho(770)^0$ -мезона с временем жизни $1 \text{ фм} \cdot \text{с}^{-1}$ до $\phi(1020)$ -мезона с временем жизни $46 \text{ фм} \cdot \text{с}^{-1}$. Для каждой частицы строились спектры рождения по поперечному импульсу для двух случаев: с учетом рекомбинации и рассеяния в адронной фазе и без учета данных эффектов. При-

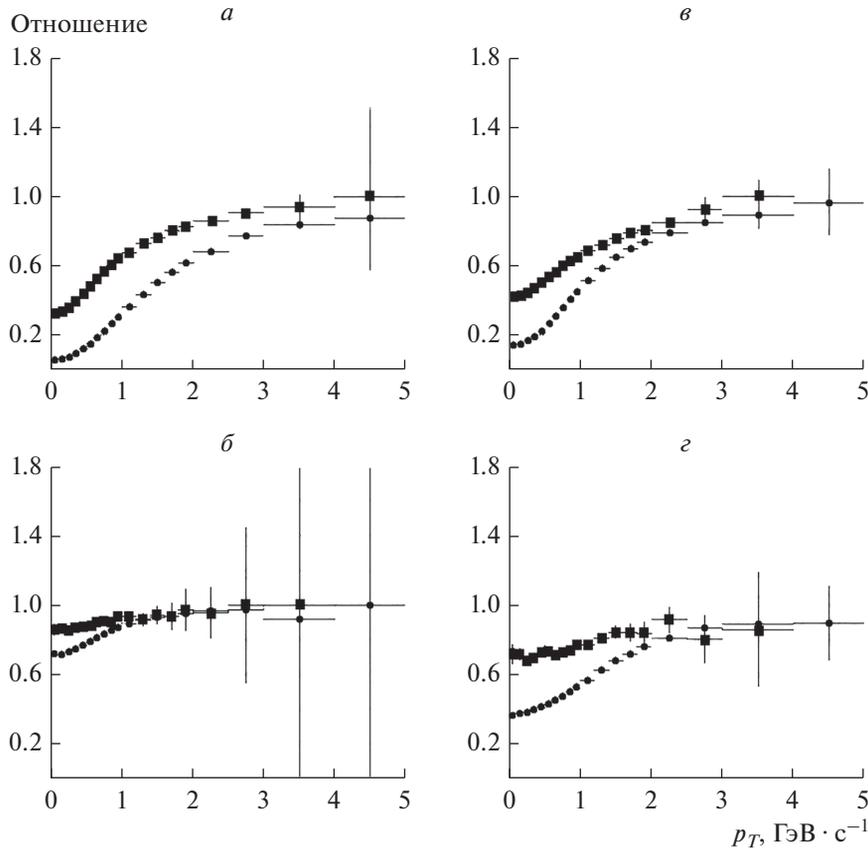


Рис. 1. Рассчитанные отношения выходов резонансов $\rho(770)^0$ (а), $\phi(1020)$ (б), $K^*(892)^0$ (в), $\Lambda(1520)$ (г) в зависимости от поперечного импульса с учетом и без учета эффектов адронной фазы взаимодействия. Кружочками показаны вычисления для центральных столкновений, квадратами – для периферийных столкновений тяжелых ядер.

чем, спектры строились отдельно для центральных и периферийных событий (столкновения с прицельным параметром менее 5 фм считались центральными, столкновения с прицельным параметром, большим 10 фм, считались периферийными). Отношения этих спектров должны были показать, как адронная фаза влияет на спектры рождения частиц. Результаты вычислений показаны на рис. 1. График на рис. 1а показывает отношения выходов $\rho(770)^0$ -мезона для центральных и периферийных столкновений. Для центральных столкновений мы наблюдаем очень сильное подавление выхода мезонов с малым импульсом. Для периферийных столкновений мы также наблюдаем значительное подавление при малом импульсе. При промежуточном импульсе эффекты среды не наблюдаются, отношение примерно равно единице. Результаты аналогичных расчетов для $\phi(1020)$ -мезона показаны на рис. 1б. В центральных столкновениях мы не наблюдаем какого-либо подавления выхода мезонов с малым значением импульса. Для периферийных столкновений мы также не наблюдаем никаких эффектов среды. Результаты расчетов для мезонов с промежуточным временем

жизни ($K^*(892)^0$ и $\Lambda(1520)$) показаны на рис. 1в, 1г. Полученные результаты соответствуют нашим ожиданиям. Самый короткоживущий $\rho(770)^0$ -мезон сильнее подвержен влиянию адронной фазы. Влияние адронной фазы более выражено в центральных столкновениях ядер по сравнению с периферийными столкновениями.

В качестве следующего шага мы изучали возможности установки MPD для измерения резонансов. Для этого мы использовали тот же генератор событий UrQMD, с помощью которого смоделировали несколько миллионов столкновений ядер золота при энергии ускорителя NICA (11 ГэВ в системе центра масс). Все интересующие резонансы были объявлены как стабильные частицы для сохранения информации о родительских частицах в цепочке моделирования и возможности оценить эффективность восстановления резонанса в экспериментальной установке. Затем мы моделировали прохождение частиц через детектор MPD, используя программный пакет MPDROOT, созданный на базе GEANT [35]. Этот программный пакет был специально разработан для корректного описания геометрии, разрешения и материа-

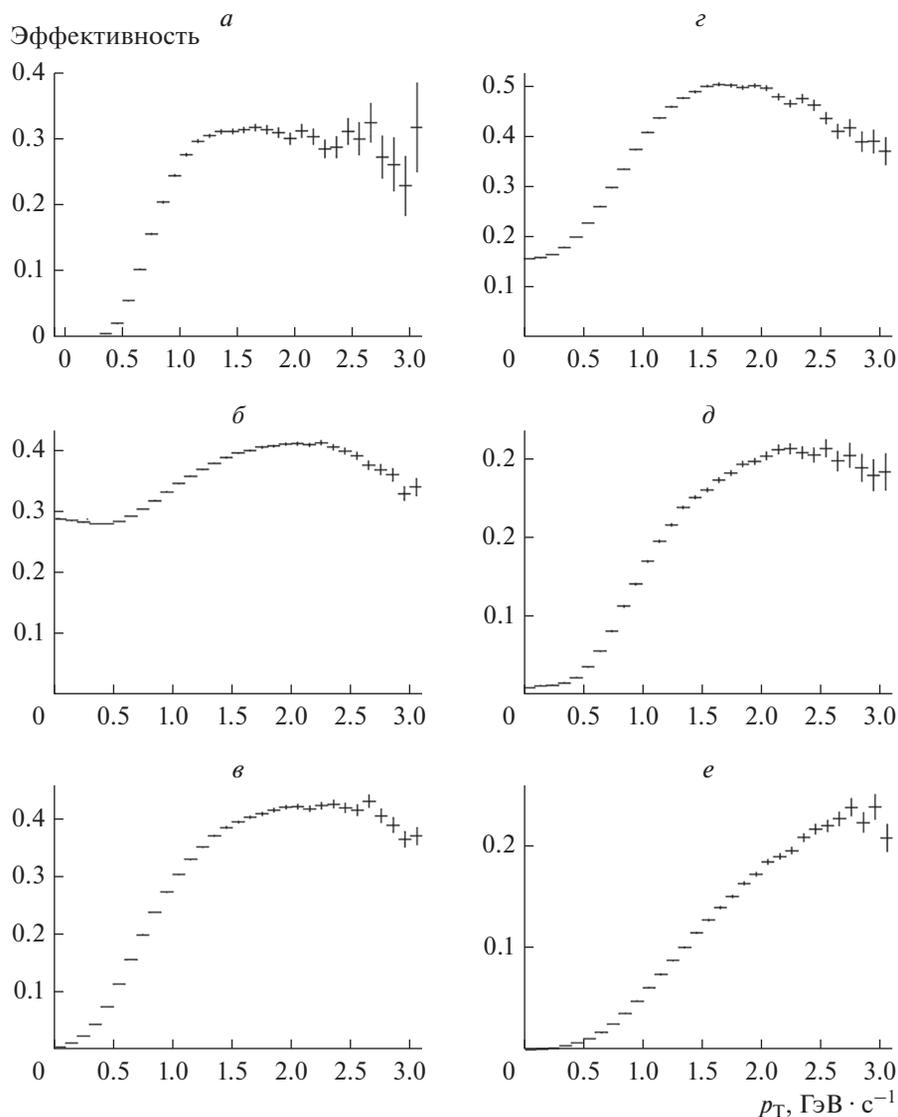


Рис. 2. Рассчитанная эффективность восстановления резонансов экспериментальной установкой MPD: *a* – $\phi(1020)$, *б* – $\rho(770)^0$, *в* – $K^*(892)^\pm$, *г* – $K^*(892)^0$, *д* – $\Lambda(1520)$, *е* – $\Sigma(1385)^\pm$.

лов экспериментальной установки MPD. Входными параметрами для MPDROOT являются характеристики изначальных частиц, такие как координаты точки рождения, полный импульс, заряд, масса, каналы распада и т.д. Выборка частиц создается с помощью Монте-Карло генераторов событий (UGQMD в нашем случае). На следующем этапе в задачи программы входит моделирование прохождения частиц, а также всех продуктов их распада или взаимодействий через экспериментальную установку MPD, моделирование откликов детекторов на уровне отдельных каналов электроники.

Результаты вычислений эффективности регистрации резонансов ($\phi(1020)$, $\rho(770)^0$, $K^*(892)^\pm$, $K^*(892)^0$, $\Lambda(1520)$, $\Sigma(1385)^\pm$) экспериментальной

установкой спектрометра MPD в зависимости от поперечного импульса частицы представлены на рис. 2*a–e*). Для ϕ -мезона (рис. 2*a*) мы можем видеть низкую эффективность регистрации при малых импульсах. Это объясняется небольшой разницей масс между ϕ -мезоном и двумя каонами в конечном состоянии. Затем эффективность увеличивается с поперечным импульсом и достигает уровня 30–35%. При больших значениях поперечного импульса эффективность снижается из-за уменьшения вероятности идентифицировать частицу (каон в нашем случае). Для $K^*(892)^0$ (рис. 2*б*) эффективность увеличивается с ростом p_T , достигает максимума ~40%, а затем начинает уменьшаться по той же причине падения вероятности идентификации. Такое поведение типично прак-

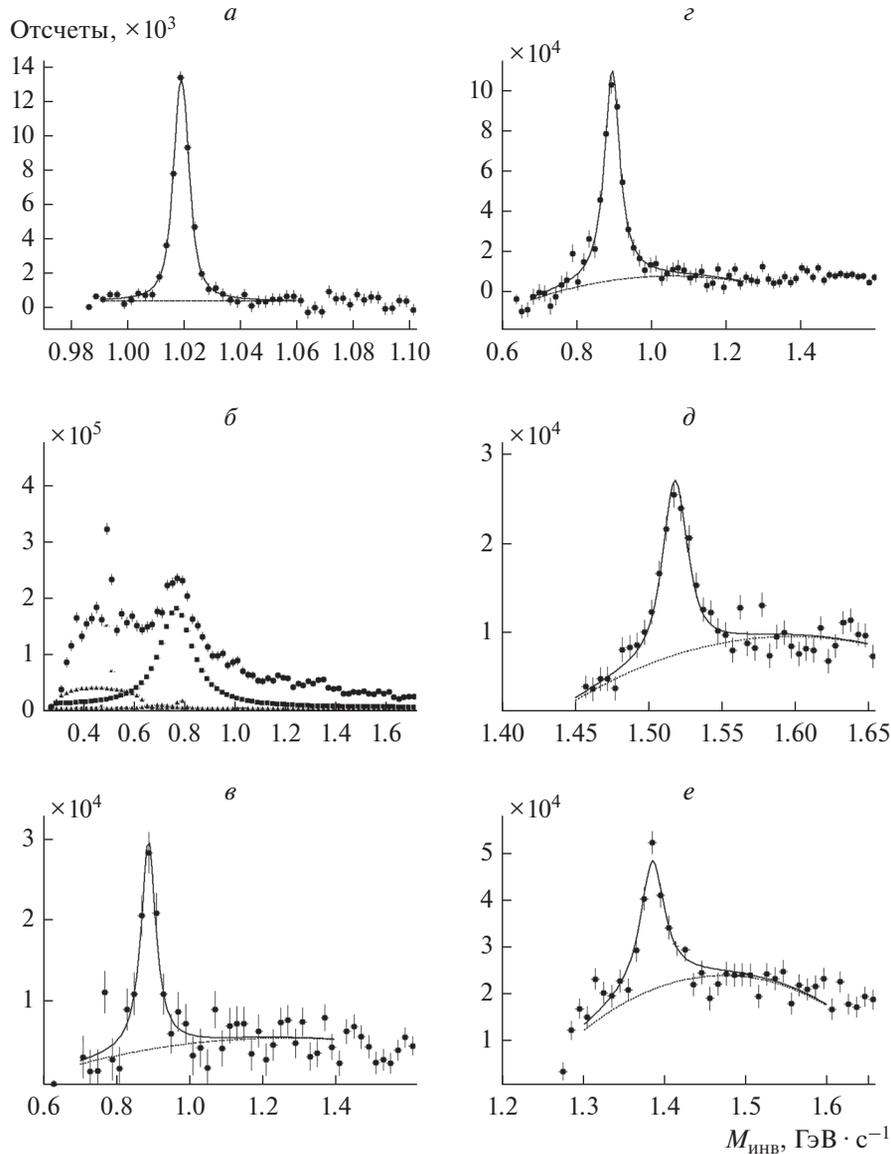


Рис. 3. Примеры спектров инвариантной массы после вычитания некоррелированного фона для шести резонансов: $a - \phi(1020)$, $b - \rho(770)^0$, $e - K^*(892)^\pm$, $c - K^*(892)^0$, $d - \Lambda(1520)$, $e - \Sigma(1385)^\pm$. Сигнал аппроксимировался сложной функцией, состоящей из функции Гаусса (сигнал) и параболы (остаточный фон).

тически для всех остальных резонансов. $\rho(770)^0$ -мезон (рис. 2в) имеет наибольшую из всех эффективность при низком импульсе, максимальная эффективность составляет около 40%, и затем начинает падать.

На рис. 3 приведены примеры спектров инвариантной массы с пиками, соответствующими резонансам ($\phi(1020)$, $\rho(770)^0$, $K^*(892)^\pm$, $K^*(892)^0$, $\Lambda(1520)$, $\Sigma(1385)^\pm$) для интервала поперечного импульса от 1 до 1.2 ГэВ \cdot с $^{-1}$. Комбинаторный фон оценивался, используя технику смешивания событий. Для этого мы смешали каждое событие с другими 10 событиями, имеющими схожую топологию, а именно – проекции вершин взаимодей-

ствий на ось пучка должны были быть ближе 2 см, множественности событий должны были совпадать в пределах 20 треков. Оцененный фон вычитался из спектра инвариантной массы. Результат такого вычитания и представлен на рис. 3 для всех резонансов. Хорошо различимый пик виден для каждого резонанса. Для ρ -мезона спектр инвариантной массы имеет сложную форму и включает в себя вклады различных распадающихся частиц, таких как K_s , K^* , ω , f_0 , f_2 . Тем не менее, этот фон может быть оценен сложной функцией, которая содержит остаточный фон и измеренные заранее в эксперименте MPD вклады K^* , ω и K_s .

Рассмотрение спектров инвариантной массы позволяют нам сделать вывод, что сигналы от распада резонансов могут быть восстановлены практически при нулевых значениях поперечного импульса, что делает возможным изучение эффектов, проявляющихся при малых значениях p_T . Полученные результаты при больших значениях поперечных импульсах обусловлено исключительно имеющейся статистикой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные результаты, полученные для резонансов, вносят важный вклад в изучение свойств среды, образующейся в столкновениях релятивистских тяжелых ядер, и представляют большой интерес для научной общественности [36, 37]. В этой работе мы показали возможность изучения резонансов во взаимодействиях ядер при энергиях коллайдера NICA с использованием экспериментальной установки MPD.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-02-40038) и поддержана НИЯУ МИФИ в рамках программы повышения конкурентоспособности (контракт No. 02.a03.21.0005, 27.08.2013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bachler J., Barna D., Barnby L.S. et al. (NA49 Collaboration)*. Status and future program of the NA49 experiment: Addendum 2 to proposal SPSLC/P264. CERN-SPSC.98.4. Geneva: CERN, 1998.
2. *Adcox K., Adler S.S., Aizawa M. et al. (PHENIX Collaboration)* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. 2003. V. 499. P. 469.
3. *Bergsma F., Blyth C.O., Brown R.L. et al. (STAR Collaboration)* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. 2003. V. 499. P. 633.
4. *Aamodt K., Abrahantes Quintana A., Achenbach R. et al. (ALICE Collaboration)* // J. Instrum. 2008. V. 3. Art. No. S08002.
5. *Acharya S., Torres-Acosta F., Adamova D. et al. (ALICE Collaboration)*. Production of the $\rho(770)^0$ meson in pp and Pb-Pb collisions at $\sqrt{s_{NN}} = 2.76$ TeV. Geneva: CERN-EP, 2018. P. 106.
6. *Adams J., Aggarwal M.M., Ahammed Z. et al. (STAR Collaboration)* // Phys. Rev. C. 2005. V. 71. Art. No. 064902.
7. *Adam J., Adamová D., Aggarwal M.M. et al. (ALICE Collaboration)* // Eur. Phys. J. C. 2016. V. 76. No. 5. P. 245.
8. *Adam J., Adamová D., Aggarwal M.M. et al. (ALICE Collaboration)* // Phys. Rev. C. 2017. V. 95. No. 6. Art. No. 064606.
9. *Abelev B., Adam J., Adamová D. et al. (ALICE Collaboration)* // Phys. Rev. C. 2015. V. 91. Art. No. 024609.
10. *Abelev B.I., Aggarwal M.M., Ahammed Z. et al. (STAR Collaboration)* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. Art. No. 132301.
11. *Abelev B.I., Aggarwal M.M., Ahammed Z. et al. (STAR Collaboration)* // Phys. Rev. C. 2008. V. 78. Art. No. 044906.
12. *Acharya S., Torres-Acosta F., Adamova D. et al. (ALICE Collaboration)*. Suppression of $\Lambda(1520)$ resonance production in central Pb-Pb collisions at $\sqrt{s_{NN}} = 2.76$ TeV. Geneva: CERN-EP, 2018. P. 116.
13. *Abelev B.I., Aggarwal M.M., Ahammed Z. et al. (STAR Collaboration)* // Phys. Rev. C. 2009. V. 79. Art. No. 064903.
14. *Adams J., Adler C., Aggarwal M.M. et al. (STAR Collaboration)* // Phys. Lett. B. 2005. V. 612. P. 181.
15. *Adare A., Afanasiev S., Aidala C. et al. (PHENIX Collaboration)* // Phys. Rev. D. 2011. V. 83. Art. No. 052004.
16. *Adler S.S., Afanasiev S., Aidala C. et al. (PHENIX Collaboration)* // Phys. Rev. C. 2005. V. 72. Art. No. 014903.
17. *Adare A., Aidala C., Ajitanand N.N. et al. (PHENIX Collaboration)* // Phys. Rev. C. 2015. V. 92. No. 4. Art. No. 044909.
18. *Abelev B., Adam J., Adamova D. et al. (ALICE Collaboration)* // Eur. Phys. J. C. 2015. V. 75. No. 1. P. 1.
19. *Adamova D., Aggarwal M.M., Aglieri Rinella G. et al. (ALICE Collaboration)* // Eur. Phys. J. C. 2017. V. 77. No. 6. P. 389.
20. *Knospe A.G., Markert C., Werner K. et al.* // Phys. Rev. C. 2016. V. 93. No. 1. Art. No. 014911.
21. *Torrieri G., Rafelski J.* // J. Phys. G. 2002. V. 28. P. 1911.
22. *Markert C., Torrieri G., Rafelski J.* // AIP Conf. Proc. 2002. V. 631. P. 533.
23. *Aggarwal M.M., Ahammed Z., Alakhverdyants A.V. et al. (STAR Collaboration)* // Phys. Rev. C. 2011. V. 84. Art. No. 034909.
24. *Alt C., Anticic T., Baatar B. et al. (NA49 Collaboration)* // Phys. Rev. C. 2008. V. 78. Art. No. 044907.
25. *Agakichiev G., Baur R., Breskin A. et al. (CERES Collaboration)* // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 75. P. 1272.
26. *Adamova D., Agakichiev G., Antończyk D. et al.* // Phys. Lett. B. 2008. V. 666. No. 5. P. 425.
27. *Arnaldi R., Averbeck R., Banicz K. et al. (NA60 Collaboration)* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. Art. No. 162302.
28. *Arnaldi R., Banicz K., Borer K. et al. (NA60 Collaboration)* // Eur. Phys. J. C. 2009. V. 61. P. 711.
29. *Adameczek L., Adkins J.K., Agakishiev G. et al. (STAR Collaboration)* // Phys. Rev. C. 2015. V. 92. No. 2. Art. No. 024912.
30. *Huang B.* // Acta Phys. Polon. Supp. 2012. V. 5. P. 471.
31. *Adare A., Aidala C., Ajitanand N.N. et al. (PHENIX Collaboration)* // Phys. Rev. C. 2016. V. 93. No. 1. Art. No. 014904.
32. *Adare A., Aidala C., Ajitanand N.N. et al. (PHENIX Collaboration)* // Phys. Rev. C. 2018. V. 97. Art. No. 064904.

33. *Ma G.L., Ma Y.G., Sa B.H. et al.* // arXiv: nucl-th/0505034v1. 2005.
34. *Adare A., Aidala C., Ajitanand N.N. et al. (PHENIX Collaboration)* // Phys. Rev. C. 2017. V. 95. No. 3. Art. No. 034904.
35. *Brun R., Hagelberg R., Hansroul M., Lassalle J.C.* GEANT: simulation program for particle physics experiments. Preprint CERN-DD-78-2-REV. Geneva: CERN, 1978.
36. *ALICE Collaboration* // CERN Courier. 2015. V. 55. No. 2. P. 9.
37. *ALICE Collaboration* // CERN Courier. 2017. V. 57. No. 6. P. 10.

Study of the short-lived resonance production and reconstruction with the MPD experiment at NICA

D. A. Ivanishchev^a, D. O. Kotov^a, M. V. Malaev^a, V. G. Riabov^{a, b}, Yu. G. Ryabov^{a, *}

^a *National Research Center "Kurchatov Institute" – Petersburg Nuclear Physics Institute, Gatchina, 188300 Russia*

^b *National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia*

**e-mail: ryabov_yg@pnpi.nrcki.ru*

We present results of UrQMD based studies of the influence of the hadronic phase on the measured properties of resonances in heavy ion collisions at NICA energies. Moreover, we discuss prospects for resonance measurements in the MPD experimental setup and results of the feasibility studies obtained using Monte Carlo simulation of the detector performance.

УДК 539.18:539.1.07

ИССЛЕДОВАНИЕ НАКОПЛЕНИЕ ГАДОЛИНИЯ В ГЛИОМНЫХ ОПУХОЛЯХ ГОЛОВНОГО МОЗГА ЧЕЛОВЕКА ДЛЯ ГАДОЛИНИЙ-НЕЙТРОН-ЗАХВАТНОЙ ТЕРАПИИ

© 2021 г. Г. А. Кулабдуллаев^{1, *}, А. А. Ким¹, Г. А. Абдуллаева¹, Г. Т. Джураева¹, И. И. Садыков¹,
Б. Х. Ярматов¹, М. И. Салимов¹, Р. Т. Кадырбеков², Н. Р. Кадырбеков², И. Р. Мавлянов³

¹Институт ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент, Узбекистан

²Республиканский научный центр нейрохирургии, Ташкент, Узбекистан

³Ташкентская медицинская академия, Ташкент, Узбекистан

*E-mail: kulabdullaev@inp.uz

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 27.08.2021 г.

Определено накопление гадолиния в глиомных опухолях мозга человека после однократного внутривенного введения магневиста. Исследование выполнено на образцах, удаленных во время стандартных операций глиомных опухолей головного мозга человека. Во всех пяти исследованных образцах гадолиний присутствовал в концентрации от 0.0093 до 0.2384 нг · мг⁻¹ (ppm) опухолевой ткани.

DOI: 10.31857/S0367676521120188

ВВЕДЕНИЕ

Гадолиний является одним из перспективных элементов для применения в современных бинарных технологиях лучевой терапии злокачественных опухолей. Одной из бинарных технологий лучевой терапии является гадолиний-нейтрон-захватная терапия (Gd-НЗТ). Gd-НЗТ является одним из направлений нейтрон-захватной терапии (НЗТ), которая показала благоприятные результаты при лечении злокачественных опухолей высокой степени [1–6]. Пока Gd-НЗТ не применяется в клинической практике из-за нерешенных технических проблем, одной из которых является определение поглощенной дозы. В Gd-НЗТ терапевтический эффект обусловлен действием вторичных частиц, возникающих при облучении ядер ^{nat}Gd тепловыми нейтронами. Природный Gd состоит из шести стабильных нуклидов. Среди них, ¹⁵⁵Gd и ¹⁵⁷Gd обладают отличными нейтрон-захватными свойствами, т.е. сечениями захвата тепловых нейтронов 60800 и 255000 барн, соответственно, который примерно в 15.84 и 66.4 раз больше, чем сечение захвата ¹⁰B. Содержание этих изотопов в ^{nat}Gd составляют ¹⁵⁵Gd – 15.10% и ¹⁵⁷Gd – 15.70%. Сечения ядерных реакций для других изотопов небольшие в сравнении с этими изотопами, поэтому ими можно пренебречь при вычислениях поглощенной дозы. При захвате нейтронов этими изотопами образу-

ется возбужденные ядра ¹⁵⁶Gd и ¹⁵⁸Gd, при распаде которых испускается мгновенное гамма-излучение с энергиями 0.08–7.8 МэВ. Это гамма-излучение сопровождается эмиссией электронов внутренней конверсии в диапазоне энергий от 79 кэВ до 6.9 МэВ [7]. После вылета электронов внутренней конверсии (ЭВК) при перестройке электронных орбит возникают рентгеновское излучение или конкурентные низкоэнергетические оже-электроны. С помощью моделирования было показано, что при реакции захвата одного нейтрона в ¹⁵⁷Gd происходит выход 5.0 оже-электронов, 1.8 гамма-квантов, 0.69 ЭВК, 0.84 рентгеновских фотонов, 5.5 свободносвязанных рентгеновских лучей и 1.0 ядро отдачи [7]. Проведенные нами и другими авторами исследования по оценке возникающих излучений при Gd-НЗТ показали чрезвычайную сложность точного определения поглощенной дозы [8]. Терапевтическая эффективность Gd-НЗТ также зависит еще от накопления достаточной концентрации Gd в опухолевых клетках. Использование ^{nat}Gd в качестве внутривенного контрастного вещества для магнитно-резонансной томографии злокачественных опухолей показывает наличие большой концентрации гадолиния в некоторых опухолях головного мозга и в окружающих их отеках мозга. Но как показывают исследования [9, 10], эти соединения плохо удерживаются в опухолевых клетках. Несмотря на разработку биосовместимых

макромолекулярных соединений и наночастиц [11–15] для устранения этих недостатков, эта проблема еще не решена. В терапевтический эффект GdHЗТ основной вклад вносят оже-электроны, которые имеют малые энергии и высокую линейную передачу энергии (ЛПЭ). Поэтому радиобиологическая эффективность для оже-электронов зависит от местоположения их излучателя по отношению к ДНК и ее значение может составлять больше единицы, если атомы Gd связаны с ДНК. Оже-электроны вызывают биологическое повреждение прямым путем через ионизацию, а также непрямым путем за счет образования свободных радикалов в ДНК [7, 17]. Поэтому используемые соединения с Gd должны эффективно попадать во внутриклеточный объем и мигрировать как можно ближе к ядру клетки. По мнению некоторых авторов [18–20] коммерческие хелатные соединения Gd (такие как Gd-DTPA) не подходят в качестве эффективного агента для GdHЗТ. Недостаточно изучен вклад мгновенного гамма-излучения в поглощенную дозу, который обычно считается незначительным. В работе [21] было отмечено, что для правильной дозиметрии GdHЗТ должны учитываться как микроскопическая часть дозы, доставляемая низкочастотными электронами малого радиуса действия, так и макроскопическая часть, доставляемая мгновенными γ -излучениями. Проведенные нами ранее исследования [8, 22] показали, что выход γ -квантов с энергиями от 1–400 кэВ в спектрах распада в изотопах ^{156}Gd и ^{158}Gd почти одинаковый и вносит заметный вклад в поглощенную дозу. Также было показано, что для вызывания некроза опухолей при GdHЗТ необязательно связывание атомов Gd с ДНК [22]. Этот результат можно также объяснить свойствами и характеристиками нашего пучка эпитепловых нейтронов [23]. Сложность спектров излучения нейтрон-захватной реакции гадолиния требует проведения тщательных исследований как *in vitro*, так и *in vivo* до введения GdHЗТ в клиническую практику. Оценка терапевтической дозы, доставляемая микроскопически (в соседние клетки) короткодействующими электронами с низкой энергией и макроскопически, γ -лучами на длинных расстояниях от участка эмиссии излучения, является задачей, который лежит в основе дальнейших исследований GdHЗТ. Как показывают наши расчеты поглощенной дозы с помощью кермы — аналога поглощенной дозы, в поглощенную дозу основной вклад вносят вторичные частицы, возникающие в Gd при реакции захвата нейтронов, число которых зависит от концентрации Gd в биологической ткани [23]. Поэтому от точного определения концентрации Gd зависит терапевтическая эффективность GdHЗТ. Пациенты с опухолями головного мозга могут проходить

процедуру МРТ несколько раз. Обычно такие пациенты проходят 2–3 процедуры МРТ с контрастными Gd-содержащими веществами до лечения. Поэтому вызывает интерес исследование накопление Gd в глиомных опухолях пациентов для проведение успешной GdHЗТ. Целью настоящей работы является исследование накопление Gd в глиомных опухолях головного мозга человека.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Нами было проведено предварительное исследование для того, чтобы точно установить количество накопленного гадолиния в опухолях головного мозга человека после однократного стандартного введения магневиста при МРТ-диагностировании опухолей. Исследование проводилось с использованием опухолевого материала, удаленного во время хирургической операции. У всех пациентов, включенных в исследование, было получено письменное информированное согласие. Операции по удалению опухолей проводили под общим интубационным наркозом. После краниотомии черепа производили энцефалотомию. Затем производился доступ к опухоли. С применением микрохирургической техники производилась диссекция опухоли от мозговой ткани и удаление кусочками. Часть удаленной опухоли фиксировали в 10% формалине для стандартного гистологического анализа. Из удаленных фрагментов опухолей вырезали образцы и помещали в чистые стеклянные флаконы и замораживали в холодильнике при -18°C без добавления физраствора или любой другой жидкости. Эти образцы взвешивали, затем лиофилизировали и снова взвешивали, чтобы определить сухой вес образцов. Затем эти образцы были высушены для анализа. Лиофилизированные образцы отбирали по 100 мг и помещали в полиэтиленовые пакетики, герметично запаивали и заворачивали в алюминиевую фольгу. Образец сравнения готовили добавлением известного количества гадолиния в образец ткани, не содержащей гадолиния изначально. Для этого использовали раствор препарата “магневист” с известной концентрацией гадолиния.

Для исследования 5 пациентам с операционными опухолями головного мозга была проведена одна процедура МРТ с усилением магневиста в течение различного времени до операции. Для контрольной группы 2 больных с операбельными опухолями головного мозга была выбрана процедура МРТ без усиления препаратами, содержащими гадолиний. У выбранных пациентов не было клинических симптомов почечной или печеночной недостаточности. Для всех пациентов были собраны изображения МРТ. Для определения следовых количеств гадолиния на уровне ppm и ниже мы использовали нейтронно-активационный метод анализа, который по количеству опреде-

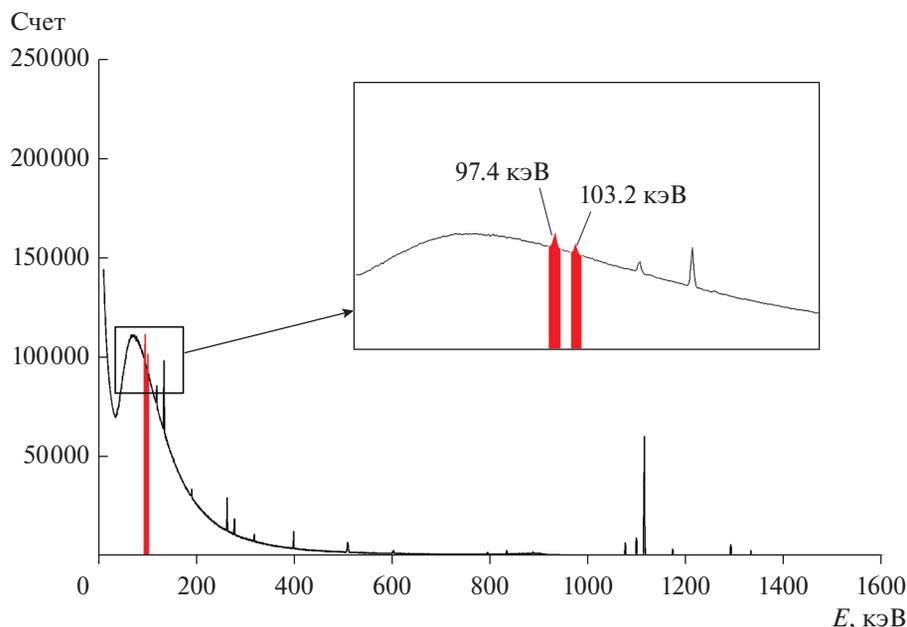


Рис. 1. Спектр гамма-излучения образца ткани, облученного нейтронами. Время облучения 2 ч, плотность потока нейтронов $5 \cdot 10^{13} \text{ (см}^2 \cdot \text{с)}^{-1}$, время выдержки 3 нед., время измерения 3 ч.

ляемых элементов и чувствительности не уступает обычно широко используемому масс-спектрометрическому методу, а по некоторым параметрам даже превосходит его. Подготовленные образцы вместе с образцом сравнения, помещенные в кварцевую ампулу, облучали в вертикальном канале ядерного реактора ВВР-СМ (ИЯФ, Ташкент). Плотность потока нейтронов составляла $5 \cdot 10^{13} \text{ н} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Образцы облучали в течение 2 ч.

После облучения образцы выдерживали в течение 3 нед., после чего измеряли гамма-активность радионуклидов с помощью гамма-спектрометра Canberra, состоящего из полупроводникового детектора из высокочистого германия GC2018 и многоканального анализатора DSA1000. Измерение и обработку спектров проводили с помощью программного пакета Genie2000. Для идентификации и расчета содержания гадолиния использовали гамма линии ^{153}Gd с энергией 94.7 и 103.2 кэВ (рис. 1). Исследуемые образцы и образец сравнения измеряли в идентичной геометрии. Для расчета содержания гадолиния использовали относительный метод.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В исследуемую группу было включено 5 пациентов мужского пола в возрасте от 30 до 58 лет, а в контрольную группу было включено 2 пациента мужского пола в возрасте от 37 до 39 лет. В табл. 1 приведены данные отобранных для исследования пациентов.

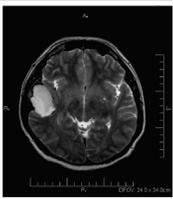
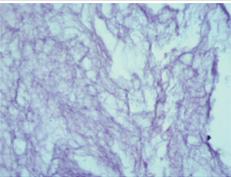
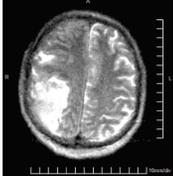
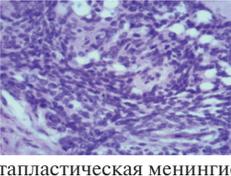
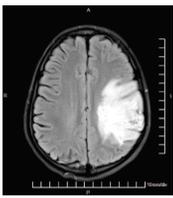
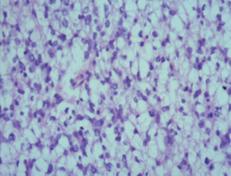
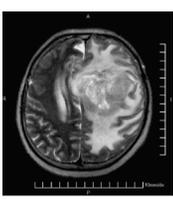
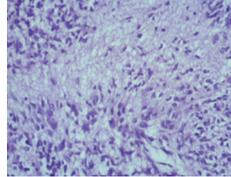
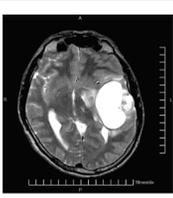
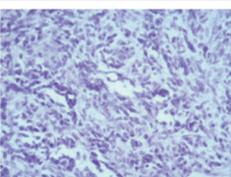
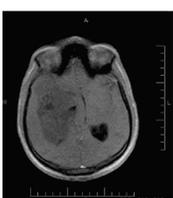
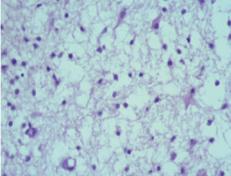
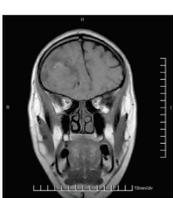
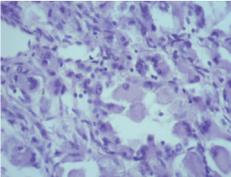
Как мы отмечали выше, для определения содержания гадолиния в исследованных образцах использовали относительный инструментальный нейтронно-активационный метод. Естественный гадолиний состоит из смеси шести стабильных изотопов, три из которых вступают в реакцию (n, γ) и образуют радиоактивные изотопы гадолиния [24].

Как видно из табл. 2 и 3, с учетом периода полураспада и выхода гамма-излучения наиболее удобным в качестве аналитического радионуклида на первый взгляд является ^{159}Gd с периодом полураспада 18 ч. Однако из-за высокого содержания фосфора в анализируемых образцах ткани, повышенный фон гамма-излучения, обусловленный образованием ^{32}P , делает практически невозможным определение гадолиния по радионуклиду ^{159}Gd . Поэтому в качестве аналитического радионуклида для идентификации и количественного определения гадолиния использовали радионуклид ^{153}Gd ($T_{1/2} = 242$ сут), который образуется по реакции $^{152}\text{Gd}(n, \gamma)^{153}\text{Gd}$ с высоким сечением активации и имеет гамма-линии с энергией 97.4 и 103.2 кэВ (рис. 1).

Полученные данные по концентрации гадолиния в образцах опухолей мозга человека представлены в табл. 4.

Нами было обнаружено, что во всех пяти исследованных образцах было обнаружено присутствие гадолиния в концентрации от 0.0093 до 0.2384 $\text{нг} \cdot \text{мг}^{-1}$ (ppm) опухолевой ткани. При этом

Таблица 1. Диагностические данные исследованных и контрольных пациентов

№ пациента	Данные МРТ	Гистологический диагноз
	Исследуемая группа — МРТ с контрастированием гадолинием	
1		 Эпидермоидная киста
2		 Метапластическая менингиома
3		 Фибриллярная астроцитомы
4		 Глиобластома астроцитарного происхождения
5		 Веретенноклеточная глиобластома
Контрольная группа — МРТ без контрастирования		
6		 Фибриллярная астроцитомы
7		 Гигантоклеточная глиобластома

в контрольных образцах гадолиний не был обнаружен.

Полученные данные показывают, что после внутривенной инъекции гадолиния в опухолях головного мозга остаются следовые количества гадолиния в различных концентрациях. Можно предположить, что гадолиний в опухолях присутствует в связанном виде, поскольку он обнаруживается в интервале от 5 до 189 суток после инъекции. Полученные нами данные согласуются с данными литературы [27, 28], согласно которым накопление гадолиния в различных отделах головного мозга остается постоянным в течение длительного периода времени жизни. Этот эффект необходимо учитывать при точных дозиметрических расчетах поглощенной дозы в GdHЗТ.

Природа механизма накопления гадолиния в тканях головного мозга и в опухолях головного мозга (в нашем случае) пока не изучена досконально. В целом, в проведенных ранее исследованиях не обнаруживалось никаких явлений метаболизма гадолиния [28]. Но нельзя полностью исключить вероятность того, что обнаруживаемый гадолиний аккумулируется за счет появления свободного гадолиния при биодegradации хелатных соединений гадолиния. Кроме того, есть вероятность частичной диссоциации хелатного соединения гадолиния *in vivo* и высвобождения свободного гадолиния за счет трансметаллирования [29]. В случае с гадолинием биодegradация или диссоциация предотвращается добавлением дополнительного количества свободного лиганда, поэтому появление большого количества свободного гадолиния в целом исключено. Тем не менее, достаточно незначительной биодegradации или диссоциации препарата, чтобы высвободившийся гадолиний мог быть захвачен тканями опухоли мозга.

В настоящее время не совсем ясна клиническая значимость обнаруженного эффекта накопления гадолиния в опухолях головного мозга при внутривенном введении фармакологических хелатных соединений гадолиния. В 2006 г. была обнаружена и доказана причинно-следственная связь введения гадолиния с развитием нефрогенного системного фиброза у пациентов с ранее существующей почечной дисфункцией [30]. В последующих исследованиях было доказано, что почечные заболевания являются причиной накопления гадолиния в коже у пациентов с нефрогенным системным фиброзом [31]. Эти полученные данные вызвали вопросы о стабильности GBCAs *in vivo* и их склонности к трансметаллированию (обмен металла гадолиния с эндогенным катионом). Однако в течение следующих нескольких лет нефрогенный системный фиброз был фактически искоренен разумным использованием GBCAs у пациентов с нарушенной почеч-

Таблица 2. Ядерно-физические характеристики гадолия

Изотоп	Содержание, %	Реакция	Радионуклид	Сечение активации σ , барн	Резонансный интеграл активации I , барн
Gd-152	0.2031	(n,γ)	Gd-153	735	2020
Gd-158	24.835	(n,γ)	Gd-159	2.2	73
Gd-160	21.863	(n,γ)	Gd-161	0.79	7.2

Таблица 3. Периоды полураспада и энергии гамма-излучения

Радионуклид	Период полураспада	Основные гамма линии, кэВ	Выход, %
Gd-153	240.4 сут	69.7	2.4
		97.4	29.0
		103.2	21.1
Gd-159	18.5 ч	58.0	2.5
		363.5	11.8
Gd-161	3.66 мин	102.3	13.9
		283.5	6.0
		314.9	22.7
		360.9	60.1

ной функцией, что увеличило доверие к безопасности использования ГВСА у пациентов с сохраненной почечной функцией [32–34].

Недавно появилось не прямое доказательство, которое предполагает, что отложение гадолия

может происходить у пациентов с нормальной почечной функцией. Несколько исследований продемонстрировало прогрессивные увеличения в T1-взвешенном МР сигнале в различных структурах центральной нервной системы (ЦНС) после повторного введения гадолия [35, 36].

Таблица 4. Результаты определения концентрации гадолия в образцах глиомных опухолей головного мозга человека методом нейтронно-активационного анализа

Номер пациента	Сырой вес образца опухолевой ткани, мг	Вес сухого образца, мг (% от сырого веса)	Концентрация Gd (в сухом образце), ($\text{нг} \cdot \text{мг}^{-1}$) ppm	Количество Gd в опухоли (в сухом образце), нг	Концентрация Gd в опухоли (в пересчете на сырой вес), ($\text{нг} \cdot \text{мг}^{-1}$) ppm	Время между МРТ и операцией, сут
1	1088	392 (36.03)	0.0259 ± 0.0006	10.1528	0.0093	6
2	971	169 (17.40)	1.37 ± 0.23	231.53	0.2384	6
3	2075	364 (17.54)	0.174 ± 0.035	63.336	0.0305	9
4	348	40 (11.49)	0.366 ± 0.140	14.64	0.0421	13
5	1176	157 (13.35)	0.387 ± 0.070	60.759	0.0517	189
Контроль без гадолия						
6	1864	287 (15.40)	Ниже предела детектирования	—	—	5 суток
7	660	111 (16.82)	Ниже предела детектирования	—	—	13 суток

Поскольку сам свободный гадолиний обладает токсичностью, то в любом случае, констатация самого факта накопления гадолиния в опухолях мозга может в дальнейшем оказаться значимой для интерпретации различных неожиданных клинических эффектов в будущем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что после однократной внутривенной инъекции магневиста в глиомных опухолях головного мозга остаются следовые количества гадолиния в различных концентрациях. Так как для Gd-НЗТ достаточной считается концентрация ^{157}Gd в опухолях < 1000 ppm (200 ppm ^{157}Gd) [38], то можно считать, что такие количества Gd в опухолях после однократного введения магневиста недостаточны для существенного влияния на поглощенную дозу, но значимы для интерпретации различных неожиданных клинических эффектов. Но у пациентов с наследственными опухолевыми синдромами, которые проходят периодический МРТ скрининг с гадолиниевым контрастом (16 МРТ) [39], эти концентрации нужно учитывать при GdНЗТ.

Работа была выполнена в рамках проектов ФА-Атех-2018-168 “Разработка метода индивидуальной оценки радиорезистентности глиомных опухолей головного мозга человека для клинической нейроонкологии” и ОТ-Ф2-24 “Изучение характеристик вторичных частиц возникающих при взаимодействии фотонов с элементами Sm, Gd, Au, Bi” Республики Узбекистан.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Barth R.F., Soloway A.H., Fairchild R.G.* // Cancer Res. 1990. V. 50. P. 1061.
2. *Barth R.F., Vicente M.G.H., Harling O.K. et al.* // Radiat. Oncol. 2012. V. 7. Art. No. 146.
3. *Miyatake S., Kawabata S., Hiramatsu R. et al.* // Proc. ICNCT17. (Missouri, 2016). P. 63.
4. *Takeuchi K., Kawabata S., Hiramatsu R. et al.* // Proc. ICNCT17. (Missouri, 2016). P. 74.
5. *Shiba H., Futamura G., Kawabata Sh. et al.* // Proc. ICNCT17. (Missouri, 2016). P. 73.
6. *Kondo N., Barth R. F., Miyatake S.-I. et al.* // Proc. ICNCT17. (Missouri, 2016). P. 71.
7. *Stepanek J.* // Med. Phys. 2003. V. 30. P. 41.
8. *Kulabdullaev G.A., Abdullaeva G.A., Kim A.A. et al.* // J. Health Sci. 2016. V. 4. P. 35.
9. *De Stasio G., Casalbone P., Pallini R. et al.* // Cancer Res. 2001. V. 61. P. 4272.
10. *De Stasio G., Rajesh D., Casalbone P. et al.* // Neurol. Res. 2005. V. 27. P. 387.
11. *Shikata F., Tokumitsu H., Ichikawa H., Fukumori Y.* // Eur. J. Pharm. Biopharm. 2002. V. 53. P. 57.
12. *Tokumitsu H., Hiratsuka J., Sakurai Y. et al.* // Cancer Lett. 2000. V. 150. P. 177.
13. *Watanabe T., Ichikawa H., Fukumori Y.* // Eur. J. Pharm. Biopharm. 2002. V. 54. P. 119.
14. *Le U.M., Cui Z.* // Int. J. Pharm. 2006. V. 312. P. 105.
15. *Le U.M., Cui Z.* // Int. J. Pharm. 2006. V. 320. P. 96.
16. *Oyewumi M.O., Mumper R.J.* // Int. J. Pharm. 2003. V. 251. P. 85.
17. *Salt C., Lennox A.J., Takagaki M. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2004. V. 53. P. 1871.
18. *Franken N.A.P., Bergs J.W.J., Kok T.T. et al.* // Oncol. Rep. 2006. V. 15. P. 715.
19. *Martin R.F., D’Cunha G., Pardee M., Allen B.J.* // Int. J. Radiat. Biol. 1988. V. 54. P. 205.
20. *Martin R.F., D’Cunha G., Pardee M., Allen B.J.* // Pigment Cell Res. 1989. V. 2. P. 330.
21. *Enger S.A., Giusti V., Fortin M.-A. et al.* // Radiat. Meas. 2013. V. 59. P. 233.
22. *Наврзуов С.Н., Ходжаева Н.Х., Кулабдуллаев Г.А. и др.* // Злокач. опухоли. 2015. № 1. С. 10.
23. *Кулабдуллаев Г.А., Коблик Ю.Н., Абдуллаева Г.А. и др.* // Мед. физ. 2011. № 3(51). С. 31.
24. *Abdullaeva G.A., Djuraeva G.T., Kim A.A. et al.* // Open Phys. 2015. V. 13. P. 183.
25. *Mednis I.V.* Gamma-radiation of radionuclides, used in neutron activation analysis. Reference book. Riga: Zinatne, 1987.
26. <https://nds.iaea.org>.
27. *McDonald R.J., McDonald J.S., Kallmes D.F. et al.* // Radiology. 2015. V. 275. P. 772.
28. *Kanda T., Ishii K., Kawaguchi H. et al.* // Radiology. 2014. V. 270. P. 834.
29. *SPC Magnevist.* Summary of product characteristics. Bayer Limited, 2010.
30. *White G.W., Gibby W.A., Tweedle M.F.* // Invest. Radiol. 2006. V. 41. P. 272.
31. *Grobner T.* // Nephrol. Dial. Transplant. 2006. V. 21. P. 1104.
32. *High W.A., Ayers R.A., Chandler J. et al.* // J. Amer. Acad. Dermatol. 2007. V. 56. P. 21.
33. *Amet S., Launay-Vacher V., Clement O. et al.* // Invest. Radiol. 2014. V. 49. P. 109.
34. *ACR Committee on Drugs and Contrast Media.* ACR manual on contrast media. Reston: ACR, 2013.
35. *Moreau J.F., Droz D., Sabto J. et al.* // Radiology. 1975. V. 115. P. 329.
36. *Errante Y., Cirimele V., Mallio C.A. et al.* // Invest. Radiol. 2014. V. 49. P. 685.
37. *Kanda T., Ishii K., Kawaguchi H. et al.* // Radiology. 2014. V. 270. P. 834.
38. *Shih J.L., Brugger R.M.* // Med. Phys. 1992. V. 19. P. 733.
39. *Vergauwen E., Vanbinst A.-M. et al.* // Cancer Clin. Pract. 2018. V. 16. P. 2.

Study of the accumulation of gadolinium in glioma tumors of the human brain for gadolinium-neutron capture therapy

G. A. Kulabdullaev^{a,*}, A. A. Kim^a, G. A. Abdullaeva^a, G. T. Djurayeva^a, I. I. Sadikov^a, B. Kh. Yarmatov^a,
M. I. Salimov^a, R. T. Kadirbekov^b, N. R. Kadirbekov^b, I. R. Mavlyanov^c

^a *Institute of Nuclear Physics of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan*

^b *Republican Scientific Center of Neurosurgery, Tashkent, Uzbekistan*

^c *Tashkent Medical Academy, Tashkent, Uzbekistan*

*e-mail: kulabdullaev@inp.uz

The accumulation of gadolinium in glioma tumors of the human brain after a single intravenous injection of Magnevist was directly measured. The study was carried out on samples removed during standard surgeries for glioma human brain tumors. In all five studied samples, gadolinium was present at a concentration from 0.0093 to 0.2384 ng · mg⁻¹ (ppm) of tumor tissue.

УДК 512.72:514.84

ФАЗА БЕРРИ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ СЕКТОРЫ

© 2021 г. А. С. Ситдиков¹, *, Н. В. Николаева¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Казанский государственный энергетический университет”, Казань, Россия

*E-mail: airat_vm@rambler.ru

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 27.08.2021 г.

Дана формулировка новой схемы исследования топологической фазы Берри с помощью расслоений над частично упорядоченными множествами в терминах локальных наблюдаемых.

DOI: 10.31857/S0367676521120346

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что если квантовомеханическая система подвержена циклическому адиабатическому возмущению, то при прохождении замкнутой траектории такой системой в параметрическом пространстве, происходит изменение фазы волновой функции. При этом фаза функции состояния системы представляет собой сумму двух фаз, одна из которых появляется благодаря неодносвязности пространства параметров, т.е. благодаря наличию замкнутых контуров, не стягиваемых в точку. Такая фаза, имеющая топологическую или геометрическую природу, была рассмотрена в работе М. Берри [1] и поэтому часто связывается с его именем.

Впервые возникновение топологической фазы Берри в быстровращающихся атомных ядрах исследовалось в работе [2] (см. более подробно в [3]). При этом вращение было рассмотрено на основе энергетических поверхностей $\epsilon_n(\lambda, \omega)$ над двумерной параметрической плоскостью (λ, ω) . Вопреки теореме Вигнера о непересечении одномерных энергетических уровней с одинаковой симметрией, собственные значения гамильтониана $H(\lambda, \omega)$ [4] могут соприкасаться в определенных точках, получивших название диаболических точек. При обходе диаболической точки волновая функция состояния приобретает дополнительную фазу, равную -1 в этом двумерном случае. Появление диаболических точек показывает топологическую природу спектра гамильтониана ХФБ во внутренней вращающейся системе, которая приводит к интересным явлениям и, в частности, к диаболической передаче пары, которая мо-

жет послужить ядерным аналогом эффекта Джоузефсона в металлических сверхпроводниках [5].

Топологические фазы удобно изучать с помощью линейных расслоений [6], где базой служит некоторое многообразие параметров, а стандартным слоем – комплексное одномерное векторное пространство. Сечения расслоения задают соответствующие векторы состояний, фиксируя их фазу, определяемую голономией линейного расслоения.

В данной работе мы в весьма схематической форме изучаем топологические сектора во вращающейся конечной квантовой ферми-системе. При этом топологические сектора порождаются алгеброй наблюдаемых дираковских полей $\psi(f)$, где дираковским спинорам f соответствуют сечения в расслоении. При этом алгебра наблюдаемых выделяется стандартным образом как калибровочно-инвариантная подалгебра алгебры, порожденной всеми $\psi(f)$. Показывается, что каждому топологическому сектору соответствует представление алгебры наблюдаемых в гильбертовых расслоениях и свой коцикл, обеспечивающий изоморфизм слоев. Это позволяет описывать топологические фазы с помощью наблюдаемых величин.

Работа построена следующим образом. Сначала мы приводим основные факты из теории расслоений, которые будут применяться при дальнейшем изложении. В следующей, основной части текста, мы строим расслоения над частично упорядоченными множествами и даем описание топологической фазы с помощью топологической компоненты отображения $\sigma^z: \pi_1(K) \rightarrow U(n)$. В заключении кратко просуммированы основные результаты.

РАССЛОЕНИЯ И ФАЗА БЕРРИ

Теория расслоений стала рабочим арсеналом не только математических физиков, занимающихся калибровочными теориями, но и стала применяться как наглядный математический аппарат в других разделах физики, в том числе и при рассмотрении широкого круга вопросов физики твердого тела [7]. Поскольку в ядерной физике эта теория еще не нашла столь широкого применения, то здесь мы предположим основному тексту изложение центральных моментов теории расслоений, отсылая читателя за более подробной информацией к монографиям [8, 9].

Расслоения

Расслоенное пространство состоит из:

- 1) базы M (некоторое многообразие, в частности пространство–время);
- 2) пространства расслоения E ;
- 3) проекции $\pi: E \rightarrow M$, которая представляет сюръективное отображение;
- 4) стандартного, или, модельного слоя F , причем, $\pi^{-1}(x) = F_x, x \in M$;
- 5) структурной группы G .

Такую структуру, состоящую из перечисленных объектов 1–5, обозначим через (E, π, M, F, G) . С математической точки зрения M, E, F представляют собой топологические пространства. Локально расслоенное пространство устроено очень просто, но глобально оно может иметь сложную структуру. Однако если расслоение имеет простую структуру и в глобальном смысле, то оно называется тривиальным и имеет вид $E = M \times F$. При этом $\pi(x, y) = x \forall x \in M$ и $\forall y \in E$. Например, если в качестве базы выбрать окружность, а в качестве стандартного слоя F – отрезок, то $M \times F$ представляет собой цилиндр. Множество $\pi^{-1}(x) \subset E$, которое является прообразом точки $x \in M$, называется слоем расслоения над точкой x . Слой расслоения изоморфен стандартному слою F . Кроме того, предполагается, что существует покрытие многообразия M (базы) открытыми множествами, т.е. существует семейство открытых множеств (карт) $\{U_i\}_{i \in I}$, где I – множество индексов. При этом для каждого U_i можно определить диффеоморфизм $\varphi_i: \pi^{-1}(U_i) \rightarrow U_i \times F$, удовлетворяющий условию $\pi\varphi_i^{-1}(x, f) = x$, где $x \in U_i, f \in F$. Поэтому имеется изоморфизм многообразий $\pi^{-1}(U) \simeq U \times F$, где U – открытая окрестность произвольной точки. Данный диффеоморфизм отражает факт локальной тривиальности расслоения. Пара (U_i, φ_i) называется локальной тривиализацией расслоения в окрестности точки x ($x \in U_i, i \in I$).

Далее для любых локальных тривиализаций $(U_i, \varphi_i), (U_j, \varphi_j)$ в окрестности точки x можно определить [8, 9] диффеоморфизмы

$$\varphi_j \circ \varphi_i^{-1}: (U_i \cap U_j) \times F \rightarrow (U_i \cap U_j) \times F. \quad (1)$$

Диффеоморфизмы (1) порождают отображения непустых пересечений $(U_i \cap U_j) \equiv U_{ij}$ в группу диффеоморфизмов стандартного слоя F , т.е. $g_{ij}: (U_i \cap U_j) \rightarrow \text{diff}(F)$. Семейство отображений $\{g_{ij}\}_{i, j \in I}$ называется функциями перехода расслоения (E, π, M, F) , которые формируют структурную группу $G = \{g_{ij}\}$, действующую в F (группу автоморфизмов слоя).

Глобальное сечение расслоения E – это непрерывное отображение $s: M \rightarrow E$, удовлетворяющее $\forall x \in M$ условию $\pi(s(x)) = x$. Глобальное сечение не всегда можно определить, поэтому, как правило, определяют локальные сечения над открытыми подмножествами базы. Такие сечения при преобразовании локальных координат преобразовываются согласно правому действию функций перехода: $s_j(x) = s_i(x)g_{ij}(x)$, где $x \in U_i \cap U_j$.

Можно считать, что G действует на F точно и транзитивно (транзитивность означает, что имеется лишь одна орбита), поэтому все элементы слоя эквивалентны (тождественны). Однако в общем в различных точках базы эти множества тождественных элементов “ориентированы” по-разному. Физической причиной этого может быть, например, воздействие некоторого внешнего поля, которое не нарушает топологическую эквивалентность слоев в различных точках. Поэтому для их сравнения в ходе эволюции физической системы по некоторому пути в базе, необходимо ввести понятие связности. отождествление слоев вдоль пути в расслоенном пространстве называется параллельным переносом (или, калибровочной связностью). Поэтому связность определяет изоморфизм между слоями данного расслоения над различными точками пути.

Фаза Берри

В контексте теории расслоений геометрические фазы возникают следующим образом. В качестве базы здесь служит пространство параметров, которое обозначим $\{X\}$. Над каждой точкой базы имеется собственное состояние зависящего от параметра гамильтониана, которое находится путем решения соответствующего нестационарного уравнения Шрёдингера. Собственное состояние при этом определено с точностью до комплексной фазы точкой единичной окружности $\exp(i\varphi(\vec{x}, t)) \equiv \exp(i\varphi)$ и, следовательно, собственное состояние полностью характеризуется с помощью пары $(X, \exp(i\varphi))$. Эти данные позволяют

конструировать линейное расслоение, соответствующее главному расслоению со структурной группой $G = U(1)$ и стандартным слоем $F = U(1)$ (соответствующим множеству всевозможных фаз – точек окружности $\equiv \exp(i\varphi)$, соответствующей определенной точке базы). Поэтому сечение данного расслоения фиксирует определенную фазу собственного состояния. Изменению параметров в базе соответствует определенная кривая в базовом пространстве, которая порождает траекторию эволюции собственного состояния в расслоенном пространстве E . Эта траектория определяется с помощью связности расслоения. В данном случае связность имеет следующий смысл. В квантовой механике топологическая (или геометрическая) фаза, возникающая в результате адиабатического изменения параметров, может быть представлена в форме

$$\gamma_n = i \oint_C \langle n(\lambda) | \nabla_\lambda | n(\lambda) \rangle d\lambda = \oint_C A_n d\lambda,$$

где ∇_λ – оператор дифференцирования по многомерному вещественному параметру λ , $\lambda = \lambda(t)$, t – время, $A_n = A_n(\lambda) = i \langle n(\lambda) | \nabla_\lambda | n(\lambda) \rangle$ играет роль калибровочного потенциала, $|n(\lambda)\rangle$ – собственное состояние [10]. Поскольку группа Ли $U(1)$ является однопараметрической, а генератором \mathfrak{t} ее алгебры Ли является мнимая единица (т.е. $\mathfrak{t} = i$), то для калибровочного потенциала A имеем $A = A_n(\lambda) d\lambda$. Для группы голономии $\exp\left(i \oint_C A\right)$ получаем фазу $\oint_C A = i \oint_C A_n(\lambda) d\lambda = i\gamma$. Эта фаза и есть так называемая фаза Берри.

РАССЛОЕНИЯ НАД ЧАСТИЧНО УПОРЯДОЧЕННЫМИ МНОЖЕСТВАМИ И ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ФАЗА

Для наших целей понятие расслоения более удобно переформулировать над частично упорядоченным множеством. Более подробное изложение этой теории можно найти в оригинальной работе [11], а здесь ограничимся краткими пояснениями. Под частично упорядоченным множеством мы будем понимать непустое множество K с бинарным отношением порядка \leq , которое удовлетворяет соотношениям рефлексивности, транзитивности и антисимметричности. K назовем направленным вверх, если $\forall a, a' \in K \exists o \in K$ такое, что $a, a' \leq o$. K называется линейно связным, если для любых пар $a, a' \in K$ найдутся такие две конечные последовательности a_1, \dots, a_{n+1} и o_1, \dots, o_n элементов K с $a_1 = a$, $a_{n+1} = a'$, которые удовлетворяют соотношениям $a_i, a_{i+1} \leq o_i$, $i = 1, \dots, n$. Заметим,

что направленность вверх влечет линейную связность.

Над частично упорядоченным множеством K можно определить симплициальное множество $\Sigma_*(K)$ сингулярных симплексов $\Sigma_n(K)$ с любым n [17]. Множество всех $\Sigma_n(K)$ сингулярных n -мерных симплексов является образом отображения $f: \Delta_n \rightarrow K$, которое сохраняет порядок. Здесь Δ_n – стандартный n -симплекс, являющийся выпуклым замыканием $(n+1)$ точек с координатами $(1, 0, \dots, 0)$; $(0, 1, \dots, 0)$; ... $(0, 0, \dots, 1)$ в \mathbb{R}^{n+1} . Стандартный n -симплекс можно отождествить с частично упорядоченным множеством, если рассмотреть его как порядковое числительное вместе с непустыми подмножествами, упорядоченными по включению. Например, $\Delta_2 = \{0, 1, 2\}$, а его подмножествами являются элементы $\{0\}$, $\{1\}$, $\{2\}$ (вершины), $\{0, 1\}$, $\{0, 2\}$, $\{1, 2\}$ (ребра) и $\{0, 1, 2\}$ (“треугольник”). Тогда при конкретном отображении f стандартный 2-симплекс перейдет в сингулярный 2-симплекс следующим образом: стандартным 0-симплексам (точкам, или, вершинам) соответствуют сингулярные 0-симплексы – “утолщенные” точки, стандартные 1-симплексы (ребра, или, отрезки) перейдут в сингулярные 1-симплексы – “утолщенный” отрезкам и треугольник $\{0, 1, 2\}$ перейдет в “утолщенный треугольник”. При этом в случае сингулярных симплексов “утолщенность” означает, что имеется некоторая окрестность (множество носителей), что позволяет ввести топологию. Заметим, что $\Sigma_0(K)$ совпадает с самим множеством K . Элементы множества $\Sigma_1(K)$ будем обозначать через b_1, b_2, \dots , а элементы множества $\Sigma_2(K)$ – через c_1, c_2, \dots . Другие нам в дальнейшем не понадобятся. В $\Sigma_*(K)$ можно ввести отображения $\partial_i: \Sigma_n(K) \rightarrow \Sigma_{n-1}(K)$ (операция взятия границы), $\sigma_i: \Sigma_n(K) \rightarrow \Sigma_{n+1}(K)$ (вырождение), $\psi_i: \Sigma_n(K) \rightarrow \Sigma_n(K)$ (перестановочная симметрия), а также понятия пути, фундаментальной группы и пр. Все эти операции и понятия мы будем в дальнейшем вводить по мере необходимости с соответствующими комментариями.

Коцепи и когомологии

Как известно, 0- и 1-коцепями соответственно называются отображения $v: \Sigma_0(K) \rightarrow G$ и $u: \Sigma_1(K) \rightarrow G$, где G – некоторая группа; обозначим совокупности 0- и 1-коцепей соответственно, как $C^0(K, G)$ и $C^1(K, G)$. 1-коцепь называется 1-коциклом z , если выполнено так называемое тождество 1-коцикла

$$z(\partial_0 c) z(\partial_2 c) = z(\partial_1 c), \quad (2)$$

где $c \in \Sigma_2(K)$, а $\partial_1 c \in \Sigma_1(K)$ – сингулярные 1-симплексы, являющиеся границами 2-симплекса c (“треугольник” в качестве своих границ имеет три “отрезка”). Здесь $z(\partial_0 c) z(\partial_2 c) \equiv z(p)$ где p – путь, составленный с помощью композиции $*$ из двух 1-симплексов $p = \partial_0 c * \partial_2 c$ (аналогично составляются и более “длинные” пути, состоящие из большего числа сингулярных 1-симплексов). Если $C^0(K, G) \ni v$ – 0-коцепь, то ее кограница $d: C^0(K, G) \rightarrow C^1(K, G)$ представляет собой 1-коцепь $u \in C^1(K, G): dv(a) \equiv u(b) = v(\partial_0 b)v(\partial_1 b)^{-1}, a \in K$. Заметим, что функции перехода g_{ij} также удовлетворяют соотношению 1-коцикла: $g_{ij}(x)g_{jk}(x) = g_{ik}(x), x \in U_{ijk}$. В дальнейшем при обсуждении топологических секторов нам понадобится понятие зависящих от пути 1-коциклов, связанных с нетривиальной топологией в базе расслоения. Описание этих коциклов требует рассмотрения неабелевых когомологий, которые в отличие от абелевых, еще не до конца изучены. Однако несколько первых (1-, 2-, 3-) неабелевых когомологий для частично упорядоченных множеств описаны в упомянутой работе [11], которые используют для этого формализм n -категорий, где учитываются также и морфизмы между морфизмами. Нам здесь с этой целью понадобится понятие 2-группы (которая обозначается как $2G$ и является частным случаем 2-категории). Опуская более точные определения, суть n -категории можно свести к следующему. Под категорией (см., например, [12]) мы понимаем совокупность объектов определенной природы (линейных пространств, алгебр, групп и пр.) и морфизмов (отображений) между ними, которые удовлетворяют определенным аксиомам. Отображения между разными категориями задаются так называемыми функторами, также удовлетворяющие некоторым аксиомам. Между функторами имеются отображения, которые называются естественными преобразованиями. Наиболее наглядным примером 2-категории может служить категория категорий, где объектами служат категории, морфизмами – функторы между этими категориями. Морфизмы между морфизмами (т.е. морфизмы между функторами) – это естественные преобразования. Поэтому 2-категория – это нечто иное, как совокупность объектов и совокупности двух видов морфизмов. Аналогично в 3-категории имеются совокупности объектов и совокупности уже трех видов морфизмов и т.д. Обычную группу также можно рассматривать как категорию, но всего лишь с одним объектом. В качестве объекта выступает сама группа G , а морфизмы – это элементы этой группы, задающие отображения $g: G \rightarrow G \forall g \in G$. В качестве 2-морфизмов тогда рассматриваются морфизмы (отображения) между элементами группы. Интуитивно это можно понять так:

группа описывает симметрии системы, а морфизмы между морфизмами – симметрии между симметриями (внутренние автоморфизмы группы). 2-группу, состоящую из одного объекта G и двух видов морфизмов, обозначают как $2G$ (в более полном объеме структура 2-группы выяснится чуть ниже при обсуждении 2-коцепи).

Введем теперь понятие 2-коцепи [11] как пару отображений $w_i: \Sigma_i(K) \rightarrow (2G)_i, i = 1, 2$. Эти отображения действуют следующим образом: $w_1(b) = (e, \tau_b), w_2(c) = (v(c), \tau_{\partial_1 c}), b \in \Sigma_1(K), c \in \Sigma_2(K)$. Здесь $v: \Sigma_2(K) \rightarrow G, \tau: \Sigma_1(K) \rightarrow \text{inn}(G), \text{inn}(G)$ – группа внутренних автоморфизмов группы G . Кограница d 1-коцепи u определяет 2-коцепь:

$$(du)_1(b) \equiv (e, ad(u(b))), \tag{3}$$

$$(du)_2(c) \equiv (w_u(c), ad(u(\partial_1 c))), \tag{4}$$

$$b \in \Sigma_1(K), c \in \Sigma_2(K),$$

где $w_u(c) \equiv u(\partial_0 c) u(\partial_2 c) u(\partial_1 c)^{-1}, ad(g)_h = ghg^{-1}$ присоединенное действие, $g, h \in G$. Отсюда ясно, 1-коцепь будет кограницей лишь в том случае, если будет удовлетворять тождеству 1-коцикла (2), поскольку при этом $w_u(c) = z(\partial_0 c) z(\partial_2 c) z(\partial_1 c)^{-1} = e, e$ – единица в $G = 2G_1$ (т.е. начало и конец 2-коцепи отображаются в один и тот же элемент группы).

Среди 1-коцепей есть такие, которые удовлетворяют соотношениям

$$u(\bar{b}) = u(b)^{-1} \forall b \in \Sigma_1(K);$$

$$u(\partial_0 c) u(\partial_2 c) = u(\partial_1 c), c \in \Sigma_2^N(K),$$

где $\Sigma_2^N(K)$ – множество 2-симплексов, образующих нерв в $\Sigma_2(K)$, которые удовлетворяют соотношению $\partial_1 b < \partial_0 b$ и $|b| = \partial_0 b$ ($|b|$ – носитель 1-симплекса b). Такие 1-коцепи образуют связности в главном расслоении. Очевидно, что 1-коциклы удовлетворяют этому условию и являются связностями и к тому же они образуют плоские связности. Однако определение плоской связности требует определения кривизны связности. Кривизна W_u определяется как 2-кограница 1-коцепи u , т.е. $W_u \equiv du$. С помощью (3) и (4) тогда имеем:

$$(W_u)_1(b) = (e, ad(u(b))),$$

$$(W_u)_2(c) = (w_u(c), ad(u(\partial_1 c))),$$

$$b \in \Sigma_1(K), c \in \Sigma_2(K),$$

где $w_u(c) = (\partial_0 c) u(\partial_2 c) u(\partial_1 c)^{-1}$. Связность u называется плоской, если ее кривизна тривиальна, т.е. $W_u \in (2G)_1$. Очевидно, что 1-коциклы, удовлетворяющие этим требованиям, являются плоскими связностями. В дальнейшем мы сосредоточимся на плоских связностях.

Введем понятие группы голономии, поскольку фаза Берри порождается посредством параллельных переносов по петлям (замкнутым путям). Группа голономии является при этом подгруппой группы автоморфизмов слоя. Как уже было упомянуто при обсуждении равенства (2), путь p составляется с помощью композиции n экземпляров 1-симплексов b , т. е. $p = b_n * b_{n-1} * \dots * b_1$, причем $\partial_0 b_{i-1} = \partial_1 b_i, i = 1, 2, \dots, n$. Началом и концом пути являются 0-симплексы $\partial_1 p = \partial_1 b_1 = a_0$ и $\partial_0 p = \partial_0 b_n = a_1$ соответственно. Путь из 0-симплекса a_0 в 0-симплекс a_1 принято обозначать как $p(a_0, a_1)$. Множество путей, начинающиеся в a_0 и заканчивающиеся в a_1 обозначим как $P(a_0, a_1)$. Следовательно, $p(a_0, a_1) \in P(a_0, a_1)$. Обратный путь определяется как $\bar{p} = b_1 * \dots * b_n$, где обратный 1-симплекс \bar{b} определяется как $\partial_0 \bar{b} = \partial_1 b, \partial_1 \bar{b} = \partial_0 b, |\bar{b}| = |b|$. Из сказанного следует, что комбинировать (“умножать”) можно лишь такие пути, где конец пути совпадает с началом последующего пути. Поэтому с математической точки зрения пути образуют группоид [13].

Рассмотрим теперь замкнутый путь (петлю) $p(a, a)$ и ее частный случай – тривиальную петлю $p(a, a) \equiv \iota_a$. Тривиальную петлю ι_a можно определить как вырожденный 1-симплекс $\partial_0 b = a = \partial_1 b, a = |b|$ и интуитивно представить себе так: из точки a идем по определенному пути до некоторой промежуточной точки, а затем ровно по этому же пути возвращаемся назад. В итоге получается, что никакого “движения” не было, мы остались на месте; отсюда и название – вырожденная петля. Ясно, что если K односвязно (т.е. не имеет топологических дефектов), то “настоящая петля” $p(a, a)$ и тривиальная петля ι_a гомотопны между собой. Поэтому первую гомотопическую группу (фундаментальную группу) частично упорядоченного множества K можно определить, как фактор по отношению эквивалентности \sim : $\pi_1(K; a) = \{p: a \rightarrow a\} / \sim$ [13]. Тогда, согласно [11], назовем группой голономии $\mathbf{hol}_u(a)$ 1-коцепи над петлями, т. е.

$$\mathbf{hol}_u(a) = \{u(p) \in G \mid p: a \rightarrow a\}, \tag{5}$$

где u – 1-коцепь, являющаяся связностью. Аналогично определяется суженная группа голономии $\mathbf{hol}_u^0(a)$ над ι_a :

$$\mathbf{hol}_u^0(a) = \{u(p) \in G \mid p: a \rightarrow a; p \sim \iota_a\}. \tag{6}$$

Также заметим, что $\mathbf{hol}_u(a) = \{u(p) \in G \mid p: a \rightarrow a\}$ является подгруппой группы G , а $\mathbf{hol}_u^0(a) = \{u(p) \in G \mid p: a \rightarrow a\}$ – нормальная подгруппа группы $\mathbf{hol}_u(a) = \{u(p) \in G \mid p: a \rightarrow a\}$.

Зависящие от пути коциклы и топологические секторы

Рассмотрим свободное поле Дирака $\psi: S_c(DM) \rightarrow B(H)$, удовлетворяющее уравнению Дирака $\{iD - m\}\psi = 0$, где $S_c(DM)$ – пространство сечений (элементами которого являются спиноры f) с компактным носителем, DM – расслоение Дирака [14], $D: S_c(DM) \rightarrow S_c(DM)$ – оператор Дирака и $B(H)$ – алгебра операторов в гильбертовом пространстве¹. Эти поля $\forall f, f' \in S_c(DM)$ удовлетворяют соотношениям антикоммутиации:

$$\{\psi(f)^*, \psi(f')\} = \langle f, f' \rangle I, \\ \{\psi(f), \psi(f')^*\} = \{\psi(f)^*, \psi(f')\}^* = 0.$$

Определим локальную алгебру полей ψ стандартным образом как алгебру фон Неймана $F_o = \{\psi(f), \psi(f') \mid f, f' \in S_c(DM)\}$, где двойной штрих означает взятие повторного коммутанта (дважды коммутант). Пусть $G = U(1)$ есть калибровочная группа. Действие этой группы $\varsigma = \exp(i\chi) \in U(1)$ в алгебре F_o приводит к расщеплению на спектральные подпространства (которые являются зарядовыми суперотборными секторами [15], индексированными целыми числами $k \in Z$):

$$\alpha_\varsigma(F) = \varsigma^k F, \tag{7}$$

где $\alpha: \varsigma \rightarrow \alpha_\varsigma$ – автоморфизмы полевой алгебры.

В случае, когда база представляет собой частично упорядоченное направленное множество, алгебру локальных наблюдаемых \mathfrak{R}_o ($o \in M^4$) можно определить, как калибровочно-инвариантную подалгебру локальной полевой алгебры, т.е. $\mathfrak{R}_o = \{F \in F_o \cap G\} \subseteq B(H_o)$ (где H_o – вакуумное гильбертово пространство). Алгебры \mathfrak{R}_o порождают так называемую сеть алгебры локальных наблюдаемых $(\mathfrak{R}, \iota)_{M^4}, \mathfrak{R}: o \rightarrow \mathfrak{R}_o$ и $\iota_{o'o}: \mathfrak{R}_o \rightarrow \mathfrak{R}_{o'}$, $o \subseteq o'^2$. В [16] показано, что неприводимые локализованные представления π^o определяют суперотборные сектора алгебры наблюдаемых. Более того, такие представления локально унитарно эквивалентны вакуумному представлению π_0 и суперотборные секторы могут быть проанализированы в гильбертовом пространстве вакуумного представления: таким представлениям соответствуют локализованные эндоморфизмы алгебры наблюдаемых. Далее, в [17] было показано, что

¹ В работах без использования теории расслоений, поле Дирака обычно определяют как спинорную операторнозначную обобщенную функцию $\psi(f) = \{\psi^\nu(f_\nu)\}_{\nu=1}^4$ над пространством быстроубывающих функций (Шварца).

² Мы аппроксимируем M^4 частично упорядоченным множеством K .

теория суперотборных секторов эквивалентным образом может быть описана посредством локализованных 1-коциклов: любой 1-коцикл с точностью до эквивалентности определяет локализованный эндоморфизм ρ_o -алгебры \mathfrak{K} . Преимущество этого подхода проявляется при рассмотрении многообразий с нетривиальной топологией: в многосвязных пространствах соответствие между локализованными представлениями алгебры и локализованными эндоморфизмами нарушается, тогда как соответствие между локализованными представлениями алгебры и коциклами сохраняется. Поэтому рассмотрим локальные секторы вида $\pi^o: \mathfrak{K}_o \rightarrow V(H_0)$ с тем требованием, чтобы они были унитарно эквивалентны посредством семейства 1-коциклов $\{z_{oo'} \in U(\mathfrak{K}_{o'})\}_{o \subseteq o'}$, представляющих собой группу унитарных операторов в \mathfrak{K}_o . Секторы можно определить тогда с помощью пар (z, π) , где z удовлетворяют тождеству 1-коцикла (2). Любой 1-коцикл определяет семейство эквивалентных $*$ -эндоморфизмов $\rho = \{\rho_o \in \text{end}(\mathfrak{K})\}$ как $\rho_{o'} = \text{ad } z(p(o', o)) \circ \rho_o, o \subseteq o'$.

Если z представляют собой 1-кограницу, то такое представление называется топологически тривиальным. В случае односвязных K (т.е. в случаях с тривиальной топологией) представления оказываются тривиальными и при этом z не зависят от пути. В работе [16] показывается, что 1-коциклы определяют унитарные представления фундаментальной группы частично-упорядоченного множества. Если имеем представление $\varrho: \pi_1(K) \rightarrow U(1)$, то оказывается, что представление (z, π) в общем топологически нетривиальное, причем морфизм $\varrho: \pi_1(K) \rightarrow U(1)$ определяет 1-форму A из касательного расслоения, т.е. $\varrho(p(a, a)) = \exp\left(\oint_{p(a,a)} A\right) \in U(1)$, где $[p(a, a)] \in \pi_1(K)$. При этом A может быть истолкована как плоская связность (плоский калибровочный потенциал)³. Согласно теореме Стокса, условие $\oint_{p(a,a)} A \neq 0$ может указать на возникновение вихревых потоков благодаря вращению конечной квантовой ферми-системы. Неабелевы топологические представления возникают в случае представления группы $\pi_1(K)$ в группу $U(n)$, которое называется монодромией. При этом в $\varrho^z: \pi_1(K) \rightarrow U(n)$ инвариант n называется топологической размерностью (z, π) , а z – топологической компонентой [16] и в данном контексте имеет смысл фазы Берри, приобретаемой

функцией состояния нуклона. Поэтому топологическая компонента является голономией плоской связности z . Топологическая размерность является в общем новым инвариантом сектора и ограничена его статистической размерностью. Однако таких специфических вопросов мы здесь касаться не будем. Отсюда видно, что если $\varrho^z: \pi_1(K) \rightarrow U(n)$ является тривиальным, то получим обычные зарядовые сектора. Случай, когда z представляет собой 1-кограницу, приводит к такому тривиальному представлению, поскольку 0-коцепь v здесь является 0-коциклом, удовлетворяющим условию $v(\partial_0 b) = v(\partial_1 b)$ и, следовательно, $dv(b) = v(\partial_0 b) v(\partial_1 b)^{-1} = e$, где e – тождественный элемент группы. В случае нетривиального представления $\pi_1(K)$ имеем топологические секторы, соответствующие представлениям \mathfrak{K} в плоском гильбертовом расслоении со слоем H_0 . В этом случае 1-коциклы оказываются зависящими от пути и приводят к топологическим секторам. Топологические заряды являются наблюдаемыми в том смысле, что они определены операторами $z(p)$, где p представляет собой путь или петлю. Они могут быть зарегистрированы как амплитуды перехода из одного состояния в другое благодаря взаимодействию квантового поля с плоским внешним калибровочным потенциалом A , что приводит к появлению фазового фактора $\exp\left(\oint_{p(a,a)} A\right)$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обычные суперотборные сектора сети алгебры наблюдаемых над направленными частично упорядоченными множествами (например, множество двойных конусов в M^4), соответствуют зарядам абелевым (электрический, барионный и т.п.), или неабелевым (изотопический, цветовой). Эти сектора эквивалентны множеству неприводимых представлений калибровочной группы [15, 17]. Если же многообразие имеет нетривиальную фундаментальную группу (что имеет место в ненаправленных частично упорядоченных множествах), то имеем еще один класс секторов – топологические секторы. Такие секторы возникают благодаря взаимодействию свободного поля Дирака нуклонов с внешним потенциалом, где соответствующая топологическая компонента $\sigma^z: \pi_1(K) \rightarrow U(n)$ интерпретируется как топологическая фаза. Вследствие этого сеть алгебры наблюдаемых содержит информацию о взаимодействии с внешним потенциалом: сектор $(\sigma^z, \pi_1(K))$ соответствует взаимодействию нуклона с потенциалом A , определяемому с помощью σ .

³ С физической точки зрения связности описывают взаимодействия между полями материи (фермионами), представляющих сечения; в этом смысле A представляет собой векторный потенциал.

За рамками данной работы осталось рассмотрение неабелевых фаз, также представляющих большой интерес. В этом случае гомоморфизм $\sigma: \pi_1(K) \rightarrow U(n)$ принимает свои значения в неабелевой группе $U(n)$ и алгебра F_0 содержит d -мерные гильбертовы подпространства, образованные изометрическими операторами $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_d$. Наличие “классических” (нетопологических) неабелевых суперотборных секторов по изоспиновым квантовым числам, соответствующих представлениям неабелевой калибровочной группы (т.е. в смысле определения, данном в [15]), было рассмотрено нами в [18].

Отметим, что одной из первых работ, где исследовалось проявление топологического эффекта в квантовой механике благодаря нетривиальности топологии конфигурационного пространства, является работа [19]. В [20] было исследовано возникновение топологического эффекта, связанного с влиянием на заряженную частицу электромагнитного поля в областях, где напряженность электрического поля и индукция магнитного поля равны нулю, а векторный потенциал электромагнитного поля отличен от нуля. Этот эффект, получивший название эффекта Ааронова–Бома, по сути является обобщенной формой эффекта, предсказанного в [19] и иногда называется эффектом Эренберга–Сидая–Ааронова–Бома. Интерпретация этого эффекта была дана также в работе [21], а в наиболее полной форме он был изучен в [1].

Ситдиков А.С. выражает благодарность проф. Назмитдинову Р.Г. и проф. Бобошину И.Н. за стимулирующие обсуждения некоторых вопросов этой работы на LXIX международной конференции “Ядро-2019”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Berry M.V.* // Proc. Royal. Soc. Lond. A. 1984. V. 392. P. 45.
2. *Nikam R.S., Ring P.* // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 980.
3. *Sun Y., Ring P., Nikam R.S.* // Z. Phys. A. 1991. V. 339. P. 51.
4. *Bengtsson R., Frauendorf S.* // Nucl. Phys. A. 1979. V. 327. P. 139.
5. *Satula W., Wyss R.A.* // Rep. Prog. Phys. 2005. V. 68. P. 174.
6. *Simon B.* // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. P. 2167.
7. *Рожков С.С.* // УФН. 1986. Т. 149. С. 259.
8. *Дубровин Б.А., Новиков С.П., Фоменко А.Т.* Современная геометрия. М.: Наука, 1986. 704 с.
9. *Новиков С.П., Тайманов И.А.* Современные геометрические структуры и поля. М.: МЦНМО, 2005. 584 с.
10. *Штокман Х.Ю.* Квантовый хаос. М.: Физматлит, 2004. 374 с.
11. *Roberts J.E., Ruzzi G.* // Theory Appl. Categories. 2006. V. 16. P. 855.
12. *Маклейн С.* Категории для работающего математика. М.: Физматлит, 2004. 351 с.
13. *Григорян С.А., Липачева Е.В., Ситдиков А.С.* // Алгебра и анализ. 2018. Т. 30. № 6. С. 1.
14. *Lawson H.B., Michelsohn M.L.* Spin geometry. Princeton Univ. Press, 1989.
15. *Doplicher S., Roberts J.E.* // Comm. Math. Phys. 1990. V. 131. P. 51.
16. *Brunetti R., Ruzzi G.* // Comm. Math. Phys. 2009. V. 131. P. 523.
17. *Roberts J.E.* // In: Noncommutative geometry: lectures given at the C.I.M.E. Springer-Verlag, 2000. P. 263.
18. *Кириллов М.И., Никитин А.С., Ситдиков А.С.* // Изв. РАН. 2018. Т. 82. № 10. С. 1403; *Kirillov M.I., Nikitin A.S., Sitdikov A.S.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 10. P. 1274.
19. *Ehrenberg W., Siday R.E.* // Proc. Phys. Soc. (London). 1949. B. V. 62. P. 8.
20. *Aharonov Y., Bohm D.* // Phys. Rev. 1959. V. 115. P. 485.
21. *Pancharatnam S.* // Proc. Indian Acad. Sci. 1956. V. 44. P. 247.

Berry phase and topological sectors

A. S. Sitdikov^{a,*}, N. V. Nikolaeva^a

^a Kazan State Power Engineering University, Kazan, 420066 Russia

*e-mail: airat_vm@rambler.ru

A new scheme for studying the topological Berry phase with the help of bundles over partially ordered sets is formulated in terms of local observables.

УДК 621.365.5

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛООВОГО СОСТОЯНИЯ ДЕТАЛЕЙ С КЕРАМИЧЕСКИМИ ПОКРЫТИЯМИ В ВЫСОКОЧАСТОТНОМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ

© 2021 г. А. Б. Кувалдин¹, А. Р. Лепешкин^{1,2,*}, О. И. Ильинская², М. А. Федин¹, А. О. Кулешов¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский университет “Московский энергетический институт”, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)”, Москва, Россия

*E-mail: lepeshkin.ar@gmail.com

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 27.08.2021 г.

Приведены результаты исследований и моделирования нестационарного теплового состояния деталей с керамическими покрытиями в высокочастотном электромагнитном поле. Разработанную методику можно использовать для нагрева и моделирования нестационарного теплового состояния лопаток турбин с керамическими теплозащитными покрытиями и других охлаждаемых деталей газотурбинных двигателей.

DOI: 10.31857/S0367676521120218

ВВЕДЕНИЕ

В перспективных авиационных двигателях и энергетических установках предусматривается применение керамических теплозащитных покрытий (ТЗП) для улучшения работы лопаток турбин авиационных газотурбинных двигателей [ГТД] и газотурбинных энергетических установок [ГТУ]. Повышение температуры газа перед турбиной позволяет улучшить характеристики ГТД [1–4].

Для определения долговечности лопаток турбин с ТЗП проводятся их испытания на газодинамических стендах [4, 5] и на установках с использованием высокочастотного индукционного нагрева [6–13]. С точки зрения снижения стоимости испытаний и повышения точности моделирования теплового состояния деталей целесообразно проводить циклические испытания охлаждаемых деталей и лопаток турбин с ТЗП на установках индукционного нагрева.

В работах [8–10] получены результаты исследований стационарных распределений температуры по толщине стенки детали с ТЗП при высокочастотном индукционном нагреве.

Задачи моделирования нестационарного теплового состояния охлаждаемых лопаток ГТД и других деталей с керамическими теплозащитными

покрытиями в высокочастотном электромагнитном поле при испытаниях являются актуальными.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Разработка методики моделирования и исследование нестационарного теплового состояния деталей и лопаток турбин с керамическими покрытиями в высокочастотном электромагнитном поле при испытаниях являются актуальными задачами. Их новизна состоит в моделировании и исследовании нестационарного теплового состояния детали с ТЗП и нестационарного перепада температуры по толщине керамического покрытия на разных частотах тока. Моделирование теплового состояния деталей и лопаток турбин с керамическими ТЗП в высокочастотном электромагнитном поле при циклических испытаниях проводили на двух установках, которые работают на частотах тока 0.4 и 2 МГц.

На рис. 1 показаны устройство индуктора и охлаждаемая лопатка турбины с ТЗП при циклических испытаниях. На данном рисунке можно увидеть свечение от нагретой лопатки турбины авиационного ГТД на максимальном режиме. Нестационарное тепловое состояние лопатки турбины с



Рис. 1. Лопатка турбины и устройство индуктора при циклических испытаниях.

керамическим ТЗП обеспечивалось необходимыми режимами высокочастотного индукционного нагрева, режимами охлаждения с использованием внутреннего воздуха, подаваемого во внутренние каналы лопатки и внешнего воздуха, подаваемого на поверхность лопатки в конце испытательного термоцикла. Указанные параметры высокочастотного нагрева и охлаждения определялись перед испытаниями на основе расчетного моделирования нестационарного теплового состояния лопатки турбины с ТЗП с использованием метода

конечных элементов. Регистрация температур на поверхности лопатки осуществлялась с помощью термопар и термографа Flir.

При нормальной температуре керамические ТЗП имеют свойства диэлектрических материалов. При повышении температуры в керамических ТЗП появляются полупроводниковые свойства, что приводит к повышению электрических потерь и электропроводности (к появлению дополнительного теплового потока) в керамических покрытиях. Этот важный фактор необходимо учитывать при моделировании теплового состояния лопаток турбин с керамическими ТЗП.

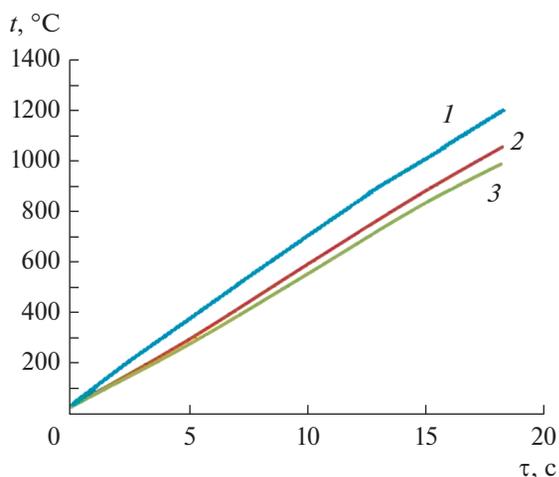


Рис. 2. Кривые нестационарного теплового состояния охлаждаемой детали с керамическим покрытием (на частоте тока 2 МГц): 1 – температура поверхности покрытия, 2 – температура наружной поверхности детали, 3 – температура внутренней поверхности детали.

В расчетном моделировании нестационарного теплового состояния охлаждаемой детали учитывались свойства жаропрочного никелевого сплава и керамического материала покрытия из диоксида циркония, различные граничные условия по температуре и коэффициентам теплоотдачи наружного и внутреннего воздуха, тепловые потоки на поверхности детали и по глубине поверхностного слоя детали с учетом частоты тока, а также дополнительный тепловой поток в керамическом покрытии из-за указанных выше диэлектрических потерь и некоторого повышения электропроводности. По результатам расчетного моделирования получены кривые нестационарного теплового состояния до температуры 1200°C и изменения перепада температур охлаждаемой детали с керамическим теплозащитным покрытием толщиной 0,22 мм в высокочастотном электромагнитном поле на частотах тока 2 МГц (рис. 2) и 0,4 МГц (рис. 3), а также с покрытием толщиной 0,1 мм на

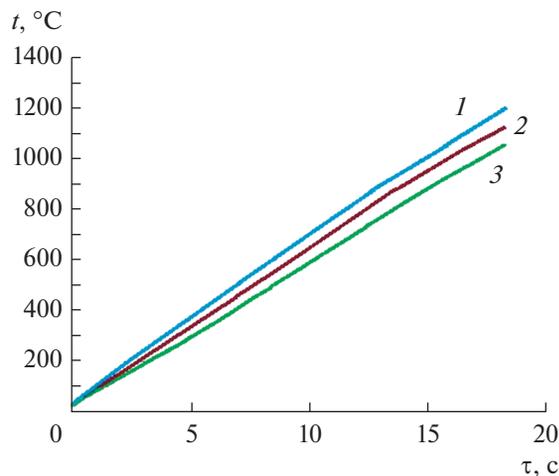


Рис. 3. Кривые нестационарного теплового состояния охлаждаемой детали с керамическим покрытием (на частоте тока 0.4 МГц): 1 – температура поверхности покрытия, 2 – температура наружной поверхности детали, 3 – температура внутренней поверхности детали.

частоте 2 МГц. Анализ полученных результатов показывает, что в конце нестационарного нагрева детали с толщиной покрытия 0.22 мм перепады температур составляют 70°C (на частоте 0.4 МГц) и 140°C (на частоте 2 МГц); для детали с толщиной покрытия 0.1 мм соответственно 75°C (на частоте 2 МГц), что хорошо согласуется с экспериментальными данными по измерениям температур с помощью термопар и термографа. Таким образом, расчетные и экспериментальные данные и результаты моделирования нестационарного теплового состояния охлаждаемой детали показывают, что с помощью высокочастотного индукционного нагрева можно проводить циклические испытания охлаждаемых лопаток турбин авиационных ГТД. При этом условия нестационарного теплового состояния деталей и лопаток турбин и перепады температуры по керамическому ТЗП соответствуют эксплуатационным условиям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены результаты исследований моделирования нестационарного теплового состояния охлаждаемых деталей с керамическими теплозащитными покрытиями в высокочастотном электромагнитном поле. Анализ полученных расчетных и экспериментальных результатов показал, что нестационарное тепловое состояние охлаждаемых деталей и лопаток турбин и перепады температуры по толщине керамического ТЗП соответствуют эксплуатационным условиям. Разра-

ботанная методика позволила повысить темпы нагрева и эффективность ускоренных термоциклических испытаний (с сокращением их сроков) лопаток ГТД с керамическими ТЗП в высокочастотном электромагнитном поле. Разработанную методику можно использовать для высокочастотного нагрева и моделирования нестационарного теплового состояния лопаток турбин с керамическими теплозащитными покрытиями и других охлаждаемых деталей ГТД и ГТУ при испытаниях и исследованиях в различных отраслях машиностроения, в том числе при изучении тепловых деформаций деталей и в технологических процессах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балдаев Л.Х., Балдаев С.Л., Мазилин И.В. и др. // Надежн. и безопасн. энергет. 2016. № 2(33). С. 70.
2. Кашин Д.С., Стехов П.А. // Труды ВИАМ. 2018. № 2(62). С. 84.
3. Li B., Fan X., Li D et al. // Math. Probl. Engin. 2017. V. 2017. Art. No. 147830.
4. Lepeshkin A.R., Nazarov V.V., Ilinskaya O.I. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 899. Art. No. 072002.
5. Grinkrug M.S., Balli M.K., Tkacheva J.I. et al. // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Engin. 2020. V. 734(2). Art. No. 012022.
6. Кувалдин А.Б., Лепешкин А.Р. Скоростные режимы индукционного нагрева и термонапряжения в изделиях. М.: Инфра-М, 2019. 282 с.
7. Лепешкин А.Р., Кувалдин А.Б., Лепешкин С.А. и др. Способ нагрева диэлектрического или полупроводникового материала. Патент РФ № 2416869, кл. H05B 6/64. 2005.
8. Лепешкин А.Р., Хамидуллин А.Ш., Ильинская О.И. и др. // Насосы. Турбины. Системы. 2019. № 1(30). С. 48.
9. Лепешкин А.Р., Ильинская О.И. и др. // XLIII Акад. чтения по космонавтике. Сборник тезисов. Т. 2. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2019. С. 88.
10. Лепешкин А.Р., Бычков Н.Г., Першин А.В. // Теплофиз. высок. темп. 2010. Т. 48. № 5. С. 734.
11. Кувалдин А.Б., Федин М.А., Поляков О.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 2. С. 161; Kuvaldin A.B., Fedin M.A., Polyakov O.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 2. P. 122.
12. Lepeshkin A., Remchukov S., Yaroslavtsev N. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 1925. Art. No. 012086.
13. Lepeshkin A., Kuvaldin A., Lepeshkin C. et al. // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Engin. 2020. V. 950. Art. No. 012022.

Simulation of thermal state of parts with ceramic coatings in a high frequency electromagnetic field

A. B. Kuvaldin^a, A. R. Lepeshkin^{a, b, *}, O. I. Plyinskaya^b, M. A. Fedin^a, A. O. Kuleshov^a

^a *National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Moscow, 111250 Russia*

^b *Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, 125993 Russia*

**e-mail: lepehkin.ar@gmail.com*

The results of investigations and modeling the non-stationary thermal state of parts with ceramic coatings in a high-frequency electromagnetic field are presented. The developed technique can be used for heating and modeling the non-stationary thermal state of turbine blades with ceramic heat-shielding coatings and other cooled gas turbine engine parts.